

# Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I.

Nr. 24.

17. Juni.

## Apparate.

William Robert Bousfield, *Eine neue Pyknometerform*. Der App. besteht aus zwei weiteren zylindrischen Gefäßen, welche nahe dem Boden durch ein kurzes Rohr miteinander verbunden sind; oben laufen diese Gefäße konisch in enge Hälse aus, an welche sich kleine Becher anschließen, die durch eingeschlifene Glasstopfen verschlossen sind. Zur Füllung des Pyknometers ersetzt man die Glasstopfen durch Stopfen, welche Glasröhren tragen, und saugt auf der einen Seite an, bis die Fl. beide Becher zum Teil erfüllt; nach Einstellung der gewünschten Temperatur werden die Becher sorgfältig gereinigt und die Glasstopfen wieder aufgesetzt. Der Inhalt des Pyknometers beträgt ca. 250–350 ccm. Zwischen den beiden kommunizierenden Gefäßen ist eine Glasschlinge angebracht, an welcher der App. aufgehängt werden kann. Die erhaltenen Resultate weichen in der fünften Dezimale höchstens um  $\pm 1$  ab. Im Original ist der App. abgebildet. (Proceedings Chem. Soc. 24. 69. 30/3.; Journ. Chem. Soc. London 93. 679–81. April.) FRANZ.

H. Rebenstorff, *Eine Vorrichtung zum Nachweis geringer Mengen Feuchtigkeit (Gelatinehygroskop mit Trockenrohr)*. Mit einem dem früher (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 243; C. 1907. II. 1201) beschriebenen ähnlichen, mit Schliffen statt der Korke versehenen Hygroskop kann man noch 0,04 mg Feuchtigkeit mit Sicherheit erkennen. Vf. glaubt, daß man leicht Prüfungsverfahren ausarbeiten kann, die schnell den Trocknungszustand von Sprengstoffen, sowie der Rohmaterialien bestimmen lassen. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 3. 61–62. 15/2. Dresden. K. S. Kadettenkorps.) BUSCH.

Wilhelm Thörner, *Apparat zur Bestimmung des Ausdehnungsvermögens von Ölen und anderen über 100° siedenden Flüssigkeiten*. Zu derartigen Bestst., die zur Identifizierung von flüssigen Prodd. nicht selten von Wichtigkeit werden können, wendet Vf. folgende Methode an: Der von C. GERHARDT, MARQUARTS Lager chemischer Utensilien in Bonn hergestellte App. besteht aus einer langhalsigen, oben schwach trichterförmig erweiterten, aus Jenaer Glas hergestellten Flasche, deren enger, 10 mm im Lichten weite Hals ca. 12 ccm faßt und mit einer Einteilung in  $\frac{1}{10}$  ccm versehen ist; die ganze Flasche faßt bis zur oberen Marke 0 genau 100 ccm dest. W. bei einer Temperatur von 100° und hat eine Gesamthöhe von ca. 280 mm. Zur Anstellung eines Vers. wird die Flasche bis zu den Teilstrichen 8 oder 9 ccm mit der zu prüfenden Fl. gefüllt und mit Hilfe eines Korkstopfens in eine 350 mm hohe, als Dampfapp. dienende Kochflasche aus Zinkblech oder dergleichen, die oben direkt unter dem Korkstopfen mit einem nach unten gerichteten Dampfstromrohr versehen und so weit mit dest. W. gefüllt ist, daß die innere Glasflasche von demselben noch nicht erreicht wird, so gehängt, daß sich der Nullpunkt der Glasflasche noch eben oberhalb des Korkstopfens befindet. Dann wird das W. erhitzt; nachdem ca. 10 Minuten lang der Dampf aus

dem Ausströmungsrohr entwichen ist, läßt man in den trichterförmigen Hals der Glasfläche noch so viel von der zu untersuchenden Fl. einfließen, bis eben der Nullpunkt erreicht wird. Hat man mit Hilfe der Pipette die Fl. genau auf den Nullpunkt eingestellt, u. tritt keine Niveauveränderung mehr an, so läßt man abkühlen, taucht die Meßflasche ca. bis zum Nullpunkt in ein mit Eis gefülltes Gefäß, ermittelt an der Einteilung des Flaschenhalses den Stand der Fl. bei 0° und stellt so die Größe der Zusammenziehung von 100 ccm der bei 100° abgemessenen Fl. zwischen 100 und 0° in ccm fest, die natürlich auch der Ausdehnung derselben entspricht. Bei den über 100° sd., bei 0° noch nicht erstarrenden Fl. gibt die Methode gut übereinstimmende Resultate; bei den bei gewöhnlicher Temperatur festen Prodd. operiert man in der Weise, daß man die Meßflasche mit dem auf 0° abgekühlten Fett so oft wieder durch kurzes Eintauchen in W. von 50—60° erwärmt und dann wieder in das Eiswasser zurückbringt, bis eine Volumenänderung nicht mehr zu beobachten ist; doch sind auch die so erhaltenen Resultate vielleicht noch nicht als absolut genau zu bezeichnen. — Dividiert man die so gefundenen Ausdehnungswerte durch den des W. = 4,25 ccm, so erhält man sie, bezogen auf W. = 1. Auch die DD. der Fl., bezogen auf W. von 100°, lassen sich bei dieser Methode durch eine einfache Wägung genau bestimmen.

In nachstehender Tabelle sind die Werte von verschiedenen Ölen, Fetten etc. zusammengestellt; 100 ccm der bei 100° abgemessenen Produkte ergaben folgende Werte:

	Aus- dehnung zwischen 0 u. 100° in ccm	D., be- zogen auf W. = 1		Aus- dehnung zwischen 0 u. 100° in ccm	D., be- zogen auf W. = 1
Wasser . . . . .	4,25	1,000	Cocosöl . . . . .	10,65	0,9086
Ricinusöl . . . . .	6,90	0,9480	Kakaofett . . . . .	12,50	0,8947
Olivenöl . . . . .	7,10	0,9025	Glycerin . . . . .	5,00	1,2343
Rüböl . . . . .	7,10	0,8988	Buttersäure . . . . .	7,30	1,2016
Mohnöl . . . . .	7,20	0,9085	Paraffinöl . . . . .	7,20	0,8548
Leinöl . . . . .	7,20	0,9162	Carbolsäure . . . . .	8,60	1,0532
Erdnußöl . . . . .	7,30	0,9029	Petroleum . . . . .	9,00	0,7766
Mandelöl . . . . .	7,30	0,9016	Terpentin . . . . .	9,20	0,8336
Sesamöl . . . . .	7,30	0,9070	Amylalkohol . . . . .	9,50	0,7830
Baumwollsaatöl . . . . .	7,34	0,9067	Xylol . . . . .	9,90	0,8296
Margarine . . . . .	8,50	0,9019	Eisessig . . . . .	10,00	1,0225
Rindertalg . . . . .	9,80	0,8967	Schwefelsäure, konz.	5,25	2,4101
Palmöl . . . . .	9,20	0,8950	Salzsäure . . . . .	4,60	1,9635
Butterfett . . . . .	9,25	0,9079	Salpetersäure (1,35)	10,20	1,8994
Hammeltalg . . . . .	9,90	0,9878	Phosphorsäure . . . . .	4,65	1,7306
Schweineschmalz . . . . .	9,70	0,9016	Zuckerlsg. 20%ig.	4,40	
Palmkernöl . . . . .	10,20	0,9068	Zuckerlsg. 50%ig.	4,60	

Die Verss. waren in erster Linie angestellt, um ein Unterscheidungsmerkmal zwischen dem Butterfett und den zur Fälschung verwendeten Pflanzenfetten aufzufinden; da aber die Werte von Palmkernöl und Cocosöl, wie auch von Schweineschmalz, Rinder- und Hammeltalg dem der Butter so nahe liegen, läßt sich auf diese Weise ein Zusatz genannter Fette zur Butter nicht nachweisen. — Andererseits kann man das Mischungsverhältnis von zwei Fl., deren Ausdehnungswerte weit auseinander liegen, wie z. B. Wasser u. Essigsäure, gut durch diese Methoden bestimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt, u. so z. B. den Essigsäuregehalt eines Tafelssigs feststellen:

Teile Wasser	Teile Essigsäure	Ausdehnungs- wert in ccm	Teile Wasser	Teile Essigsäure	Ausdehnungs- wert in ccm
97,5	2,5	4,40	60,0	40,0	7,45
95,0	5,0	4,65	50,0	50,0	8,05
92,5	7,5	4,95	40,0	60,0	8,60
90,0	10,0	5,25	30,0	70,0	9,05
80,0	20,0	6,10	20,0	80,0	9,45
70,0	30,0	6,80	10,0	90,0	9,75

In der gleichen Weise wird sich auch der Säuregehalt einer verd.  $\text{HNO}_3$  bestimmen lassen, wengleich man natürlich diese Säurebest. leichter durch einfache Titrierung ausführt. Bei Gemischen anderer Stoffe wird sich aber die Methode mit mehr Vorteil verwenden lassen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 165—68. 1/4. Osnabrück. Städt. Untersuchungsamt.) BUSCH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Wilder D. Bancroft**, *Das Problem der chemischen Affinität*. Die Theorien und Arbeiten von BERZELIUS, FARADAY, HELMHOLTZ, NERNST u. ABEGG über den Zusammenhang zwischen chemischer Affinität und elektrochemischem Verhalten werden sehr ausführlich besprochen. Ein weiterer Fortschritt auf diesem Gebiete erscheint dem Vf. unmöglich, bevor nicht die Bedingungen genügend aufgeklärt sind, unter welchen ein Wechsel der Polarität stattfindet. Die Auffassung von NERNST, wonach zwischen den Elementen auch eine nichtpolare Anziehungskraft besteht, könnte über viele Schwierigkeiten der BERZELIUSschen und auch der ABEGGschen Theorie hinweghelfen, aber Vf. glaubt, daß zwischen dieser Auffassung und der NERNSTschen Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten ein gewisser Widerspruch besteht.

Es werden ferner die chemischen u. elektrochemischen Methoden zur Messung der Affinität besprochen und die hierher gehörigen Arbeiten resümiert. Alle bisherigen Arbeiten sprechen dafür, daß die elektrochemischen und die chemischen Reaktionen vollständig identische Resultate geben, wenn sie unter ganz gleichen Bedingungen vor sich gehen. Einige scheinbar dagegen sprechende Resultate, wie die von TAFEL (Ztsch. f. anorg. Ch. 31. 291; C. 1902. II. 328) erklären sich dadurch, daß die Versuchsbedingungen nicht vollständig dieselben waren. Dieselbe Regel gilt auch für nichtleitende Lsgg., in denen die Prodd. der Elektrolyse mit Hilfe des GLADSTONE-TRIBESchen Kupfer-Zinkpaares identisch sind mit denen der chemischen Zers. Weitere Verss. in dieser Richtung ist Vf. im Begriffe auszuführen. (Journ. of Physical Chem. 12. 75—137. Februar. CORNELL-Univ. U. S. A.) BRILL.

**Theodore William Richards**, *Die Zusammendrückbarkeit der Elemente und ihre periodischen Beziehungen*. (Unter Mitarbeit von W. N. Stull, F. N. Brink u. F. Bonnet jr.) Ausführliche Beschreibung der Verss., deren Ergebnisse bereits besprochen worden sind (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 519; C. 1907. II. 1142.) Nachzutragen ist besonders, daß die Kompressibilität von weißem Phosphor etwa doppelt so groß ist wie die von rotem, u. daß die Kompressibilität des Carborundums nur wenig höher als die des Siliciums ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 77—99. 100—13. 171—82. 183—99.) SACKUR.

**Oscar Scarpa**, *Beitrag zur Theorie der Lösungen*. VAN'T HOFF konnte die Gleichheit der Temperaturkoeffizienten für osmotischen Druck und Gasdruck nur

aus den ca. 20° umfassenden Verss. von PFEFFER entnehmen. Der Vf. will Verss. über ein größeres Temperaturintervall machen, aber dabei keine Membran benutzen. Der osmotische Druck existiert unabhängig von den Eigenschaften der Membran, die bei den Messungen leicht zu sekundären Störungen führt. — Hat man ein ideales Gas in zwei Rezipienten, die verschiedene Temperatur besitzen, eingeschlossen, so herrscht Gleichgewicht, wenn sich die Konzentrationen umgekehrt wie die absol. Temperaturen verhalten.

Dasselbe muß für Lsgg. gelten, wenn VAN'T HOFFS Theorie richtig ist. SORET hat 1879 gezeigt, daß sich in einem Gefäß mit Salzlsg. bei dauernder Temperaturverschiedenheit an verschiedenen Stellen Konzentrationsverschiedenheiten ausbilden. Ähnlich geht der Vf. vor. Auf eine große, in einem Wasserbade von konstanter, tiefer Temperatur stehende Flasche ist ein Scheidetrichter dicht aufgesetzt, der seinerseits von einem Thermostaten für hohe Temperatur umgeben ist. Der Thermostat wird elektrisch geheizt (Wechselstromelektrolyse von verd.  $H_2SO_4$ ). Ca. 500 Stdn. wird die Temperatur (ca. 70°) auf ca. 0,1° konstant gehalten. Die Änderung der Konzentration der Lsg. in dem Scheidetrichter wird durch Messung des elektrischen Leitvermögens bestimmt. Die mathematische Diskussion der Versuchsanordnung ist nicht kurz wiederzugeben.

Nach 350 Stdn. war keine Änderung im Leitvermögen mehr zu erkennen. Als Elektrolyte werden NaCl und KCl benutzt. Die Resultate stimmen gut mit VAN'T HOFFS Theorie überein. Z. B. verhalten sich in einem Vers. mit 0,7-n. NaCl-Lsg. die absol. Temperaturen wie 1,148 : 1, die osmotischen Drucke wie 1,139 : 1. Die anderen Verss. gaben Zahlen wie: ber. 1,128, gef. 1,126; ber. 1,140, gef. 1,136. Ohne Berücksichtigung der Dissoziationsänderung mit der Temperatur ist die Übereinstimmung wesentlich schlechter. Verss. mit Nichtelektrolyten sind im Gang. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 362—69. 15/3. Neapel. Lab. f. Elektroch. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. W. Woudstra, *Die Wirkung einiger Elektrolyte auf kolloide Silberlösungen und der Prozeß der Koagulation.* LOTTERMOSER u. MEYER haben diese Wirkung untersucht, aber sie haben Argemum Credé verwendet, das stets eine störend große Menge von Eiweißstoffen enthält. Vf. untersucht die Einw. von Salzen genauer unter Verwendung von nach verschiedenen Methoden hergestellten Silbersolen, und zwar von: 1. Solen nach MUTHMANN, rotbraun, durchsichtig, gut beständig, enthalten nur geringe Mengen Ammoniak u. andere Verunreinigungen; sie beschleunigen die Zers. von Wasserstoffsuperoxyd ebenso wie anders hergestellte Silbersole. 2. Sole nach CAREY LEA, schwierig herzustellen, eisenhaltig, Versuche schlecht reproduzierbar. 3. Sole nach PRANGE. 4. Sole nach BREDIG. — Zu gleichen Volumina einer Salzlsg. wurden bestimmte kleine Mengen dieser Sole zugesetzt, und wenn eine Trübung von ausgeschiedenem Kolloid bemerkbar war, derselbe Vers. mit immer verdünnteren Salzlsgg. so lange wiederholt, bis keine Koagulation mehr eintrat. Es wird so der Schwellenwert oder die Grenzverdünnung des Salzes festgestellt, bei welcher eine koagulierende Wrkg. gerade nicht mehr wahrnehmbar ist. Die folgende Tabelle enthält eine Übersicht über die *Farberscheinungen*, die beim Eintropfen von Ag-Sol in eine Salzlsg. beobachtet wurden, und die Grenzkonzentrationen  $c$  in Millimolen pro Liter. Die Verss. sind nicht genau reproduzierbar; die Angaben in der Tabelle beziehen sich auf ein nach MUTHMANN hergestelltes Sol von ca. 450 mg Ag pro Liter, das besonders ausführlich untersucht wurde; anders hergestellte Sole geben ähnliche Resultate.

Die Farbe ist offenbar bedingt durch die Natur des Anions, da fast alle *Chloride* bläulichweiße Färbungen geben. Die Chloride koagulieren nicht, sondern es tritt chemische Rk., B. von  $AgCl$ , ein. Die BREDIGSchen Sole geben keine Farb-

erscheinungen, verhalten sich aber sonst wie die anderen Silbersole. Die Koagulation scheint vom Alter des Soles abhängig zu sein, und zwar steigt die Empfindlichkeit stark mit der Zeit (d. h. c nimmt ab). In der obigen Tabelle sind die Anfangswerte eingesetzt. Auch mit zunehmendem Gehalt des Sols an Silber steigt die Empfindlichkeit. Allgemein ergibt der Vergleich der verschiedenen Elektrolyte, daß die koagulierende Wrkg. des Elektrolyten mit steigender Valenz des Kations stark zunimmt. Sublimat und Bleichlorid üben aber eine besonders starke Wirkung aus.

Elektrolyt:	Farberscheinung:	Grenzkonzentration c:
NaCl . . . . .	bläulichweiße Opalescenz	0,19
KCl . . . . .	— —	0,19
KBr . . . . .	— —	0,15
NaBr . . . . .	— —	0,077
HgCl <sub>2</sub> . . . . .	blauweiße Opalescenz	(0,022)
BaCl <sub>2</sub> . . . . .	dasselbe	(0,029)
PbCl <sub>2</sub> . . . . .	weinrote Farbe	(0,072)
CuCl <sub>2</sub> . . . . .	— —	0,023
NiCl <sub>2</sub> . . . . .	— —	0,017
KOH . . . . .	carmoisinrote Farbe	5,85
NaOH . . . . .	dasselbe	6,94
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	carmoisinrote Farbe	3,89
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	dasselbe	5,18
CuSO <sub>4</sub> . . . . .	rosenrote Farbe	0,22
NaN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	— —	9,41
KNO <sub>3</sub> . . . . .	— —	8,91

Was die *Theorie der Koagulation* anbetrifft, so verwirft Vf. die BREDIGsche Theorie und alle anderen, die die Wrkg. der Elektrolyte auf Diffusionsvorgänge zurückführen. Er stellt sich die Sole als zweiphasige Gebilde vor u. unterscheidet zwischen *zwei Klassen von Kolloiden*. A) Solchen wie den Eiweißsolen, Kieselsäuresolen etc., in welchen er sich vorstellt, daß ein schaumartiges, wabiges Gerüst von Kolloid, welches W. gel. enthält, umgeben ist von der wss. Lsg. des Kolloids selbst. B) Solchen wie den Metall-, Metallsulfid- und Metallhydroxydsolen etc., in welchem nicht zusammenhängende Teilchen, (infolge von Potentialunterschieden der Schwerkraft nicht gehorchend), in W., welches etwas Kolloid enthält, verteilt bleiben. Der Einfluß des Salzzusatzes auf die Koagulation ist nur für die zweite Gruppe quantitativ untersucht und beruht nach der Auffassung des Vfs. auf dem Einfluß des elektrischen Feldes zwischen den Ionen des Elektrolyten auf die Kolloidteilchen, welche dadurch in Bewegung gesetzt werden, zusammenstoßen, sich zusammenballen u. dann infolge der Schwerkraft zu Boden sinken. Dadurch würde sich unter anderem die Erscheinung erklären, daß gleiche Mengen Salz, wenn auf einmal zugesetzt, Fällung verursachen; wenn nach und nach zugesetzt, aber nicht. Bezüglich einer Erklärung des Einflusses der Valenz auf die koagulierende Wrkg. wird auf die Theorie WHETHAMS verwiesen. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 607—33. 31/1. 1908. [1905.] Lleyden.) BRILL.

A. Lottermoser, *Bemerkungen zu der Abhandlung von H. W. Woudstra: Die Wirkung einiger Elektrolyte auf kolloidale Silberlösungen und der Prozeß der Koagulation* (cf. vorstehendes Ref.). Vf. stellt berichtigend fest, daß das von ihm und MEYER (Journ. f. prakt. Ch. 56. 241 und 57. 540; C. 98. I. 86 und 98. II. 626) verwendete *Argentum Credé* nach CAREY LEA hergestellt war und durchaus keine Eiweißsubstanzen enthielt, und ferner, daß schon in jenen Arbeiten einige quantitative Resultate über den Einfluß von Salzen erhalten wurden. WOULDSTRA hat

nach CAREY LEAS Methode schlechte Sole erhalten, weil er seine Präparate entgegen LEAS Vorschrift in saurer Lsg. herstellt, statt vorher mit Natriumdicarbonat zu neutralisieren, und weil er sein Silber nicht nach der Methode von SCHNEIDER von organischer Substanz reinigt. Daß das Silbersol mit der Zeit gegen die Elektrolyteinw. unbeständiger wird, also altert, zeigt, daß die Hydrosole in ständiger langsamer Umwandlung in stabilere Zustände begriffen sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 284—86. 31/3. [Februar.] Dresden. Techn. Hochschule.) BRILL.

Harry C. Jones und W. B. Veazey, *Die Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen gewisser Salze in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und binären Gemischen dieser Lösungsmittel* (cf. Ztschr. f. physik. Ch. 57. 193; C. 1907. I. 321). In Fortsetzung der Unterss. von JONES und seinen Mitarbeitern werden die Leitfähigkeiten von Lsgg. von Kupferchlorid und von Rhodankalium in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton und in Gemischen dieser Lösungsmittel in weitem Konzentrationsgebiet gemessen. Die Resultate sind in zahlreichen Tabellen des Originals wiedergegeben. In einigen Gemischen zeigt die Kurve Leitfähigkeit—Zusammensetzung des Lösungsmittels ein Minimum. Ein solches Minimum gibt Rhodankalium in den 50%ig. Gemischen von Methylalkohol + W., Aceton und W. und in dem 50- und in dem 75%ig. Gemisch von Äthylalkohol und W. In anderen Fällen zeigt sich kein wirkliches Minimum, aber die molekulare Leitfähigkeit sinkt unter die nach der Mischungsregel berechneten Werte. Solche Fälle sind: Kupferchlorid in Methylalkohol und W., in Äthylalkohol und W. und in Methylalkohol-Äthylalkohol. Ferner Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol mit Aceton oder mit Äthylalkohol. Diese letzteren Fälle bezeichnen die Vf. als „virtuelle Minima der Leitfähigkeitskurve“, und sie ziehen zur Erklärung dieses Verhaltens die von JONES und LINDSAY aufgestellte Hypothese (gegenseitiger Einfluß auf die Assoziation der Lösungsmittel) heran. In einigen Fällen wurde ein Maximum der Leitfähigkeit beobachtet, und zwar in den Lsgg. von Rhodankalium in 75%ig. Gemischen von Aceton mit Methylalkohol und Aceton mit Äthylalkohol. Diese Fälle sind ähnlich denen, die JONES und BINGHAM (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 193; C. 1906. II. 522) beobachtet haben, und Vf. halten die damals dafür gegebene Erklärung aufrecht und glauben, daß die Leitfähigkeitsmaxima auf der Veränderung der Größe der Ionendurchmesser und auch auf der Veränderung der inneren Reibung des Lösungsmittels beruhen.

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten der untersuchten Lsgg. nehmen mit steigender Verdünnung zu (Ausnahme: Kupferchlorid in Methylalkohol). Was die Abhängigkeit von der Zus. des Lösungsmittels betrifft, so haben die Temperaturkoeffizienten ein Maximum in den 25%ig. Gemischen der organischen Lösungsmittel mit W. Nach der Theorie der Vf. sollen sich in diesen Gemischen komplexere „Solvate“ zwischen den Ionen des gel. Stoffes und dem Lösungsmittel bilden als in allen anderen Gemischen, weil hier die größte Anzahl von einfachen Molekülen des Lösungsmittels vorhanden sei.

Die Leitfähigkeiten für Kupferchlorid sind in W. größer, in Methylalkohol kleiner als die entsprechenden Werte für Rhodankalium. Das ist eine Bestätigung dafür, daß die dissoziierende Wrkg. des Lösungsmittels auch von der Natur des gel. Salzes abhängt. Daß in den organischen Lösungsmitteln ternäre Elektrolyte wie Rhodankalium ein niedrigeres molekulares Leitvermögen aufweisen als binäre, weist darauf hin, daß sie in manchen Lösungsmitteln drei, in anderen aber nur zwei Ionen liefern. — Die molekulare Leitfähigkeit von Rhodankalium ist in wss. Acetonlsgg. viel höher als in was. Lsgg. Das beruht, wie die Messungen der inneren Reibung zeigen, auf der höheren Geschwindigkeit der Ionen in Aceton.

Es werden ferner die inneren Reibungen der obigen Lösungsmittel und

ihrer Gemische und der Lsgg. von Rhodankalium darin bestimmt. Es werden eine Reihe von Minima in den Fluiditätskurven beobachtet, und zwar entsprechend den 50%ig. Gemischen von Methylalkohol und W., Äthylalkohol und W., Aceton und W. Das ist nach der JONESschen Theorie so zu erklären, daß die Anzahl der vorhandenen Moleküle und damit die Reibung durch Assoziation der Lösungsmittel untereinander verringert wird. *Rhodankalium* in W. zeigt die Erscheinung, daß die innere Reibung  $\eta$  negativ ist, d. h. kleiner als die des reinen W. Wird Methylalkohol oder Aceton zugesetzt, so wird die Viscosität schließlich in den 50- und 75%ig. Gemischen positiv. Die von früheren Autoren versuchten *Erklärungen der negativen Viscosität* durch Elektrostriktion oder durch Hydratbildung treffen nicht zu.

Aus den Messungen WAGNERS ergibt sich, daß Kalium, Caesium und Rubidium die einzigen Ionen sind, die in wss. Lsgg. negative innere Reibung verursachen. Das sind zugleich die Elemente, die die größten *Atomvolumina* besitzen. Die Vf. nehmen an, daß innere Reibung vermindert wird, wenn die Oberflächen der Ionen, Moleküle etc. geringer werden. Bringt man demnach in W., dessen Moleküle ein relativ kleines Volumen haben, die Ionen eines Salzes, die große Atomvolumina haben, so wird die Reibungsfläche, also die Viscosität vermindert. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 641—98. 25/2. 1908. [Juni 1907.] JOHN HOPKINS-Univ. Physik.-chem. Lab.)

BRILL.

Harry C. Jones und W. R. Veazey, *Die innere Leitfähigkeit und innere Reibung von Tetraäthylammoniumjodid in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Nitrobenzol und binären Gemischen dieser Lösungsmittel* (cf. vorstehendes Ref.). Um festzustellen, welchen Einfluß die Konstitution des Lösungsmittels auf die bisher beobachteten Erscheinungen hat, werden die inneren Leitfähigkeiten und Reibungen von Tetraäthylammoniumjodid in W.-Alkoholgemischen mit den Werten für die Lsgg. in Nitrobenzol und Gemischen von Nitrobenzol mit W. oder Alkoholen verglichen. Die Leitfähigkeiten des gewählten Elektrolyten in Gemischen von Methylalkohol mit W., resp. Äthylalkohol mit Wasser zeigen deutliche Minima für die 50%ig. Gemische. In Methylalkohol sind sowohl die Werte der Leitfähigkeiten, als auch die Zunahme der Verdünnung größer als in Wasser. Dagegen ist die Leitfähigkeit in Äthylalkohol kleiner als in W., wenn auch die Zunahme mit der Verdünnung rascher erfolgt als in W. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten sind für die Lsgg. in den 25- und 50%ig. Gemischen von Methyl- u. Äthylalkohol am größten.

Die Nitrobenzolgemische als Lösungsmittel verhalten sich ähnlich. Die Leitfähigkeiten in Nitrobenzol-Methylalkoholgemischen sind etwas geringer als die nach der Mischungsregel berechneten, oder, nach JONES ausgedrückt, die Assoziation des einen dieser Lösungsmittel wird durch das andere herabgesetzt. In Gemischen von Nitrobenzol u. Äthylalkohol zeigt die Leitfähigkeit des Tetraäthylammoniumjodids ein schwaches Maximum (entsprechend der 25%ig. Mischung). In diesen Gemischen zeigt auch die Kurve der Fluidität ein Maximum (cf. das vorstehende Ref.). (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 44—58. 25/2. 1908. [Juni 1907.] JOHN HOPKINS-Univ., Phys.-chem. Lab.)

BEILL.

K. Charitschkow, *Über den Zusammenhang zwischen der Entflammungstemperatur und der Dampfspannung brennbarer Flüssigkeiten von niedrigem Siedepunkt*. Den Grad der Feuergefährlichkeit von brennbaren Fl. bezeichnet man gewöhnlich durch die Entflammungstemperatur. Diese Eigenschaft kann vorteilhaft durch die Dampfspannung ausgedrückt werden, die sich parallel mit den Entflammungs- u. Siedetemperaturen verändert. Dieser Schluß konnte aus einer Reihe von Beobachtungen über Naphthafractionen und Naphthaprod. gezogen werden.

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 138—40. 11/3. Grosny. Lab. d. Wladikawk. Eisenb.) LUTZ.

E. Gehroke und O. Reichenheim, *Anodenstrahlen. Fünfte Mitteilung.* (Cf. Physikal. Ztschr. 8. 724; C. 1907. II. 1960.) Nicht der niedrige F. und Kp. eines Salzes ist die alleinige Bedingung zur Aussendung von Anodenstrahlen. Denn Anodenstrahlen können auch von anscheinend salzfreien Anoden ausgehen. Ein  $\bigcirc$ — $\bigcirc$ -förmiges Gefäß zeigt für gewöhnlich nur Striktionskathodenstrahlen, bringt man aber eine Spur Jod hinein, so treten auch positive Striktionsstrahlen auf. Weniger günstig wirkt ein Zusatz anderer Halogene. Die Form der Gefäße ist dabei von größtem Einfluß. Den Striktionsanodenstrahlen entspricht ein sehr hoher Potentialfall. Während der Strom bei Salzanoden nicht nachweisbar diskontinuierlich ist, sind die Striktionsanodenstrahlen stets diskontinuierlich. Die Verss. gelingen mit Gleichstrom besser als mit Wechselstrom. Die Anode kann wie die Kathode zerstäuben, so daß die Vorgänge an der Anode und Kathode vollkommen parallel verlaufen. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 6. 217—25. 15/3. [7/2.\*] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Reichenheim, *Anodenstrahlen.* Zusammenfassender Vortrag der Verss. des Vfs. und GEHRCKE (cf. z. B. vorst. Ref.). In einem GEISSLERSchen Rohr ist an der Anode der Dunkelraum und der Potentialfall weit kleiner als an der Kathode, qualitativ sind prinzipielle Unterschiede nicht vorhanden. An den Salzelektroden bestehen sehr große Anodenfälle. Die Spektren der Anodenstrahlen sind, da die Strahlen aus positiven Metallionen bestehen, sehr einfach. Auch die Spektren von Erdalkalistrahlen sind einfacher als die entsprechenden Funken- und Bogenspektren. In den Anodenstrahlen hat man ein Mittel, die Träger der einzelnen Spektrallinien zu bestimmen. (Naturw. Rundsch. 23. 209—11. 23/4. Berlin.) W. A. ROTH-Greifswald.

Albert Wigand, *Zum Gesetze von Dulong und Petit.* (Erwiderung auf die Bemerkungen von R. Laemmle vgl. Ann. der Physik [4] 23. 61; C. 1907. II. 204.) Der Vf. zeigt an der Hand einer tabellarischen Übersicht, daß die *Atomwärmen* zwar alle Werte zwischen 3,5 u. 9,5 annehmen, daß in der Nähe von 6 aber eine außerordentlich starke Häufung eintritt. Die Wahl der Zimmertemperatur als Vergleichstemperatur ist nicht willkürlich, sondern die Werte, die in der Nähe von 6 liegen, sind im Gegensatz zu anderen von der Temperatur nahezu unabhängig. Die Einwendungen LAEMMELS gegen die Theorie von RICHARZ sind nicht stichhaltig, besonders da LEWIS neuerdings gezeigt hat, daß die *spezifischen Wärmen* bei konstantem Volumen das Gesetz von DULONG u. PETIT noch besser erfüllen (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 200; C. 1907. II. 1382). (Ann. der Physik [4] 23. 601—6. 26/11. [2/11.] 1907. Dresden. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

P. Rohland, *Über das Gesetz von Dulong-Petit.* Polemik gegen WIGAND (cf. vorsteh. Ref. und Physikal. Ztschr. 8. 512; C. 1907. II. 1371). Das DULONG-PETITSche Gesetz ist mindestens so eng gefaßt. Die Verss., es mit zahlreichen Unterschreitungen und Überschreitungen gelten zu lassen oder eine Temperaturfunktion einzuführen, verstärken die Bedenken gegen den jetzigen Ausdruck. Daß das Gesetz für jedes einzelne Element nur in einem bestimmten Temperaturintervall gilt, hat seinen Grund in den von der Temperatur stark abhängigen Wechselwrgg. zwischen dem immateriellen Ä. und den materiellen Atomen. (Physikal. Ztschr. 9. 318—19. 1/5. [2/3.] Stuttgart. Inst. f. Elektroch. u. techn. Chem. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.



## Anorganische Chemie.

**R. A. Lehfeldt**, *Die elektrochemischen Äquivalente von Sauerstoff und Wasserstoff*. Die vorliegende Unters. bezweckt die Herst. eines genauen *Gascoulometers*. Vorverss. zeigten, daß nur Lagg. von Natriumsulfat und Kaliumbichromat genaue Resultate geben, während z. B. Natriumhydroxyd und Schwefelsäure zu wenig Knallgas entwickeln. Bei den endgültigen, mit aller Sorgfalt ausgeführten Verss. wurde die Stromstärke durch Kompensation der an den Enden eines bekannten Konstantanwiderstandes herrschenden Potentialdifferenz gegen Cadmiumnormalelemente gemessen. Das entwickelte Gasvolumen wurde durch Wägung des verdrängten Hg bestimmt. Das elektrochemische Äquivalent ergab sich zu 96590 Cuolombs oder  $0,17394 \pm 0,00001$  cem Gas pro Cuolomb. Dieser Wert stimmt mit den letzten Bestat. von RICHARDS überein und ist nur wenig niedriger als die älteren Zahlen von KOHLRAUSCH und LORD RAYLEIGH. (*Philos. Magazine* [6] 15. 614—25. April 1908. [Dez. 1907.] Transvaal. University College.) SACKUR.

**G. Bruni und A. Borgo**, *Über die Wasserstoffpersulfide*. (*Gaz. chim. ital.* 38. I. 279—92. — C. 1908. I. 595.) ROTH-Cöthen.

**Oechsner de Coninck und Raynaud**, *Notiz über das Selen*. Die durch Ausfällen von seleniger S. mittels  $\text{SO}_2$  zu gewinnenden Selenmodifikationen (*Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences* 1907. 365; C. 1907. II. 575) wurden 7 Monate hindurch der Einw. des Sonnenlichtes unterworfen. Dabei bildete sich die kristallinische Modifikation zu einer kompakten M. von metallischem Aussehen um, an deren Bruchstellen sich schön ausgebildete Krystalle erkennen ließen, wogegen die amorphe Modifikation sich in eine schieferfarbige M. amorpher Blättchen verwandelte. (*Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences* 1908. 57. [11/1.\*] Montpellier.) HENLE.

**H. Jermain M. Creighton und A. Stanley Mackenzie**, *Der Einfluß von Radium auf die Zersetzung von Jodwasserstoffsäure*. Eine wss. Lsg. von Jodwasserstoff zers. sich bekanntlich im Sonnenlicht. In der vorliegenden Abhandlung wird der Einfluß von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen des Radiums auf diese Oxydation untersucht. Zunächst ergab sich, daß in sehr reinem W. die Rk. im Dunkeln ohne Ra bis zu einem gewissen Gleichgewicht vor sich geht. In gewöhnlichem destillierten W. sind Verunreinigungen vorhanden, welche zwar die Jodausscheidung beschleunigen, aber gleichzeitig eine andere Rk. einleiten, die zum Verbrauch des ausgeschiedenen Jods führt. Unterhalb  $24^\circ$  vergrößert die Ggw. des Ra (in einer kleinen Kapsel) stets die Jodausscheidung, die in einer bestimmten, beliebigen Zeit eintritt. Oberhalb dieser Temperatur gilt die Beschleunigung aber nur für kurze Zeiten, es wird also dann auch die Jod verbrauchende Rk. stark beschleunigt. Im allgemeinen vermehrt eine Temperaturerhöhung, bei Anwesenheit wie bei Abwesenheit von Ra, die in bestimmter Zeit ausgeschiedene Menge Jod.  $\gamma$ -Strahlen allein machen bemerkenswerterweise mehr Jod frei als  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen zusammen, weil offenbar die  $\beta$ -Strahlen vorzugsweise die entgegengesetzte Rk. begünstigen. Bei Abwesenheit von Sauerstoff tritt weder im Sonnenlicht, noch bei der Bestrahlung mit Ra-Strahlen irgendeine Oxydation des Jodwasserstoffs ein. (*Amer. Chem. Journ.* 39. 474—93. April 1908. [15/10. 1907.] Dalhousie Univ. Halifax.) SACKUR.

**A. Dufour**, *Über die magnetischen Veränderungen des Spektrums von Siliciumfluorid bei Beobachtung parallel zum Felde*. Es war bereits früher beobachtet worden,

daß das Spektrum eines mit Siliciumfluorid gefüllten Geißlerrohres im Magnetfelde neue Linien zeigt. Gleichzeitig treten jedoch chemische Veränderungen ein, da das Glas angegriffen und das Vakuum größer wird. Durch Beobachtung bei großer Dispersion und durch ständige Erneuerung des Gasinhaltes gelang es dem Vf., diese Störungen auszuschalten u. die Veränderung des Siliciumfluoridspektrums selbst zu untersuchen. Das Spektrum ist ein Bandenspektrum, das der einfachen DESLANDRESSCHEN Formel gehorcht. Der Zeemaneffekt ist für einige Gruppen normal, für andere anomal (also im Sinne der Hypothese von der Existenz positiver Elektronen). Die Struktur des Spektrums ist im Magnetfelde viel deutlicher zu erkennen als ohne dasselbe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 810—11. [13/4.\*])

SACKUR.

**R. W. Wood**, *Die Resonanzspektren von Natriumdampf*. Natriumdampf, der sich in einem auf 400° erhitzten, vollständig evakuierten Stahlrohr befindet, gibt ein außerordentlich komplexes Absorptionsspektrum, das außer der D-Linie eine Unzahl sehr feiner, scharfer Absorptionslinien besitzt. Wird der Dampf mit intensivem weißen Licht bestrahlt, so emittiert er ein Fluoreszenzspektrum, welches in naher Beziehung zu dem Absorptionsspektrum steht, also ebenfalls sehr komplex ist. Wirft man dagegen monochromatisches Licht in den Dampf, so erhält man nur eine Serie von Linien, die den ungefähr gleichen Abstand von etwa 37 Å voneinander haben. Durch Variation des einfallenden Lichtes erhält man verschiedene Spektren, doch ist unter allen Umständen die auffallende Wellenlänge in dem emittierten Licht vorhanden. So erhält man bei Bestrahlung mit Na-Licht auch in der völlig evakuierten Röhre die D-Linie, so daß die Annahme, die D-Linie habe ihren Ursprung in einer Oxydation, als widerlegt gelten kann. Auch bei Bestrahlung mit blaugrünem Licht konnte die D-Linie beobachtet werden. Diese Fluoreszenzspektren bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht werden als „Resonanzspektren“ bezeichnet. Zur Erregung werden die verschiedensten Metalldämpfe benutzt und die erhaltenen Spektren photographiert und tabellarisch mitgeteilt. Die Resultate sind von der höchsten Bedeutung für unsere Auffassung vom Atom als Komplex schwingender Elektronen. Ein enger Zusammenhang dieser Resonanzspektren zu dem Spektrum der magnetischen Drehung scheint, entgegen der älteren Auffassung des Vfs., nicht zu bestehen. Auch bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen erhält man ein Fluoreszenzspektrum. (Philos. Magazine [6] 15. 581—601. April. JOHNS HOPKINS University.)

SACKUR.

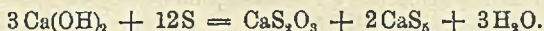
**Harrison Eastman Patten** und **William Roy Mott**, *Zersetzungskurven von Lithiumchlorid in Pyridin und in Aceton*. — *Der Einfluß von Wasser*. Um den Einfluß der Veränderung des Lösungsmittels auf die Elektrolyse zu studieren, haben die Vff. früher (cf. Journ. of Physical Chem. 8. 153; C. 1904. I. 1474) die Elektrolyse von *Lithiumchlorid* in alkoh. Lsgg. studiert. Sie setzen diese Vers. fort, indem sie Lithiumchlorid in Pyridin und in Aceton elektrolysieren und den *Einfluß von geringen Wasserzusätzen* untersuchen.

I. *Pyridinlsgg.* Aus wasserfreien u. sorgfältig von Feuchtigkeit frei gehaltenen Lsgg. kann *Lithium* gut elektrolysiert werden, u. mit einer Stromdichte von nicht über 0,001 Amp. pro ccm und bei 25° erhält man an Platin Kathoden einen guten, metallischen Nd. von Li. Die Stromausbeute beträgt etwa 25%. Die Zersetzungsspannung beträgt etwa 4 Volt (die kathodische Polarisation +2,60 Volt, die anodische —1,40 Volt nach der OSTWALDSCHEN Skala). Der Zusatz einer sehr geringen Menge *Wasser* zur Pyridinlsg. genügt, um diese Elektrolyse zu stören, indem sich an der Kathode rasch eine dünne Schicht bildet, die nahezu völlig isolierend wirkt; ein Zusatz von etwa 4 Vol.-% W. verhindert die Elektrolyse vollständig. Daß es nur die B. dieser Schicht ist, welche die Elektrolyse stört, zeigen Messungen der

spezifischen Leitfähigkeit. Die *spezifische Leitfähigkeit* des verwendeten Pyridins von  $1,61 \cdot 10^{-9}$  wird durch Wasserzusatz sogar gehoben, und zwar durch 0,85% W. bis auf  $10 \cdot 10^{-9}$ . Die spezifische Leitfähigkeit von Lithiumchlorid in  $\frac{1}{3}$ -n. Pyridinlsg. beträgt  $0,953 \cdot 10^{-4}$  u. steigt auf Zusatz von 0,5 Vol.-% W. bis auf  $2,14 \cdot 10^{-4}$ .

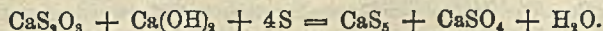
II. *Acetonlsgg.* Auch aus Acetonlsgg. von Lithiumchlorid kann Li unter denselben Bedingungen wie aus Pyridinlsgg. elektrolytisch niedergeschlagen werden. Die kathodische Polarisation ist dieselbe wie in Pyridin. Verwendet man größere Stromdichten bis zu 1 Amp. (110 Volt), so scheidet sich noch immer metallisches Lithium ab, wenn auch in schwammiger Form. Die störenden Einflüsse von größerer Stromdichte oder Spuren von W. zeigen sich hier nicht. Was die spezifische Leitfähigkeit anbelangt, so wird sie wie in Pyridinlsgg. durch Wasserzusatz erhöht, doch ist der Effekt nicht so groß wie in Pyridin und läßt sich auch schwer quantitativ verfolgen, da sich zwei fl. Phasen bilden, zwischen denen sich das Lithiumchlorid verteilt. (Journ. of Physical Chem. 12. 49—74. Febr. Wisconsin, U. S. A. Lab. f. phys. Chem. u. angew. Elektrochem. d. Univ.) BRILL.

R. W. Thatcher, *Über die Reaktion zwischen Kalk und Schwefel.* (Vgl. HAYWOOD, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 245; C. 1905. I. 1177.) Lsgg., welche dargestellt werden durch Zusammenkochen von Kalk, Schwefel (und bisweilen noch anderen Ingredienzien) in W., werden in ausgedehntem Maße als Mittel gegen die Räude von Tieren und als Schutzmittel gegen gewisse Insekten an Fruchtbäumen angewendet. Frühere Unterss. des Vfs. zeigten, daß die Lauge, in welcher man ein kompliziertes Gemisch von vielen Verbb. vermutete, tatsächlich nur zwei charakteristische Verbb. enthält, *Calciumpentasulfid* und *Calciumthiosulfat*, und kleine Mengen von Sulfid u. Sulfat, die wohl durch Oxydation der zwei Hauptbestandteile entstanden sind. Werden frisch gelöschter Kalk und S, mit oder ohne Salzzusatz, in einem Überschuß von W. in offenen Gefäßen gekocht, so lösen sie sich im Verhältnis 1 Tl. CaO : 1,94 Tle. S, wenn Kalk im Überschuß ist, 1 Tl. Kalk : 2,24 Tle. S, wenn S im Überschuß ist. Wahrscheinlich ist jedoch in beiden Fällen die in Verb. getretene Menge Ca + S in der Lsg. die gleiche, u. der größere Anteil des Kalks in Lsg., wenn er im Überschuß war, besteht nur in gelöstem Ca(OH)<sub>2</sub>. Dieser Überschuß an Ca(OH)<sub>2</sub> kann sich nach einiger Zeit mit einem Teil des CaS<sub>5</sub> verbinden, denn es scheiden sich dann bei längerem Stehen häufig breite rote oder gelbe Krystalle eines *Calciumoxysulfids* aus. Die Rk. dürfte, wenn S und Ca(OH)<sub>2</sub> zusammen in W. im offenen Gefäß gekocht werden, nach der Rk. verlaufen:



Jeder Überschuß von Kalk sowohl wie von S hat keinen Wirkungswert mehr. Die Analyse der technischen Lsgg. gibt ein etwas geringeres Verhältnis von CaS<sub>5</sub>: CaS<sub>5</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 5; das rührt von einer sekundären Oxydation des CaS<sub>5</sub> zu CaS<sub>5</sub>O<sub>3</sub>, während des Kochens im offenen Gefäß her. Und da der alleinige Wirkungswert dem CaS<sub>5</sub> zukommt, so sollte das Kochen soviel als möglich unter Verhinderung der Oxydation stattfinden.

Die B. von hochkonz. Kalk-Schwefellsgg. mit etwa 95% des S als CaS<sub>6</sub>, die auch zur Verwendung kommen — der obigen Gleichung entspricht etwa eine Lsg. von 80% CaS<sub>6</sub> —, kann nur durch eine sekundäre Rk. erklärt werden, die Umwandlung von Thiosulfat in Polysulfid. Die größte Wahrscheinlichkeit für diesen Vorgang hat folgende Gleichung:



Für sie spricht nicht nur die Abwesenheit anderer möglicher Zwischenprodd., wie H<sub>2</sub>S, Ca(SH)<sub>2</sub> etc., sondern auch die größere Menge Sulfat-Schwefel gegenüber den

in verdünnteren Laugen vorkommenden Mengen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 63—68. Januar 1908. [15/8. 1907.] Lab. of the Washington Agric. Experim. Station, PULLMAN, Wash.) BLOCH.

Carl Brisker, *Die latente Schmelzwärme des reinen Eisens*. Aus den Gleichungen VAN'T HOFFS über die Gefrierpunktniedrigung ergibt sich die latente Schmelzwärme des Lösungsmittels:  $w = R \cdot \frac{T_0^2}{100 t} \cdot \frac{m}{M}$ . Angewendet auf Eisen-Kohlenstoff-Legierungen bedeutet  $T_0$  die absol. Schmelztemperatur des Fe als Lösungsmittel  $1500 + 273^\circ = 1773^\circ$ , wo die Anzahl  $g$  des in 100 g Fe gel. C,  $M$  das Mol.-Gew. des gel. Stoffes ( $C = 12$ ),  $t$  die Gefrierpunktniedrigung, für Fe mit 4,3% C gegenüber reinem Fe  $370^\circ$ ;  $R$  aber ist die Gaskonstante 1,991 Cal. Auf diesem Wege berechnet sich die Schmelzwärme des reinen Fe zu 31,6462 Cal. (Metallurgie 5. 183—84. 22/3. London.) LEMBACH.

K. Friedrich, *Über das Schmelzdiagramm der Kobalt-Schwefel-Legierungen*. (Vgl. S. 1925.) Der Vf. arbeitete sowohl mit käuflichem Granalienkobalt (Versuchsreihe I), als auch mit chemisch reinem Co (Versuchsreihe II) und Schwefel mit 0,0016% Glührückstand. Er stellte zunächst eine möglichst S-reiche Ausgangslegierung her, die dann nach Zugabe entsprechender Mengen des metallischen Co die Co-reicheren Legierungen der gewünschten Konzentrationen lieferte. Die S-reichste Legierung (aus Ausgangslegierung + S) zeigte durchschnittlich 33,63% S. Die Resultate der Versuchsreihe I stimmten mit denen der Versuchsreihe II auf der Schwefelseite vollkommen überein, auf der Kobaltseite zeigten sich Komplikationen, die auf die Unreinheit des Granalienkobalts zurückzuführen sind. Fig. 56 gibt eine

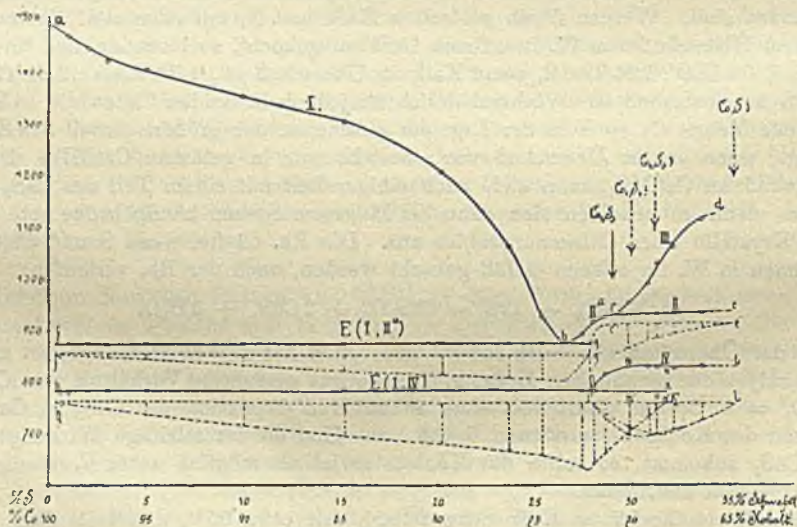


Fig. 56.

Übersicht über das vollständige Diagramm. Beobachtet wurden 4 Krystallarten. Die auf dem Kurvenstück  $ab$  zur Abscheidung kommende Krystallart I entspricht nahezu reinem Co. Die Zeiten der Krystallisation auf  $fg$  werden erst bei 100% Co Null. Die bei max.  $879^\circ$  verlaufende eutektische Gerade  $fg$  und die Kurve  $ab$  schneiden sich bei 73,4% Co, einer Konzentration, welche zufällig der Formel  $Co_3S_2$  entspricht. Von hier aus steigt die Kurve des Beginnes der Erstarrung wieder an,

um mit 935° bei etwa 70,7% Co ein Maximum zu erreichen. Von da geht die Kurve *bc* in die Horizontale *ce* über. Die dem Stück *ce* entsprechende Krystallart II kann der Zeitdauer der Krystallisation nach die Verb.  $\text{Co}_4\text{S}_8$  (71,0% Co) sein. Die Krystallart IIa ist eine feste Lsg. von  $\text{Co}_4\text{S}_8$  mit Co, die im gesättigten Zustand etwa 72,3% Co enthält. Krystallart III ist möglicherweise *Kobaltsulfid*,  $\text{CoS}$  (mit 64,8% Co). Die Zeiten der Krystallisation auf *ce* und *ml*, bezw. *ln* werden in der Nähe dieser Konzentration Null. Bezüglich Krystallart IV könnte nach den Zeiten der Krystallisation auf *imnl* sowohl bei *m* als auch bei *n* das Zeitmaximum liegen; *m* mit 70,2% Co entspricht nahezu der Formel  $\text{Co}_6\text{S}_8$  (70,0% Co), *n* weist auf die Formel  $\text{Co}_8\text{S}_8$  (mit 68,8% Co) hin. Bei der letzteren Konzentration erreicht auch die eutektische Gerade *hik* ihr Ende, wodurch die Annahme von der Existenz der Verb.  $\text{Co}_8\text{S}_8$  eine Stütze erhält. Die auf *hik*, bezw. *imn* beobachteten Wärmeentw. sind so zu deuten, daß die Mischkrystalle der Krystallart II bei diesen Temperaturen nicht mehr beständig sind und zerfallen. Unterhalb *hik* liegt ein Gemenge von Co einerseits und wahrscheinlich  $\text{Co}_8\text{S}_8$  andererseits vor.

Mit den aus dem thermischen Befunde gezogenen Schlußfolgerungen stehen die Ergebnisse der optischen Unters. in Einklang.

Die Co-reicheren Legierungen sind ziemlich dicht, die S-reicheren sehr porös. Die Farbe geht mit steigendem S-Gehalt von Kobaltweiß in ein bronzeartiges Strohgelb über. Alle Co-reicheren Legierungen mit bis zu 68,69% Co sind magnetisch. (Metallurgie 5. 212—15. 8/4. Metallograph. u. metallurg. Lab. d. Bergakad. Freiberg i/S.)

BLOCH.

Sidney Russ, *Die Verteilung des aktiven Beschlages von Radium, Thorium und Aktinium im elektrischen Felde*. Bekanntlich setzt sich der aktive Beschlag aller Emanationen vornehmlich an einem negativ geladenen Körper ab. Die Abhandlung dient der näheren Unters. dieser Erscheinung. In einer Atmosphäre von Luft oder Schwefeldioxyd ist die Aktivität eines negativ geladenen Stabes bei Verwendung von Radiumemanation wesentlich größer als die eines positiv geladenen, doch nimmt dieser Unterschied bei Erniedrigung des Druckes von 1 auf 0,1 mm ab, in Wasserstoff dagegen beladen sich Anode u. Kathode gleichmäßig mit dem aktiven Beschlage. Bei den Verss. mit Thoriumemanation betrug unter Atmosphärendruck in Luft das Verhältnis der Aktivitäten von Kathode und Anode gleich 200 : 1, bei 2 mm Druck nur 25 : 1. Die Aktivität der Anode blieb unverändert, während die der Kathode abnahm. In Aktiniumemanation ist das entsprechende Verhältnis auch bei Atmosphärendruck nur etwa 2 : 1. Zur Erklärung dieser Erscheinungen kann man mit Miss SLATER annehmen (Philos. Magazine [6] 10. 460; C. 1905. II. 1307), daß die Emanationspartikeln nicht nur  $\alpha$ -Strahlen, sondern auch je 2 leicht absorbierbare  $\beta$ -Partikeln abschleudern, so daß sie positiv geladen zurückbleiben. Möglicherweise gewinnen aber einige Molekeln des aktiven Beschlages bei ihrer Bewegung durch das Gas eine negative Ladung.

In einem Nachtrag wird mitgeteilt, daß das Verhältnis der Aktivitäten von Kathode u. Anode auch von dem Abstände abhängig ist, der sie vom emanierenden Präparate trennt. (Philos. Magazine [6] 15. 601—14. April. Victoria University. Manchester.)

SACKUR.

W. Oechsner de Coninck, *Bestimmung des Molekulargewichtes des Uranoxyduls*. Drei durch Zers. von Uranylchlorid mit H ausgeführte Molekulargewichtsbest. des *Uranoxyduls* ergaben im Gegensatz zu früheren Unterss. (S. 1607) die Werte 270,3, 270,1, 270,4. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 163—64. [1/2.]\* Montpellier.)

HENLE.

Oechsner de Coninck u. Dautry, *Über die Reaktionen des Quecksilberchlorids mit organischen Säuren*. Setzt man eine Lsg. von 6,6 g  $\text{HgCl}_2$  u. 1,6 g Oxalsäure in 1 l W. dem Sonnenlicht aus, so bildet sich bereits innerhalb zweier Stunden ein deutlicher Niederschlag von  $\text{HgCl}$ . Ersetzt man in dem Vers. die Oxalsäure durch Malonsäure (1,83 g), so ist erst nach 11 Tagen ein geringer Nd. von  $\text{HgCl}$  zu bemerken. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 55—56. [1/1.\*] Montpellier.) HENLE.

## Organische Chemie.

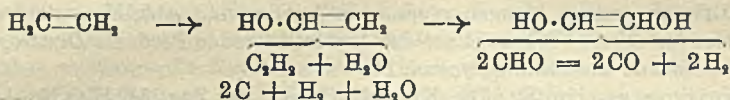
Louis Henry, *Über die relative Flüchtigkeit gewisser Gruppen gemischter Kohlenstoffverbindungen*. (Vgl. S. 513.) Es werden die in der Reihe der Methylene- und Äthylidenverb.,  $\text{CH}_2\text{R}'\text{R}''$  und  $\text{CH}_3\cdot\text{CHR}'\text{R}''$ , zu beobachtenden Siedepunktsgesetzmäßigkeiten besprochen ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OC}_6\text{H}_5, \text{OC}_6\text{H}_4, \text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3, \text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5, \text{NO}_2$ ). — Das bisher noch nicht beschriebene *Methyläthylmethylal*,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$  (schon vor langer Zeit von HENRY u. de SONAY dargestellt), entsteht bei Einw. von Na-Äthylat auf Chlordimethyläther,  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , und hat Kp.  $67^\circ$ . — *Diphenylmethylal*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$ , erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer krystallinischen M. vom F.  $8^\circ$ . (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 6—17. [1/1.\*]) HENLE.

Louis Henry, *Über die Flüchtigkeit in den Methylierungsreihen der Methyl-derivate  $\text{CH}_3\text{X}$* . Es werden die Siedepunktsgesetzmäßigkeiten besprochen, die zu beobachten sind beim Vergleich einer Reihe von Kohlenstoffverb., die sich voneinander ableiten in der Weise, daß H-Atome durch  $\text{CH}_3$  ersetzt werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 66—81. [1/2.\*]) HENLE.

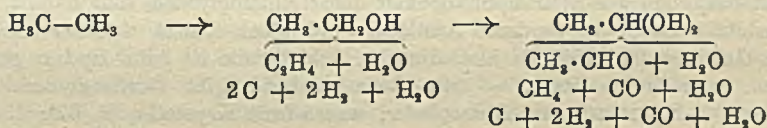
William Arthur Bone, *Die explosive Verbrennung mit besonderer Berücksichtigung der Kohlenwasserstoffe*. Wenn man die Fortpflanzung einer Flamme durch ein explosives Gasgemenge beobachtet, so unterscheidet man zwei wohldefinierte Phasen. Wenn man ein solches Gemisch anzündet, so schreitet die Flamme eine gewisse begrenzte Strecke (wenige Fuß) mit gleichmäßiger, geringer Geschwindigkeit vorwärts. Die Geschwindigkeit beträgt bei Wasserstoff-Sauerstoffgemischen von äquivalentem Mengenverhältnis ca. 34 m pro Sekunde. Dies Anfangsstadium der Verbrennung wird als „Entzündung“ (Inflammation) bezeichnet. Dann beginnt die Flamme zu vibrieren und verändert ihren Charakter. Die Vibrationen werden immer intensiver u. von immer größerer Amplitude, bis die Flamme entweder verlöscht oder nur mit außerordentlich großer Geschwindigkeit fortschreitet und die heftigsten Wirkungen hervorruft. Dies wird als „Detonation“ u. das Fortschreiten der Flamme als „Explosionswelle“ bezeichnet. Wenn ein KW-stoff verbrennt, z. B.  $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , so muß dies in einer Anzahl aufeinanderfolgender Stufen vor sich gehen. Über den Verlauf dieser Phasen haben die Ansichten sehr gewechselt. Die neueren Unterss. haben gezeigt, daß eine vorzugsweise Verbrennung weder von Kohlenstoff, noch von Wasserstoff, die man früher annahm, stattfindet, daß vielmehr große Mengen aldehydischer Zwischenprodd. entstehen, daß also die zuerst von ARMSTRONG angenommene Hydroxylierung der Moleküle tatsächlich stattfindet. Aus Äthan entsteht also zuerst Äthylalkohol, dann Acetaldehyd. Dieser verbrennt zu  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Formaldehyd, letzterer über Ameisensäure zu  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ . Wenn die Temperatur steigt, werden die Zwischenprodd. immer unbeständiger und zersetzen sich in wachsender Menge in einfachere Prodd., die dann unabhängig oxydiert werden. So liefert Äthylalkohol: Äthylen

und Wasserdampf; *Acetaldehyd*: Methan und Kohlenoxyd oder Kohlenstoff, Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd; *Formaldehyd*: Kohlenoxyd und Wasserstoff. Bei dem Vergleich von KW-stoff-Flammen und Explosionen zeigte sich, das der Vorgang unter und über dem Entflammungspunkt der gleiche ist.

Bringt man in zugeschmolzenen Glasgefäßen äquivalente Gemische von *Acetylen*, *Äthylen* und *Äthan* mit Sauerstoff,  $C_2H_2 + O_2$ ,  $C_2H_4 + O_2$  und  $C_2H_6 + O_2$  zur Explosion, so zeigt sich nur beim Methan B. von Kohlenstoff und W. Auch die B. aldehydischer Prodd. wurde nachgewiesen. Allgemein liefern *Olefine* mit Sauerstoff  $C_nH_{2n} + n/2O_2$  hauptsächlich Kohlenoxyd und Wasserstoff, *Paraffine* mit Sauerstoff  $C_nH_{2n+2} + n/2O_2$  Kohlenstoff,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  und  $H_2O$ . Bei dem Mengenverhältnis  $3C_2H_4 + 2O_2$  entsteht dagegen auch aus Äthylen Kohlenstoff und Wasser. Acetylen u. Äthylen lassen sich sehr viel leichter mit Sauerstoff zur Explosion bringen als Wasserstoff. Wahrscheinlich verbrennt Äthylen in folgender Reihenfolge:



Ist nun genügend Sauerstoff vorhanden, so entsteht offenbar die Dihydroxyverb. so schnell, daß weiterhin nur deren Verbrennungsprodd. gebildet werden. Ist zu wenig Sauerstoff vorhanden, so bleibt die erste Oxydation zum Teil bei der Monohydroxyverb. stehen, und diese zers. sich zum Teil in Acetylen u.  $H_2O$  und liefert weiterhin Kohlenstoff, Wasserstoff und Wasser. In ähnlicher Weise verläuft die Verbrennung von Äthan:



Auch der Einfluß verschiedener Abkühlung der Flamme steht im Einklang mit der Hydroxylierungstheorie. Weitere Experimente zeigen, daß zwischen den bei der „Entzündung“ und bei der „Detonation“ (s. Einleitung) entstehenden Prodd. kein Unterschied besteht. (Chem. News 97. 196—98. u. 212—15. 24/4. u. 1/5.)

POSNER.

A. Reychler, *Erwiderung an Herrn Abbé Hamonet*. Vf. bedauert, die Arbeit von HAMONET (vgl. S. 1528) übersehen zu haben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] S. 551. 5/5.)

DÜSTERBEHN.

W. Will, *Über „Glycerinnitrate“*. (Mit Haanen u. Stöhrer.) MIKOLAJCZAK (Glückauf 1904. 629) erhielt *Dinitroglycerin* durch langsames Einfließenlassen von 33 Gewichtsteilen  $HNO_3$  (D. 1,5) in 10 Teile Glycerin (D. 1,262) unter Rühren, mehrstdg. Stehen, Verdünnen mit 10 Teilen k. W. und Neutralisieren der  $HNO_3$ . Nachprüfung des Verf. ergab, daß man zur Vermeidung des Abbrennes besser das Glycerin in die  $HNO_3$  tropfen läßt. Direkte Abscheidung des Nitrierungsprod. läßt sich nur bei nicht zu starker Verdünnung des Reaktionsgemisches erzielen; bei Anwendung von mehr W. als nach obiger Vorschrift bleibt alles Dinitroglycerin auch nach der Absättigung der S. gel. Ausbeute durchschnittlich 65% der Theorie. — Vf. stellt Dinitroglycerin unter Anwendung von Mischsäure dar (D.R.P. 181385; C. 1907. II. 116). Das so erhaltene Prod. ist in W. bei 15° zu ca. 8%, bei 50° zu ca. 10% l. — In verd.  $H_2SO_4$  und verd.  $HNO_3$  löst es sich in jedem Verhältnis, in stärkerer  $H_2SO_4$  (z. B. 70%) erleidet es, ähnlich dem Trinitrat, eine Abspaltung

der  $\text{HNO}_3$ -Reste unter Abbau zu Mononitroglycerin und weiter zu Glycerin. Es ist l. in Ä., A., Chlf., Aceton, in Bzl. etwas weniger l. als Trinitroglycerin, unl. in  $\text{CCl}_4$  und Bzn. Im Gegensatz zum Trinitroglycerin ist es hygroskopisch u. nimmt an der Luft bis zu ca. 3% W. auf. In trockenem Zustand zeigt es für Nitrocellulose ausgezeichnetes Gelatinierungsvermögen, das sich aber bei Wassergehalt vermindert.

Das durch Nitrierung erhaltene Öl ist stets ein Gemisch der 2 isomeren Dinitroglycerine, zu deren Trennung man in folgender Weise verfährt: Man mischt Dinitroglycerin, das durch Lagern an der Luft ca. 3% W. aufgenommen hat, mit Kieselgur und setzt kleinere Proben dieses Gemenges Kältegraden aus, die man mehrfach zwischen 0 und  $-20^\circ$  wechseln läßt, wobei sie nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. Impft man nun Dinitroglycerin nach kurzer Luftlagerung mit Spuren dieser gefrorenen Mischung, so krystallisieren selbst große Mengen spontan unter B. großer, wasserheller, prismatischer Krystalle. Saugt man von diesen ab, so erhält man geringe Mengen eines beim Impfen und Abkühlen nicht mehr krystallisierenden Öles. Vf. bezeichnet das krystallisierende Prod. als *Dinitroglycerin K*, das fl. bleibende als *Dinitroglycerin F*.

Dinitroglycerin K. Die Krystalle haben die Zus.  $3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; ll. in W., A., Ä., schwerer in Bzl.; leicht umkrystallisierbar, besonders aus Bzl. F.  $26^\circ$ ;  $\text{Kp}_{15}$ , ca.  $145^\circ$  nicht ohne Zers.; geruchlos, brennend schmeckend. Das Krystallwasser, das beim Umkrystallisieren aus A., Ä. u. Bzl. festgehalten wird, entweicht leicht beim Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder an der Luft bei ca.  $40^\circ$ . Das wasserfreie Prod. ist ein nicht krystallisierbares Öl, wird beim Abkühlen zähe, bei ca.  $40^\circ$  fest, erweicht bei ca.  $30^\circ$  wieder;  $\text{Kp}_{15}$ ,  $146-148^\circ$  unter geringer Zers.,  $D^{15}$ , 1,47. Es steht bezüglich der Stoßempfindlichkeit dem Trinitroglycerin sehr nahe u. muß mit Vorsicht gehandhabt werden. Auf dem Platinblech erhitzt, detoniert es heftig. — Die Gelatinierfähigkeit für Kollodium u. Schießwolle ist beim Hydrat geringer als beim wasserfreien Prod. — Mit Benzoylchlorid gibt Dinitroglycerin K nach SCHOTTEN-BAUMANN den *Benzoyl-ester*; wasserfreie Krystalle, F.  $67^\circ$ ; l. in A., Ä. u. Bzl. — *p-Nitrobenzoyl-ester*, kleine, doppelseitige Pyramiden (aus h. A.), F.  $94^\circ$ ; ll. in Aceton und Chlf., wl. in h. A. — Einheitliche Salze des Dinitroglycerins konnten nicht erhalten werden.

Dinitroglycerin F. Verliert ebenfalls über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder bei  $40^\circ$  3%  $\text{H}_2\text{O}$ . Sowohl das wasserhaltige, wie das trockene Prod. verhält sich bezüglich Geruch, Geschmack, Löslichkeit, Kp., Empfindlichkeit gegen Schlag und Stoß wie Dinitroglycerin K im entsprechenden Zustand. — Die *Benzoyl-* und *Acetylverb.* sind nicht krystallisierbar und schwer zu reinigen. Der *p-Nitrobenzoyl-ester* bildet gelbliche, rhombische Blättchen (aus h. A.), F.  $81^\circ$ . — Mit Hilfe der Benzoyl- u. Nitrobenzoyl-ester wurden annähernd die Mengen bestimmt, in welchen sich bei verschiedenen Konzentrationen u. Temperaturen die beiden Dinitroglycerine nebeneinander bilden. Mit Salpeterschwefelsäure entstehen 70–75%, mit  $\text{HNO}_3$  allein 60–65% Dinitroglycerin K. Ein geringerer Gehalt des letzteren in Rohdinitraten wurde nicht beobachtet. — Aus beiden Dinitroglycerinen entsteht durch Nitrierung glatt Trinitroglycerin. Säuren bewirken Abspaltung von  $\text{HNO}_3$  und teilweise Weiteroxydation, Alkalien verseifen; dabei kann unter  $\text{HNO}_3$ -Abspaltung *Mononitrolycid*,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot$

$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ , entstehen; farblose, leicht bewegliche Fl.,  $D^{20}$ , 1,332,  $\text{Kp}$ ,  $174^\circ$  unter teilweiser Zers.

Mononitroglycerin. MIKOLAJCZAK beobachtete, daß bei der nach beendeter Nitrierung erfolgten Absättigung der  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{CaCO}_3$  sich ein krystallinischer Schaum absetzte, den er als ein Doppelsalz von *Mononitroglycerin* mit Calciumnitrat,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{NO}_3)$ , ermittelte, und aus dem er mit



$K_2SO_4$  ein Mononitrat des Glycerins von krystallinischer Struktur u. dem F. 53—54° erhielt. — Vf. verarbeitete das durch Ausäthern aus den eingedampften Mutterlaugen von der Dinitroglycerindarst. gewonnene Öl mit Kieselgur u. brachte dieses Gemenge in eine Kältemischung, worin es nach kurzer Zeit beim Reiben erstarrte; damit geimpft, erstarrten größere Mengen des Öles rasch zu festen, aus langen Prismen bestehenden MM., F. nach mehrfachem Umkrystallisieren aus wenig W., A. oder Ä. 58—59°,  $Kp_{15}$ . 155—160°. Die Krystallisationsfähigkeit ist nicht von dem Vorhandensein gebundenen W. abhängig. Das Mononitrat ist nicht explosiv und nähert sich in seinen Eigenschaften (Hygroskopizität, Viscosität, Flüchtigkeit) schon sehr dem Glycerin; D. 1,40. — Das Calciumnitratdoppelsalz hat die Zus.  $4C_3H_5(OH)_2(O \cdot NO_2) + Ca(NO_3)_2$ ; F. 117° (aus A.). — Bei der Weiternitrierung des Mononitrats entsteht ein Gemisch der beiden Dinitroglycerine, woraus seine Konstitution als  $\alpha$ -Mononitroglycerin,  $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$ , folgt; damit steht auch seine B. durch längeres Erhitzen von Nitroglycid mit W. im Einklang. — *Diacetylolester*, Krystalle,  $Kp.$  18—20°, unl. in W. — *Dibenzoylolester*, aus dem Mononitrat mit Benzoylchlorid in Pyridin; farblose Nadeln, F. 68—69°. — *Di-p-nitrobenzoylolester*, gelblichweiße Krystalle, wl. in h. A., ll. in Aceton u. Chlf.

Bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen des Mononitroglycerins durch wiederholtes Eindampfen und Waschen mit Ä. hinterblieb schließlich das  $\beta$ -Mononitroglycerin als Öl, das beim Impfen mit in Kieselgur erstarrtem Prod. krystallisierte; mkr., baumartig verzweigte Blättchen, F. 54° nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Ä. und schließlich aus W.;  $Kp_{15}$ . 155—160°; farb- und geruchlos, in Ä. und W. erheblich leichter als die  $\alpha$ -Verb., der es im sonstigen physikalischen Verhalten sehr ähnlich ist. Gibt keine  $Ca(NO_3)_2$ -Doppelverb. Beim vorsichtigen Weiternitrieren entsteht nur Dinitroglycerin F. Die Nitrierung zum Trinitrat erfolgt leichter als beim Mononitrat. — *Dinitrobenzoylolester*, gelbliche Prismen (aus A.), F. 152°; wl. in sd. A., Ä., Bzl. u. Chlf., ll. in Aceton. — Der Anteil des  $\beta$ -Nitrats an der Gesamtmenge des Mononitrats ist gering; es konnten nur 3,4% isoliert werden.

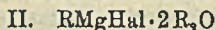
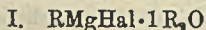
Aus dem Verhalten der Mononitrate bei der Weiternitrierung ergibt sich die Konstitution der Dinitrate. Dinitroglycerin F entsteht aus beiden Mononitraten, ist also die Verb.  $CH_2(O \cdot NO_2) \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_2(OH)$ ; das nur aus dem  $\alpha$ -Mononitrat erhaltliche Dinitroglycerin K hat die Konstitution  $CH_2(O \cdot NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(O \cdot NO_2)$ . — Bezüglich der Verwendbarkeit des Dinitroglycerins zur Verhinderung der Gefrierfähigkeit des *Nitroglycerins* ergeben sich folgende Gesichtspunkte: Die beiden Dinitroglycerine erstarren in wasserfreiem Zustand für sich oder gemischt zwar nicht, sind jedoch unter diesen Bedingungen ebenso gefährlich wie Trinitroglycerin. Wasserhaltig sind sie zwar ungefährlicher, doch krystallisieren alle durch Nitrierung erhaltlichen Dinitroglycerinmischungen an der Luft, sowohl als Rohprod., wie nach der Reinigung. Vermeidet man bei der Nitrierung jede Oxydation, setzt man z. B. der Nitriersäure etwas Harnstoff zu, so erhält man das Roh-Dinitroglycerin in der Regel direkt krystallisiert. Dynamite aus getrocknetem Dinitrat ziehen beim Liegen an der Luft rasch die zur Krystallisation erforderliche Menge W. an. — Für die Industrie bleibt Trinitroglycerin nach wie vor das vorteilhafteste. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1107—25. 9/5. [24/2.\*] Neu-Babelsberg. Zentralstelle für wissenschaftl.-techn. Unterss.)

HÖHN.

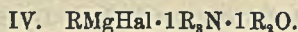
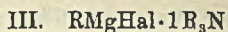
Joseph Zeltner, *Zur Kenntnis der Synthesen mittels metallorganischer Verbindungen*. Obwohl der früher von MENDELEJEV aufgestellte Satz, daß nur die Metalle der ungeraden Reihen zur B. metallorganischer Verb. befähigt seien, sich nicht als ganz richtig erwiesen hat, so hat sich doch ein gewisser Zusammenhang gezeigt zwischen der Lage des Elements im periodischen System und der besagten Fähigkeit. Letztere nimmt ihren Anfang bei den Elementen der I. Gruppe, erreicht

ihr Maximum bei den Elementen der II. Gruppe und nimmt dann bis zur VI. Gruppe wieder ab. Elemente der VI. und VII. Gruppe bilden keine metallorganischen Verbb. Die Metalle der VIII. Übergangsgruppe zeigen eine Neigung zur B. metallorganischer Verbb. Im Anschluß hieran gibt Vf. eine kurze Übersicht der bisher bekannten metallorganischen Verbb. Die typischen metallorganischen Verbb. werden von den Metallen der II. Gruppe gebildet. Die Zusammenstellung gleich gebauter Verbb. dieser Gruppe ergibt folgende Regel, welche die Ursache der verschiedenen synthetischen Wrkg. der metallorganischen Verbb. erläutert: Die Stabilität der verschiedenen metallorganischen Verbb. in den Grenzen einer Gruppe des periodischen Systems der *Elemente* steigt mit dem Atomgewicht des Metalls bei gleichem Radikal und mit dem Mol.-Gew. des Radikals bei gleichem Metall. Da nun der Zweck der Anwendung metallorganischer Verbb. die B. intermediärer instabiler Körper ist, so steigt die Anwendbarkeit der Metalle für Synthesen mit dem Fallen des At.-Gew. Die Vorzüge der GRIGNARD'schen Synthese vor den Synthesen mit Zink wurzeln also in dem kleineren At.-Gew. des Magnesiums. Es ist danach zu erwarten, daß berylliumorganische Verbb. noch reaktionsfähiger sein werden. Aus der gleichen Regel geht hervor, weshalb bei der Ketonsynthese aus Säurechloriden das *Zink* nicht durch *Magnesium* ersetzt werden kann. In allen Fällen, wo eine Rk. in mehreren Phasen verlaufen kann, und das Prod. der ersten Phase gewünscht wird, ist Zink dem Magnesium vorzuziehen. Kann aber die Rk. nur in einer Phase verlaufen, oder will man bei mehrphasischem Gange der Rk. die Endprodd. haben, so ist Magnesium wirksamer. Ziemlich allgemein ergibt sich auch noch folgende Regel: Bei der Anwendung von Zinkalkylen mit Propyl und höheren Radikalen fällt die Wertigkeit der resultierenden Hydroxylverbb. um eine Einheit. So bekommt man bei der Synthese von WAGNER anstatt sekundärer primäre Alkohole, aus Butylchlorid und Zinkpropyl anstatt eines tertiären einen sekundären Alkohol, was mit der wachsenden Stabilität der metallorganischen Verbb. mit höherem Mol.-Gew. des Radikals im Zusammenhang zu stehen scheint. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 393 bis 402. 3/4. 1908. [10(23)/12. 1907.] Kiew. Organ.-chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

W. Tschelinzew, *Über die gegenseitige Umwandlung der Magnesium-Ammonium- und Magnesiumoxonium-Komplexverbindungen*. Zu den bis jetzt bekannten Ätherkomplexen der magnesiumorganischen Verbb. (I. u. II.):



kommt nach früheren Unterss. des Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1487; C. 1907. II. 1230) noch der Typus mit einem Molekül Amin  $\text{R}_3\text{N}$  (III.) und nach den Ergebnissen der gegenwärtigen Arbeit ein vierter Typus der gemischten Amin-Ätherkomplexe (IV.):



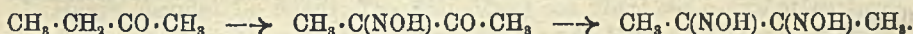
Es wurden, wie früher, thermische Effekte gemessen, u. zwar diejenigen, welche bei der Umwandlung der Ätherkomplexe in andere, der Aminkomplexe in andere, der Aminkomplexe in Amin-Äther- u. in reine Ätherkomplexe u. der Ätherkomplexe in Amin-Ätherkomplexe entstehen.

Aus seinen Versuchsdaten schließt der Vf., daß im Molekül einer individuellen *Organomagnesiumverbb.* zwei ganz verschiedene Stellen A und B existieren, welche beide durch Äthermoleküle besetzt werden können. Durch ein einfaches tertiäres Amin kann jedoch nur die eine Stelle (A) eingenommen werden. — Bei der Verdrängung der Äther durch andere Äther u. der Amine durch andere Amine behält diejenige Verb. das vollkommene Übergewicht, deren Anlagerungswärme für indi-

viduelle, magnesiumorganische Verbb. die größere ist. Es kann hierbei natürlich auch eine Verteilung eintreten.

Bei der Einw. von Äthern auf Aminate mit aromatischen Aminen findet in erster Phase Anlagerung, in der zweiten Verdrängung statt. Bei Aminaten mit Fettaminen beobachtet man nur Anlagerung, und mit der B. der amin-ätherischen Komplexe (IV.) ist der Prozeß beendet. — Geht man umgekehrt von Monoäthern aus, so kann nur Verdrängung erfolgen; der von der Stelle A verdrängte Äther lagert sich dann aufs neue an, aber an die Stelle B. Hierbei entsteht ein amin-ätherischer Komplex, welcher mit dem bei der Einw. von Äthern auf Aminate erhaltenen identisch ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 646—55. 11/3. [21/2.] Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

**A. Gandarin, Über die Darstellung von Dimethylglyoxim.** Seit einiger Zeit hat sich das *Dimethylglyoxim* als außerordentlich empfindliches Reagens zum qualitativen Nachweis von Nickel neben Kobalt und unter anderen Bedingungen von Kobalt neben Nickel, sowie als anwendbar zur genauen quantitativen Nickelbest. erwiesen. Da der allgemeinen Anwendung des Dimethylglyoxims dessen hoher Preis im Wege stand, versucht Vf., eine billige Darstellungsweise für diese Substanz anzuarbeiten. Dies gelang durch Nitrosieren und darauf folgendes Oximieren von Methyläthylketon:



Zu einer frisch bereiteten Lsg. von 850 ccm Methyläthylketon und 30 ccm Salzsäure (D. 1,19) werden unter lebhaftem Turbinieren allmählich 1000 ccm Amylnitrit zugesetzt, wobei die Temperatur durch Kühlung immer bei 40—50° gehalten werden muß. Dann werden sofort 800 g Eis und 378 g NaOH in 800 ccm W. zugesetzt,  $\frac{1}{2}$  Stunde geschüttelt, durch Abheben und Ausäthern vom Amylalkohol befreit und die wss. Lsg. sofort mit Hydroxylaminchlorhydrat umgesetzt. Ausbeute 600—700 g Dioxim. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 414—16. 3/4. Moskau. Organchem. Lab. der Techn. Hochschule.) POSNER.

**F. Epifanow, Über die Oxybehensäure.** Von den zahlreichen möglichen Oxybehensäuren kennt man bis jetzt nur die  $\alpha$ -Oxybehensäure, welche von FILETI (Gaz. chim. ital. [2] 27. 298; C. 97. II. 1101) aus der  $\alpha$ -Brombehensäure dargestellt wurde. Der Vf. gewann eine weitere Oxybehensäure, indem er, von der Brassidin-säure ausgehend, mit HBr aus ihr eine Brombehensäure erhielt und diese durch wss. Kalilsg. in die entsprechende *Oxybehensäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{17} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{23} \cdot \text{COOH}$ , überführte; F. 89—91°; 100 Tle. Ä. lösen bei 17° 0,36 Tle. S., 100 Tle. A. 0,59 Tle. — Die Ausbeute an reinem Prod. beträgt 57% der Theorie (von Brombehensäure ausgehend). —  $\text{Na} \cdot \text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_3$ , weiße Wäzchen;  $\text{Ag} \cdot \text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_3$ , aus dem Natriumsalz u.  $\text{AgNO}_3$  darstellbar;  $\text{Ca}(\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_3)_2$ , in W. wl. — *Jodbehensäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_3\text{J}$ , wird aus der Oxyssäure u.  $\text{PJ}_3$  erhalten; sie ist durch Zn und HCl in Behensäure überführbar. — Durch Erhitzen der Oxyssäure mit Essigsäureanhydrid erhält man die *Acetyloxybehensäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ , vom F. 40°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 133—38. 11/3. Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

**Martin Onslow Forster u. Hans Eduard Fierz, Die Triazogruppe.** Teil II. *Azoimide des Propionsäureesters und des Methyläthylketons.* (Vgl. S. 937.) Während  $\alpha$ -Triazopropionsäureester sich genau wie der Triazoessigester verhält, kann der  $\beta$ -Triazopropionsäureester nicht in die freie S. verwandelt werden, da die Triazogruppe außerordentlich leicht durch Hydrolyse als Stickstoffwasserstoffsäure abgespalten wird. Die beiden Triazoderivate des Methyläthylketons mit der Triazo-

gruppe in 1 oder 3 sind dem Triazoaceton sehr ähnlich. Bei diesen aliphatischen Azoimiden wird der Geruch der Stammverb. durch den Eintritt der Triazogruppe stark herabgesetzt, während aromatische Azoimide gewöhnlich einen besonderen charakteristischen Geruch besitzen; sie unterscheiden sich ferner durch das Fehlen der Lichtempfindlichkeit von den aromatischen Verb. —  $\alpha$ -Triazopropionsäure,  $C_6H_5O_2N_3 = CH_2 \cdot CHN_3 \cdot CO_2H$ , aus dem Ester durch Hydrolyse mit 1 Mol. KOH erhalten, Öl, erstarrt in fester  $CO_2$  krystallinisch, F.  $0^\circ$ ; wird durch konz.  $H_2SO_4$  unter stürmischer Gassentw. zers.; Zinnchlorür und HCl spalten N ab. Ag.  $C_6H_4O_2N_3$ , weiße Nadeln aus W., explodiert beim Erhitzen, sehr lichtempfindlich. Die S. wird beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali unter N- und  $NH_3$ -Entw. zers.; hierbei entsteht die nicht näher untersuchte Verb.  $C_{10}H_{11}O_2N$ , F.  $153^\circ$  (Gasentw.), l. in Alkali. —  $\alpha$ -Triazopropionsäureäthylester,  $C_6H_5O_2N_3$ , aus 100 g  $\alpha$ -Brompropionsäureester, 50 g A. und 50 g Natriumazid, in W. gel., bei 24-stdg. Kochen unter Rückfluß, farbloses Öl, Kp.  $46^\circ$ ,  $D_{20}^{25}$  1,065, mit Wasserdampf flüchtig. —  $\alpha$ -Triazopropionamid,  $C_6H_5ON_3$ , aus dem Ester, in A. gel., beim Schütteln mit wss.  $NH_3$ , rechtwinklige Tafeln aus Bzl., F.  $79^\circ$ ; die h., wss. Lsg. löst gelbes  $HgO$ . —  $\beta$ -Triazopropionsäureäthylester,  $C_6H_5O_2N_3 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , aus 70 g  $\beta$ -Jodpropionsäureester, in A. gel., u. 30 g Natriumazid in wenig W. bei 6-stdg. Kochen; um ein jodfreies Prod. zu erhalten, muß man nach Isolierung des Esters noch einmal mit  $NaN_3$  kochen; farbloses Öl, Kp.  $62^\circ$ ,  $D_{19}^{19}$  1,087, leicht mit Wasserdampf flüchtig.

3-Triazobutanon-2,  $C_4H_7ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CHN_3 \cdot CH_3$ , aus 60 g 3-Chlorbutanon-2 (KLING, C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 312; C. 1905. I. 724) u. 40 g Natriumazid, in W. gel., bei 24-stdg. Schütteln in Ggw. von wenig Essigsäure, farbloses Öl, Kp.  $46^\circ$ ,  $D_{18}^{18}$  1,057; kann der Lsg. in sehr verd. Alkali durch Ä. nicht entzogen werden; wird durch überschüssiges Alkali oder konz.  $H_2SO_4$  zers. — Semicarbazon,  $C_6H_{10}ON_3$ , weiße Tafeln aus Bzl. + PAe., F.  $94^\circ$ , ll. in den gewöhnlichen Mitteln außer PAe.; bei längerer Einw. von überschüssigem Semicarbazid scheint das Bissemicarbazon des Dimethylglyoxals zu entstehen. Das Oxim konnte nicht erhalten werden, da  $N_2H$  leicht abgespalten wird. — 1-Triazobutanon-2,  $C_4H_7ON_3 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , aus 70 g 1-Chlorbutanon-2 und 50 g  $NaN_3$  in 300 ccm W. und sehr wenig Essigsäure bei 6–8-stdg. Schütteln, Öl, Kp.  $56^\circ$ ,  $D_{18}^{18}$  1,084, ist beständiger als das Isomere. — Semicarbazon,  $C_6H_{10}ON_3$ , weiße Nadeln aus Bzl., F.  $101^\circ$ . — Oxim,  $C_4H_8ON_2$ ; p-Toluolsulfonylderivat des Oxims,  $C_{11}H_{14}O_2N_2S$ , farblose Nadeln aus PAe., F.  $72^\circ$  (Zers.). (Proceedings Chem. Soc. 24. 54. 28/2.; Journ. Chem. Soc. London 93. 669–78. April. London. South Kensington. S. W. Royal College of Science.)

FRANZ.

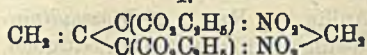
A. Haller u. P. Th. Müller, *Refraktometrische Untersuchungen einiger Methan-derivate, in welchen zwei und drei Wasserstoffatome durch negative Radikale ersetzt sind.* (Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1904. I. 870; 1905. I. 349.) Nachzutragen ist folgendes. Cyancarbonsäureäthylester,  $CN \cdot COOC_2H_5$ ,  $D_{20}^{20}$  1,0034,  $n_D = 1,3821$ . — Cyanozalsäuremethylester,  $CN \cdot CO \cdot COOCH_3$ ,  $n_D = 1,4916$  (in Toluol,  $p = 3,7811$ ). —  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -äthoxycrotonsäureäthylester,  $CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : C(CN) \cdot COOC_2H_5$ ,  $n_D = 1,4936$  (in Toluol,  $p = 7,0570$ ). (Ann. Chim. et Phys. [8] 14. 125–44. Mai.)

DÜSTERBEHN.

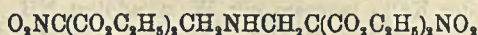
A. Battaglia, *Einwirkung von Formaldehyd auf das Ammoniumsalz des Nitromalonesters.* ULPIANI u. PANNAIN (Gaz. chim. ital. 33. I. 379; C. 1903. II. 578) erhielten durch Einwirkung von Formalin auf den Nitromalonester in Gegenwart von  $NH_3$  einen Ester, dem sie die Formel I. gaben. Nach den Angaben von ULPIANI und PANNAIN haben Vff. auf eine wss. Lsg. des  $NH_4$ -Salzes des Nitromalonesters eine 40%ige Formaldehydlsg. wirken lassen. Die erhaltene Verbindung

$C_{16}H_{26}O_{12}N_2$ , durchsichtige Krystalle, F.  $46^\circ$ , entsprach den von ULPIANI und PANNAIN angegebenen Eigenschaften; sll. in A., Ä., Essigsäure, unl. in W. und verd.  $NH_3$ , beim Erhitzen sich zers. Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Bzl. 406—456, ber. 451, ebullioskopisch in Ä. 403. Bei Einw. von trockenem  $NH_3$  auf eine Lsg. der Verb., F.  $46^\circ$ , in absolutem Ä. entsteht das  $NH_4$ -Salz des Nitromalonesters,  $C_7H_{12}O_4N_2$ , F.  $150^\circ$ , l. in W. und A. In essigsaurer Lsg. gibt die Verb. (1 g) auf allmählichen Zusatz von  $KNO_3$ -Lsg. ein Nitrosamin,  $C_{16}H_{24}O_{12}N_4$ ; in absolut äth. Lsg. bildet sie (5,5 g) mit 3 ccm Diäthylamin das Diäthylaminsalz des Nitromalonesters,  $C_{11}H_{22}O_6N_2$ , Krystalle (aus A.), F.  $123^\circ$ , das auch aus dem Nitromalonester durch Diäthylamin erhalten wurde. Das ganze Verhalten der Verb., F.  $46^\circ$ , spricht dafür, daß ihr statt der Formel I. wohl eher die Formel II. zukommt. Eine

I.



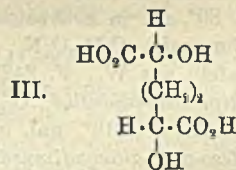
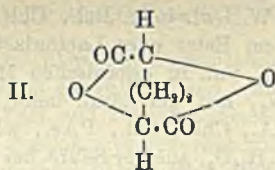
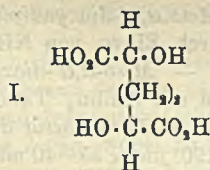
II.



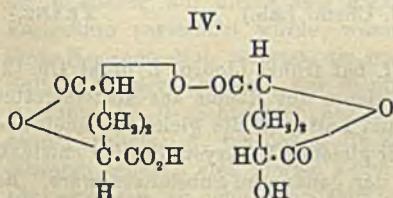
doppelte Bindung ließ sich in der Verb. nicht nachweisen; bei Einw. von Br im Lichte bildete sich neben HBr ein Öl, das, mit Ä. behandelt, eine krystallinische, nicht weiter untersuchte M. bildet. (Gaz. chim. ital. 38. I. 356—60. 25/4. 1908. [31/12. 1907.] ROTH-Cöthen.

Henry Rondel Le Sueur, *Die Einwirkung von Hitze auf  $\alpha$ -Oxycarbonsäuren.*

IV. Teil. *Racemische  $\alpha, \alpha'$ -Dioxyadipinsäure und Meso- $\alpha, \alpha'$ -dioxyadipinsäure.* (III. Teil: Journ. Chem. Soc. London 91. 1365; C. 1907. II. 1236.) (Kurzes Ref. über einen Teil dieser Arbeit nach Proceedings Chem. Soc.: C. 1907. II. 1969.) Die aus Adipinsäure über das Säurechlorid erhaltene Dibromadipinsäure geht beim Kochen der wss. Lsg. ihres Na-Salzes in zwei  $\alpha, \alpha'$ -Dioxyadipinsäuren über, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden können. Beide SS. werden durch Permpanganat zu Bernsteinsäure oxydiert, unterscheiden sich aber durch ihr Verhalten beim Erhitzen, wobei die S. vom F.  $146^\circ$  ein Dilacton, die S. vom F.  $174^\circ$  ein Lactonlactid liefert. An der Raumformel der rac. Säure I. läßt sich nun die Möglichkeit zur B. eines Dilactons leicht erkennen, während bei der Mesosäure III.



nur ein HO· und ·CO<sub>2</sub>H genähert stehen, so daß aus 2 Mol. des Monolactons ein Lactid IV. entstehen kann. Die Richtigkeit dieser Ableitung ergibt sich aus der Spaltbarkeit der S. I. mittels Cinchonidin. Durch diese Unters. ist die entgegengesetzte Ansicht ROSENLEWS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2090; C. 1904. II. 23) über die beiden  $\alpha, \alpha'$ -Dioxyadipinsäuren als unrichtig erwiesen worden.



Experimentelles. 150 g Adipinsäure werden mit  $PCl_5$  in das Säurechlorid verwandelt zu den 280 g Brom langsam gegeben werden; man erwärmt das Gemisch bis zum Verschwinden des Br auf dem Wasserbad, gießt das Prod. langsam in 450 ccm Ameisensäure (D. 1,2) und erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade; die beim Erkalten auskrystallisierende  $\alpha, \alpha'$ -Dibromadipinsäure,  $C_8H_8O_4Br_2$ , bildet pris-

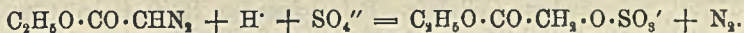
matische Nadeln aus Ameisensäure (D. 1,22), F. 192—193°. — 190 g der rohen S. trägt man in 600 ccm W. ein, neutralisiert mit NaOH, kocht 3 Stdn. unter Rückfluß u. wiederholt das Neutralisieren und Kochen; die h. Lsg. des Na-Salzes fügt man zu einer h. Lsg. von Kupfersulfat; das nach mehreren Stdn. auskrystallisierte Cu-Salz wird mit H<sub>2</sub>S zers. und die Lsg. der SS. eingedampft; 82 g des feingepulverten u. getrockneten Rückstandes kocht man fünfmal mit je 250 ccm Aceton aus; beim Einengen der k. filtrierten Lsgg. erhält man *rac. α,α'-Dioxyadipinsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (I), kleine Tafeln aus Aceton + Chlf., F. 146°, sl. in W., A., wl. in sd. Aceton, unl. in Ä., Chlf., PAe., Bzl.; zweibasische S.; Silbersalz, Ag<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, krystallinischer Nd. — Beim Erhitzen auf 160—170° bei 25—30 mm entsteht das *Dilacton*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (II), als krystallinisches Sublimat, F. 134°, unl. in PAe., A., k. W., ll. in k. Aceton, sd. A., aus dem es in Tafeln krystallisiert; verbindet sich in der Kälte langsam mit W. u. addiert NH<sub>3</sub> oder Anilin. — *Rac. α,α'-Dioxyadipinsäureamid*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Dilacton beim 8-stdg. Erhitzen mit gesättigtem, alkoh. NH<sub>3</sub> auf 120°, Tafeln aus 92%ig. A., F. 177° (Gasentw.), ll. in k. W., wl. in sd. A., unl. in Ä., PAe., Aceton, Chlf. — *Rac. α,α'-Dioxyadipinsäuredianilid*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus 2 g der Säure und 6 g Anilin bei 7-stdg. Kochen, Tafeln aus A., F. 186°, unl. in Ä., Bzl., Chlf., PAe., wl. in sd. Aceton und A. — Zur Spaltung löst man 29 g *rac. Säure* in 450 ccm W. und fügt 50 g Cinchonidin hinzu, das sich beim Erwärmen auflöst; das sich abscheidende Salz der d-Säure wird aus W. umkrystallisiert, bis der Drehungswert konstant ist. Hierauf fällt man die Base mit NH<sub>3</sub> und führt die Säure in das Cu-Salz über, das mit H<sub>2</sub>S zers. wird. — *d-α,α'-Dioxyadipinsäure* bildet Nadeln aus Aceton + Chlf., F. 157° (unter Aufschäumen),  $[\alpha]_D^{16} = +3,8^{\circ}$  (0,9866 g in 16 ccm der wss. Lsg.), nach dem Neutralisieren mit NH<sub>3</sub>  $[\alpha]_D^{11} = -21,4^{\circ}$  (0,9866 g in 20 ccm der wss. Lsg.); die l-Säure konnte nicht isoliert werden.

*Meso-α,α'-dioxyadipinsäure* bleibt beim Auslösen der *rac. Säure* mit sd. Aceton zurück; C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (III), bildet Tafeln aus A., F. 174°, unl. in Ä., PAe., swl. in Chlf., Aceton, k. A., ll. in W., sd. A.; läßt sich nicht spalten; zweibasische Säure. Silbersalz, Ag<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, krystallinisch. — *Dimethylester*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus 10 g Ag-Salz, in Bzl. suspendiert, und 12 g CH<sub>3</sub>J bei 3-stdg. Erwärmen, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 89°, zll. in k. Aceton, A., W., wl. in k. Bzl., Chlf. — *Meso-α,α'-dioxyadipinsäureamid*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Ester oder Lactonlactid durch Einw. von NH<sub>3</sub>, Tafeln aus W., F. 242° (Zers.), unl. in organischen Mitteln. — *Meso-α,α'-dioxyadipinsäuredianilid*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus der Säure beim Kochen mit Anilin, Tafeln aus A., F. 216°, unl. in W., Ä., Chlf., Bzl., PAe., wl. in A. — *Lactonlactid der Meso-α,α'-dioxyadipinsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus der Säure bei 180—190° unter 35—40 mm, glasige M., zers. sich oberhalb 250°, ohne zu schm., unl. in W., A., Aceton, Chlf., Ä., Bzl.; gibt beim Kochen mit konz. NH<sub>3</sub> das Diamid neben dem NH<sub>4</sub>-Salz der Mesosäure. (Proceedings Chem. Soc. 24. 70. 30/3.; Journ. Chem. Soc. London 93. 716—25. April. London. St. THOMAS Hospital. Chem. Lab.) FRANZ.

O. Hesse, *Notiz über Dehydärcetsäure*. Vf. hat früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 73. 152; C. 1906. I. 1103) die beim Umkrystallisieren des Rheins aus Acetessigestern entstehende *Rheinsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, beschrieben und hatte, da die gleiche S. auch aus Chrysophansäure, Emodin und Physcion bei der gleichen Umkrystallisation entsteht, angenommen, daß diese S. ein Spaltungsprod. der genannten Substanzen wäre. Es zeigte sich nun, daß dieselbe S. auch beim Umkrystallisieren von Alizarin aus Acetessigestern entsteht, und daß die vermeintliche Rheinsäure nichts anderes als *Dehydärcetsäure* ist, die immer beim Erhitzen von Acetessigestern entsteht. Über die Salze dieser S. gibt Vf. einige Beobachtungen, die von denen GEÜTERS abweichen. — K-Salz. Scheidet sich beim Verdunsten der wss. Lsg. teils gallertartig,

teils undeutlich krystallinisch ab. Beim Befeuchten der getrockneten M. effloresciert das Salz in zarten, gekrümmten Fäden. — Na-Salz. Aus konz. wss. Lsg. zarte Nadeln von der Zus.  $C_8H_7O_4Na + H_2O$ ; aus mäßig konz. Lsg. Nadeln von der Zus.  $(C_8H_7O_4Na)_2 + 3H_2O$ . Das von GEUTHER beschriebene Salz  $C_8H_7O_4Na + 2H_2O$  konnte nicht erhalten werden. — Ca-Salz,  $(C_8H_7O_4)_2Ca$ , von GEUTHER als rhombische Säulen beschrieben, bildet Rhomboeder; swl. in k. W., zll. in h. W. — Pb-Salz,  $(C_8H_7O_4)_2Pb$ . Konzentrisch gruppierte Nadeln aus der wss. Lsg. des K-Salzes mit Bleiacetatlg. — *Dehydracetsäuremethylphenylhydrazid*,  $C_{14}H_{10}O_3N_2$ . Durch zweistündiges Erhitzen von Dehydracetsäure mit 2 Teilen Methylphenylhydrazin auf  $140^\circ$ . Blaßgelbe Nadeln aus A., F.  $148^\circ$ , ll. in h. A., swl. in h. W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 390—92. 3/4.) POSNER.

**Bror Holmberg, Esterbildung durch Massenwirkung von Anionen.** Anschließend an die Arbeit von G. BREDIG u. P. F. RIPLEY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4015; C. 1907. II. 2037) hat Vf. nachgewiesen, daß auch bei Nitraten und Sulfaten die B. von Doppelestern die Ursache des H-Ionenverbrauches ist. — Fügt man zu einer Lsg. von  $NaNO_3$  in W. *Diazoessigester*, dann in kleinen Portionen verd.  $HNO_3$  und schüttelt unter Kühlung, so geht die Rk. unter N-Entw. vor sich; das ausgeschiedene Öl wird ausgeäthert und fraktioniert. Die Fraktion  $155\text{—}160^\circ$  besteht hauptsächlich aus *Glykolsäureester*; das *Glykolsäureesternitrat* siedet unter ca. 20 mm bei etwa  $77^\circ$  und bildet ein farbloses Öl von angenehmem Geruch;  $D_{20}^{25}$  1,235. Bei dem Vers., die Substanz unter gewöhnlichem Druck zu destillieren, trat Explosion ein. — Verarbeitet man den Diazoester in ähnlicher Weise unter Anwendung von  $Na_2SO_4$  und verd.  $H_2SO_4$  u. neutraliert nach beendeter Rk. mit  $NaOH$ , so läßt sich nach Abscheidung von wenig Glykolsäureester das *estersaure Salz*  $C_2H_3O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3 \cdot ONa$  isolieren. Dasselbe bildet weiße, seidenglänzende Blätter aus h. A.; sll. in W., ll. in h. A.; ist an feuchter Luft zerfließlich. Die Lsg. gibt mit Ba-Salzen in der Kälte nur sehr langsam Ausscheidung von  $BaSO_4$ , schneller beim Erwärmen. — Bei Zers. von Diazoessigester in Ggw. von Sulfaten verläuft also neben der Glykolsäureesterbildung die Rk.:



Bei quantitativen Verss. über die Doppelsterausbeute wurde die Menge der während der Rk. verbrauchten Säure bestimmt. Man setzte zu einer Lsg. von genau bekanntem Gehalt an Salz und Diazoessigester eine Säurelg. in Portionen von je 2 ccm, wobei eine neue Portion erst zugefügt wurde, wenn die durch die vorige hervorgerufene N-Entw. aufgehört hatte. War schließlich der Ester vollständig verbraucht, so titrierte man den kleinen Säureüberschuß mit  $\frac{1}{10}$ -n. Baryt zurück. Die Säurelg. bestand aus  $\frac{1}{10}$ -n.  $HNO_3$  ( $H_2SO_4$ ) u. enthielt so viel  $KNO_3$  ( $K_2SO_4$ ), daß sie in bezug auf dieses Salz gleich konz. war wie die Rk.-Lsg. Wo  $HNO_3$  oder Essigsäure verwendet wurde, waren ihre ebenfalls  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. mit  $K_2SO_4$  bis zu einer Konzentration versetzt, die um  $\frac{1}{10}$  Mol. größer war als die Konzentration des Sulfats in der Rk.-Lsg. Zur Kontrolle über die Beendigung der Rk., sowie zur Prüfung der Brauchbarkeit der Methode überhaupt, machte man im allgemeinen zwei Parallelverss., bei denen die Zeit bis zum Zurücktitrieren variiert wurde. Bei Nitraten ergeben sich hierbei keine gut stimmenden Zahlen, weil der *Nitratglykolsäureester* sich zu schnell hydrolysiert. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Verss. ist ersichtlich, daß man bei niedriger Temperatur und mit möglichst großer Anionenkonzentration arbeiten muß, um die günstigste Ausbeute an Doppelester zu bekommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1341—46. 9/5. [6/4.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

C. Hauessermann, *Über die Einwirkung der Salpetersäure auf Cellulose.* (Vgl. MÜLLER, S. 239.) Cellulose liefert mit  $\text{HNO}_3$  sowohl Additions-, als auch Substitutionsprodukte. Die durch Eintauchen von Baumwolle in k.  $\text{HNO}_3$  der D. 1,1—1,45, Abpressen und 3—4-tägiges Trocknen im Vakuum über  $\text{CaO}$  gewonnenen Präparate (KNECHT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 549; C. 1904. I. 872) sind *Additionsprodd.*, weil sie mit k. W. die aufgenommene S. abspalten und ein Fasermaterial hinterlassen, das sich von dem ursprünglichen chemisch dadurch unterscheidet, daß es in J-KJ-Lsg. eine schwarzblaue, beim Waschen mit W. wieder verschwindende Färbung annimmt. Läßt man die Baumwolle in der  $\text{HNO}_3$ , so erfolgt unter Zerfaserung u. B. l. Substanzen Dissoziation, bezw. Hydrolyse, daneben wohl auch zum Teil Oxydation; nennenswerte Mengen von Salpetersäureestern entstehen nicht. — Bei genügend langer Berührung mit  $\text{HNO}_3$ , deren D. 1,45 übersteigt, verwandelt sich Cellulose dagegen in *Salpetersäureester*, die gegen W. beständig sind u. sich nach dem Entsäuern mit J-KJ-Lsg. nicht färben. Durchtränkt man Cellulosefasern mit überschüssiger konz. S. u. entfernt die Fl. vor Beendigung der Einw., so färbt sich das Prod. mit J-KJ-Lsg. schwarzblau. Cellulose gibt also auch mit starker  $\text{HNO}_3$  zunächst ein Additionsprod., das in Bereicherung mit überschüssiger S. unter Wasserabspaltung in den Ester übergeht. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 3. 121—22. 1/4. Ludwigsburg.) HÖHN.

Berthold Bassow und Waldemar v. Bongó, *Über die Einwirkung wasserfreier Salpeter- und Schwefelsäure auf Cellulose.* Starke  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst Cellulose unter Abbau des Moleküls, während sich Cellulose andererseits bei der Behandlung mit 99,7%ig.  $\text{HNO}_3$  (VALENTINER & SCHWARZ, Leipzig-Plagwitz) in eine schleimige, schlecht auswaschbare, beim Eintragen in eiskaltes W. halbfest u. stückig werdende Masse verwandelt. Die Vf. studieren die Veränderung der Cellulose durch Säuregemische, die einerseits verhältnismäßig viel, andererseits wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthalten, und gelangen zu folgenden Resultaten: Bei der Einw. von überschüssiger, wasserfreier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  auf Cellulose tritt erst dann B. von in W. unl. *Salpetersäureestern* ein, wenn auf 7 Teile  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mindestens 1 Teil  $\text{HNO}_3$  angewandt wird. Die dabei in geringer Ausboute entstehende Nitrocellulose ist kurzfasrig u. enthält bis zu 37,79% unveränderte Cellulose. Bei steigendem  $\text{HNO}_3$ -Gehalt der Nitrieremischung steigt der N-Gehalt der Prodd. bis auf 13,48%, einem Gemisch von Penta- und Hexanitrocellulose entsprechend. Die höchst nitrierten Cellulosen, die bei der Verwendung von technischen (wasserhaltigen) Nitriersäuren entstehen, lassen sich bei Ausschluß von W. nicht darstellen. Bei Verwendung von 1 Tl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 3 Tln.  $\text{HNO}_3$  erfolgt eine plötzliche Abnahme des N-Gehaltes der Nitrocellulosen, der bei steigendem  $\text{HNO}_3$ -Gehalt in der Nitrieremischung wieder zunimmt, um dann bei reiner  $\text{HNO}_3$  auf 10,98% herabzusinken. Die Ausbeuten steigen und fallen im allgemeinen mit dem N-Gehalt der gebildeten Nitrocellulosen. Die Löslichkeit der unter Wasserausschluß gebildeten Salpetersäureester in Ä.-A. ist im allgemeinen gering; sie erreicht ihren Höhepunkt bei dem mit 1 Tl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 8 Tle.  $\text{HNO}_3$  erhaltenen Prod. — Entgegen den Literaturangaben werden die Cellulosenitrate von SCHWEIZERSchem Reagens bei andauerndem Schütteln glatt gelöst. Nitrocellulose von hohem N-Gehalt zerfällt dabei zu kurzen Fasern; schließlich hinterbleibt eine geringe Menge einer braunen, amorphen M. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 732—37. 17/4. [4/3.] Leipzig.) HÖHN.

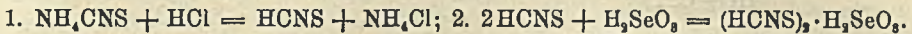
Carl Kullgren, *Der Einfluß der Schwefelsäure bei der Nitrierung, speziell von Cellulose.* Vf. folgert aus den Resultaten von SSAPOSHNIKOW, KÜSTER u. KREMANN, LUNGE u. a., daß die *Salpetersäure* nur dann nitrierend wirkt, wenn sie als Verb.  $\text{HNO}_3$ , nicht als ein Hydrat vorliegt. Die Wrkg. der *Schwefelsäure* besteht darin,



daß sie aus den Hydraten die  $\text{HNO}_3$  frei macht. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 3. 146—49. 15/4. Stockholm. Artillerie- u. Ingenieurhochschule.)  
HÖHN.

Walter Vieweg, *Neue Zellstoffkonstanten*. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 865—67. 8/5. — C. 1908. I. 1617.)  
HÖHN.

W. N. Iwanow, *Über die rhodanselenige Säure und die Bestimmung des Selen* mit ihr. Mischt man Lsgg. von Rhodanammionium oder -kalium mit seleniger S., so scheidet sich, besonders rasch beim Erwärmen, die rote Modifikation des Selen aus. Läßt man jedoch auf die Mischung in der Kälte  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder am besten  $\text{HCl}$  einwirken, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur nicht Se, sondern ein voluminöser, krystallinischer Nd. von *rhodanseleniger Säure (disulfocyanseleuiger Säure)*,  $(\text{HCNS})_2 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ , wahrscheinlich nach:

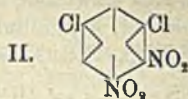
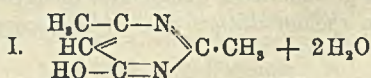


Zu ihrer Darst. löst man 10 g metallisches Se in  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4), dampft zur Trockene ein, löst den Rückstand in k. W., filtriert, bringt auf 200 ccm, mischt 50 ccm dieser Lsg. mit dem gleichen Volumen  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lsg. (1:5) und fällt unter Rühren mit 25%ig.  $\text{HCl}$ . Es sind durchscheinende, seidenweiche, sich fettig anfühlende, weißliche, viereckige Blättchen, welche allmählich unter Zers. gelb mit Goldglanz werden u. beim Stehen schwarzes Se abscheiden; aus verd. Lsg. scheiden sich bisweilen pyramidische Krystalle aus. Die sehr unbeständige S. wird durch Erwärmen, W., A., Glycerin, SS. und Alkalien unter Ausscheidung von rotem Se zers.; sie geht mit Bzl. u.  $\text{CS}_2$  teilweise in eine gelbliche Lsg. über, aus welcher sich auf Zusatz von W. das Se in roter, kolloidaler Form abscheidet. Frisch abgeschieden, geht dieses mit rhodanseleniger S. wieder in Lsg.  $\text{HNO}_3$  löst unter Oxydation zu seleniger S. und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Bunsenflamme zeigt die blaue Färbung des Se. — Da Te unter gleichen Bedingungen nur einen braungelben, amorphen Nd. (von Te + S) gibt, so kann man *Selen und Tellur so unterscheiden*.

Die Unbeständigkeit der rhodanselenigen Säure gestattet, sie zur quantitativen *Best. des Selen* zu benutzen. Man verd. eine Lsg., die etwa 0,1—0,4 g Se enthält, mit W. auf 600 ccm, setzt 25 ccm  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (1:5) u. nach dem Umrühren 150 ccm 25%ig.  $\text{HCl}$  zu, erhitzt 12 Stunden auf dem Dampfbade, läßt über Nacht stehen, filtriert den ausgeschiedenen roten Nd. (Se + S) auf ein gewogenes Filter, wäscht mit h. W., trocknet bei 105° u. wägt. Zur Best. des Schwefels behandelt man den Nd. mit Königswasser, dampft mit  $\text{HCl}$  ein und bestimmt den S wie üblich als  $\text{BaSO}_4$ . Dann bringt man den Gehalt des S vom Gewicht des ersten Nd. in Abzug. Die Methode hat vor der Best. des Se mittels  $\text{SO}_2$  manche Vorteile. (Chem.-Ztg. 32. 468. 9/5. St. Petersburg.)  
BLOCH.

F. M. Jaeger, *Beiträge zur Krystallonomie der cyclischen Kohlenstoffverbindungen. o-Nitrosoacetanilid* (vgl. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1083; C. 1907. I. 1190). F. 108°. Monokline, dicke Tafeln oder lange Prismen, 0,8940 : 1 : 0,7295,  $\beta = 97^\circ 54'$ . Sehr vollkommene basale Spaltbarkeit.  $D^{15}$ . 1,351. — *o-Nitrosoacetanilid* (vgl. HÜBNER, LIEBIGS Ann. 209. 352). F. 93°. Aus verd. A. dünne, monokline Blättchen, 0,8935 : 1 : 1,9198,  $\beta = 96^\circ 9'$ . Positive Doppelbrechung. Zeigt gleichzeitig die geneigte und die horizontale Dispersion.  $D^{15}$ . 1,419. — *2,4,6-Trichlorbenzamid* (MONTAGNE, Rec. trav. chim. Pays-Bas 21. 386; 26. 277; C. 1903. I. 151; 1907. II. 1243). F. 181°. Aus A. + PAe. + Bzl. rhombisch-biphenoidisch, 0,5380 : 1 : 1,5180. Unvollkommene Spaltbarkeit nach {011}.  $D^{15}$ . 1,618. — *Lupeon*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ , F. 170° (COHEN Darsteller, Diss. Utrecht 1906). Durch Oxydation mittels Chromsäure in Bzl.-Lsg. des Lupeols, eines sekundären Alkohols aus Guttapercha,

Rechtsdrehung für Na-Licht  $[\alpha]_D = +63^\circ 6'$ . Aus h. Aceton schöne, rhombische (bipyramidale) Säulchen, 0,8071 : 1 : 1,2248. Vollkommen spaltbar nach {011}.  $D^{18}$  1,115. — *Cholestenon* (DIELS u. ABDERHALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3099; 39. 884; WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 519. 2008; C. 1904. II. 1534; 1906. I. 908. 1228; II. 224). Aus Äthylacetat monoklin-prismatische Säulen oder hexagonal umgrenzte Platten, 1,8463 : 1 : 1,3538,  $\beta = 104^\circ 44'$ . Unvollkommen spaltbar nach m.  $D^{15}$  1,071. — *Tetrabromid des  $\beta$ -Phytosterinacetats*. Durch Anlagerung von 4 Atomen Brom in äth.-essigsaurer Lag. an  $\beta$ -Phytosterylacetat aus Calabarfett. Aus Bzl. monoklin-prismatische Täfelchen, 2,4832 : 1 : 3,7797,  $\beta = 113^\circ 33,5'$ . Zers. sich bei  $210^\circ$ , ohne geschmolzen zu sein. — *Dimethyloxypyrimidin* +  $2H_2O$  (I).

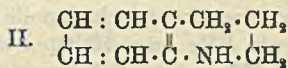
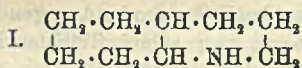


Farblose und gelbe Krystalle. Lange, monoklin-prismatische Säulen oder Tafeln, 0,6815 : 1 : 1,0142,  $\beta = 101^\circ 9'$ . Sehr gute basische Spaltbarkeit.  $D^{15}$  1,291. Die gelben Krystalle sind stark dichroitisch, kurz prismatisch. — *Dimethyloxypyrimidin-nitrat*. Triklin-pinakoidale Säulen, 0,9323 : 1 : 0,9951,  $\alpha = 112^\circ 45,3'$ ,  $\beta = 95^\circ 4,6'$ ,  $\gamma = 78^\circ 5'$ . Äußerst vollkommen spaltbar nach {100}, sehr vollkommen nach {010}. — *o-Nitrobenzopiperidid*,  $C_{12}H_{14}O_2N_2$  (vgl. FRANCHIMONT u. FRIEDMANN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 231; C. 1907. II. 1247). Aus A. gestreckte oder dicke triklin-pinakoide Säulen, 1,3444 : 1 : 0,9672,  $\alpha = 101^\circ 34'$ ,  $\beta = 95^\circ 59,3'$ ,  $\gamma = 70^\circ 36'$ . Vollkommen spaltbar nach {100}, gut nach {001}.  $D^{15}$  1,345. — *p-Nitrobenzopiperidid* (l. c.). Aus Äthylacetat nach  $\alpha$  verlängerte, rhombisch-bisphenoidische Krystalle, 1,1128 : 1 : 0,9620. Deutliche Spaltbarkeit nach {111} u. {110}.  $D^{15}$  1,31. — *Piperin*,  $C_{17}H_{19}NO_3$ . F.  $129^\circ$ . Aus A. lange, monoklin-prismatische Säulen, 0,9837 : 1 : ?,  $\beta = 109^\circ 37,75'$ . Sehr starke Lichtbrechung. — *1,3-Dichlor-4,5-dinitrobenzol* (II.) (BLANKSMA Darsteller). Aus A. + Bzl. ditetragonal-bipyramidale Doppelpyramiden, 1 : 2,0306.  $D^{10}$  1,745. (Ztschr. f. Krystallogr. 44. 561—75. 28/4. Geringend.) ETZOLD.

G. Boeris, *Krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen. Bromderivat des Diisonitrosafrolperoxyds*,  $C_{10}H_7BrN_2O_4$ . F.  $115^\circ$  (ANGELI Darsteller, Gaz. chim. ital. 22. II. 473). Aus A. + Chlf. rhombisch, 0,6001 : 1 : 0,9255. Unvollkommene Spaltbarkeit nach {100}. —  $\alpha$ -*Diisonitrosoisofrol*,  $C_{10}H_{10}N_2O_4$ . F.  $159^\circ$  (l. c. Darsteller). Aus Essigester triklin, 0,5461 : 1 : 0,5676,  $\alpha = 96^\circ 14'$ ,  $\beta = 97^\circ 56'$ ,  $\gamma = 101^\circ 14'$ . — *Diisonitrosoisofrolanhydrid*,  $C_{10}H_8N_2O_3$ . F.  $86^\circ$  (Darsteller l. c.). Aus Bzl. Rhombisch, 0,8162 : 1 : 0,9837. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}. —  $\alpha$ -*Diisonitrosobromisofrol*,  $C_{10}H_7BrN_2O_4$ . F.  $186^\circ$  (Darsteller LEVI, Gaz. chim. ital. 23. II. 38). Aus Essigester monoklin, 1,1110 : 1 : 1,4297,  $\beta = 107^\circ 41'$ . — *Nitroderivat des Diisonitrosoisofrolanhydrids*,  $C_{10}H_7O_5N_3$ . F.  $101$ — $102^\circ$  (Darsteller l. c.). Aus Chlf. + Essigester triklin-pinakoidal. — *Nitrosderivat des Diisonitrosoisapiolperoxyds*,  $C_{13}H_{11}N_2O_8$ . F.  $122$ — $123^\circ$  (Darsteller ANGELI u. BAROLOTTI, Gaz. chim. ital. 22. II. 504). Aus Aceton oder Essigester monoklin, 0,6374 : 1 : 0,6163,  $\beta = 106^\circ 5'$ . Mäßige Spaltbarkeit nach {010}. — *Bromderivat des Diisonitrosoisomethyleugenolperoxyds*,  $C_{11}H_{11}BrN_2O_4$ . F.  $133^\circ$  (Darsteller MALAGNINI, Gaz. chim. ital. 24. II. 9). Aus Chlf. + A. triklin, 0,5888 : 1 : 0,7994,  $\alpha = 102^\circ 39'$ ,  $\beta = 99^\circ 5'$ ,  $\gamma = 91^\circ 21'$ . Unvollkommene basische Spaltbarkeit. — *Jodmethylat des 4-Methyl-7-isopropyl- $\Delta^8$ -carbazolenins*,  $C_{17}H_{24}NJ$ . F.  $209$ — $210^\circ$  (Darsteller PLANCHER und CARRASCO, Rendic. R. Accad. Lincei Rom [5a] 13. 1 Sem. 633; C. 1904. II. 342). Aus A. gestreckte, rhombische Tafeln, 0,6350 : 1 : 0,7279. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}. — *Chlorierte Base aus Methyltetrahydrocarbazol*,  $C_{14}H_{16}Cl_2$ , F.  $125$

bis 126° (Darsteller l. c.). Aus Essigester rhombisch, 0,5396 : 1 : 1,5311. (Memorie R. Accad. delle Scienze dell'Istituto di Bologna [6] 3. 271—89; Ztschr. f. Krytstallogr. 44. 647—51. 28/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken*. XIII. *Hydrogenisation von aromatischen Aminen und Chinolin in Gegenwart von Nickeloxyd*. Vf. erörtert zunächst die Vorteile, welche in bezug auf Ausbeute und Reinheit der Prodd. erzielt werden, wenn man im Hochdruckapp. in Ggw. von Nickeloxyd arbeitet. — So erhält man aus *Anilin* (30 g Anilin u. 2 g Nickeloxyd) bei einem Wasserstoffdruck von 115—120 Atm. und 40—50-stdg. Erhitzen auf 220 bis 230° 40—50% *Hexahydroanilin*, also bedeutend mehr, als nach SABATIER. Daneben entstehen etwa 10% *Dicyclohexylamin* und *Cyclohexylanilin*. — *Diphenylamin*, unter ähnlichen Bedingungen in Ggw. von Nickeloxyd reduziert, liefert *Dicyclohexylamin*,  $C_6H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ , vom Kp. 254—255°, neben wenig *Cyclohexylamin* vom Kp. 275°. — 20 g Chinolin, in Ggw. von 2 g Nickeloxyd im Hochdruckapp. bei 110 Atm. Wasserstoffdruck 12—20 Stdn. auf 240° erhitzt, liefern bei vollständiger Hydrogenisation *Dekahydrochinolin* (I.) vom F. 45,5°, Kp. 207—210°; die nadelförmigen Krystalle ziehen begierig  $CO_2$  an. Bei unvollständiger Hydrogenisation entsteht *Tetrahydrochinolin* (II.); Fl. vom Kp. 250—255°. Das Pikrat,  $C_9H_{11}N$ .

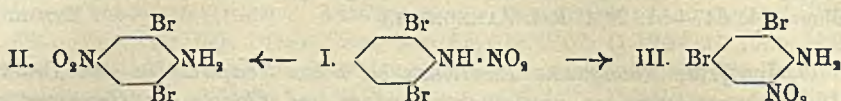


$C_8H_8(NO_2)_2(OH)$ , krystallisiert in goldgelben Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 991—93. 11/4. [23/2.] St. Petersburg.) LUTZ.

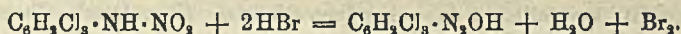
John Cannell Cain, *p- und m-Nitrosoacetanilid*. Zur Darst. dieser Nitrosoverb. wurden nach dem Verf. von LEUCHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1083; C. 1907. II. 1190) p- und m-Monoacetylphenylendiamin mit CAROScher Säure oxydiert. Das p-Nitrosoacetanilid existiert in zwei Formen, welche beide im festen Zustande erhalten wurden; von der m-Verbindung konnte nur die dimolekulare Form rein dargestellt werden. — Nach 1-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gießt man das Gemisch von 64 g konz.  $H_2SO_4$  und 32 g Kaliumpersulfat auf Eis, neutralisiert die Lsg. genau mit  $K_2SO_3$  (ca. 105 g), fügt wenig Essigsäure hinzu und gießt diese Lsg. zu einer k. Lsg. von 5 g Monoacetyl-p-phenylendiamin in ca. 400 ccn W.; p-Nitrosoacetanilid,  $C_8H_8O_2N_2$ , bildet grüne Tafeln aus A., F. 173° (Zers.), ll. in A., Eg., swl. in W., unl. in Bzl.; die gelbe Lsg. in Alkali entwickelt beim Erwärmen  $NH_3$ ; aus der alkoh. Mutterlauge fällt W. fast farblose Krystalle der dimolekularen Verb., F. 180—181°, die in h. W. leichter l. sind als die grünen, in welche sie beim Aufbewahren langsam übergehen; in Eg. erfolgt die Umwandlung sehr schnell; beim Kochen mit W. wandelt sich die grüne Form in die farblose um. Beide Formen geben die LIEBERMANNsche Rk. Verwendet man relativ weniger CAROSche Säure, so entsteht 4,4'-Diacetyldiaminoazobenzol, bei überschüssigem Oxydationsmittel aber etwas p-Nitrosoacetanilid als Nebenprod. — Dimolekulares m-Nitrosoacetanilid,  $C_{16}H_{16}O_4N_4$ , schwach gelblichbraune mkr. Nadeln aus A., F. 111°, ll. in A., Eg., Aceton, h. W. mit grüner Farbe, unl. in Ä., Bzl., PAe.; wird in Eg. vollständig dissoziiert; unl. in Alkali u. gibt auch beim Kochen mit diesem kein  $NH_3$ ; gibt die LIEBERMANNsche Rk. (Proceedings Chem. Soc. 24. 78. 30/3.; Journ. Chem. Soc. London 93. 681—84. April. London. Univ. College.) FRANZ.

Kennedy Joseph Previtè Orton u. Constance Pearson, *Das Wandern von Brom bei der Umlagerung von Nitroaminobrombenzolen*. In stark saurer Lsg. wird

2,6-Dibrom-1-nitroaminobenzol (I.) in ein Gemisch von annähernd gleichen Mengen 2,6-Dibrom-4-nitroanilin (II.) und 2,4-Dibrom-6-nitroanilin (III.) umgelagert. Die Ge-



schwindigkeit dieser Umwandlung ist bei geringer Säurekonzentration sehr klein, wird aber durch größere Konzentration beschleunigt. Das isomere 2,4-Dibrom-1-nitroaminobenzol zeigt eine gleiche Verschiebung des Br nicht, da 2,4-Dibrom-6-nitroanilin sein einziges Umwandlungsprod. ist. Dagegen erhält man aus symm. Tribrom-1-nitroaminobenzol dieselben Prodd. wie aus der 2,6-Dibromverb., so daß also hier die NO<sub>2</sub>-Gruppe wieder in die o- oder p-Stellung eintritt, wobei allerdings nur eine Ersetzung, keine Verschiebung des Br erfolgen kann. Völlig anders verhält sich symm. Trichlor-1-nitroaminobenzol, aus dem in Ggw. von HCl Chloranil und Trichloranilin gebildet werden. Ob diese Umwandlungen den früher beschriebenen (Journ. Chem. Soc. London 91. 146; C. 1907. I. 1189) analog sind, erscheint zweifelhaft, da in keinem Falle Chinonanile aufgefunden werden konnten. Neben den Nitroanilinen entstehen nun stets Diazoverbb. durch Reduktion der Nitroamine. Läßt man HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die wss., alkoh. oder essigsäuren Lsgg. der Nitroamine einwirken, so bilden die Nitroaniline das Hauptprod.; dagegen überwiegt in Ggw. von HBr oder HNO<sub>3</sub> die B. der Diazoverb.; symm. Trichlornitroaminobenzol und HBr setzen sich quantitativ nach der Gleichung um:

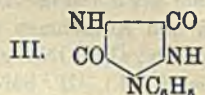
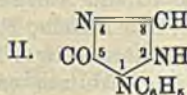
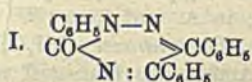


Aus symm. Tribromnitroaminobenzol entsteht unter gleichen Bedingungen das swl. Diazoniumperbromid C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>·N<sub>2</sub>·Br<sub>3</sub>.

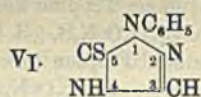
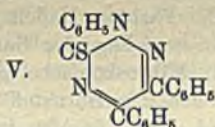
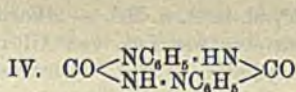
Experimentelles. 2,6-Dibrom-1-nitroaminobenzol (I.) wird nach dem Verf. von ORTON u. SMITH (Journ. Chem. Soc. London 87. 389; C. 1905. I. 1595) aus 2,6-Dibromanilin dargestellt; 100 g W. lösen bei 11,5° 0,0715 g, 100 g 25% ig. wss. A. lösen bei 10° 0,165 g. Ba-Salz, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>·Ba + 2½ H<sub>2</sub>O, Tafeln, all. in W. Die Umlagerung ist in wss., alkoh. Lsg. in Ggw. von wenigstens 8 n. HCl in 24 Stdn. beendet; das ausgeschiedene 2,6-Dibrom-4-nitroanilin schm. nach dem Kristallisieren aus A. bei 202–204°; aus der Mutterlauge fällt konz. wss. NaCO<sub>3</sub> 2,4-Dibrom-6-nitroanilin, das nach Reinigung über seine Acetylverb., F. 208–209°, orange Nadeln, F. 126–127°, bildet. Die entstandenen Diazoverbb. können nach Zusatz von Resorcin oder β-Naphthol bei der vorsichtigen Neutralisierung mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch den ausfallenden Azokörper oder nur durch dessen Farbe nachgewiesen werden. — 2,4-Dibrom-1-nitroaminobenzol, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Tafeln, F. 65°, wird in ähnlicher Weise erhalten. Ba-Salz, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>·Ba + 2½ H<sub>2</sub>O bildet farblose Tafeln aus W., swl. in k. W. — Die Vorschrift von HEINICHEN (LIEBIGS Ann. 253. 275) zur Darst. des 2,6-Dibromanilins wird darin abgeändert, daß man zur Umwandlung der Dibromsulfanilsäure in 2,6-Dibromanilin die S. nicht erst isoliert, sondern ihr Ba-Salz direkt mit Schwefelsäure und überhitztem Dampf behandelt. (Proceedings Chem. Soc. 24. 62. 17/3.; Journ. Chem. Soc. London 93. 725–35. April. Bangor. Univ. College of North Wales.) FRANZ.

Luigi Rolla, Über den Aminophenylharnstoff und über den Aminophenylsulfonharnstoff. [Vgl. PELLIZZARI (Gaz. chim. ital. 37. I. 611; C. 1907. II. 801) sowie Vf. (Gaz. chim. ital. 37. I. 623; C. 1907. II. 803).] Aminophenylharnstoff, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NH<sub>2</sub>, bildet leicht Salze, die allerdings bis auf das Pikrat all. in den gewöhnlichen Solvenzien sind. Stärkere Einw. von z. B. HCl verwandelt in

das entsprechende Salz von Phenylhydrazin. Das Nitrat des Aminophenylharnstoffs liefert wie das Semicarbazid mit Kupfernitrat eine blaue, kristallisierte *Verb.* Benzil liefert mit Aminophenylharnstoff *as. Triphenyltriazin* (Formel I.), Glyoxal gibt statt des erwarteten Aminophenylacetylenharnstoffs ein in seiner Natur noch nicht aufgeklärtes *Kondensationsprod.*, das 20,07% N, 57,18% C, 3,89% H und 18,86% O enthält. Formaldehyd ergab eine deutlich basische *Verb.* mit 20,5% N, die ebenfalls noch der Aufklärung bedarf. Mit Malonsäure bildet der Aminophenylharnstoff in Ggw. von  $\text{POCl}_3$  die *Aminophenylbarbitursäure*, mit Ameisensäure das bereits von ANDREOCCI (Memorie della Soc. ital. delle Scienze [3] 11) beschriebene *1-Phenyl-5-triazolon* (Formel II.) (vgl. WIDMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2612) u. mit Harnstoff unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung das bereits von PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1219) erwähnte *Phenylurazol* (Formel III.). Beim Erhitzen von Amino-



phenylharnstoff über seinen F. entsteht unter reichlicher  $\text{NH}_3$ -Entw. ein Körper, der sich in einigen Punkten (besonders durch den F. und die Löslichkeit) von Diphenylaminourazol von PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1225, sowie BUSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2311; C. 1901. II. 529) trotz gleicher Zus. unterscheidet und wohl der Formel IV. eines *Diphenylurazins* entspricht; er geht aber z. B. in essigsaurer Lsg. in das Isomere über. — *Aminophenylsulfoharnstoff*,  $\text{CS}(\text{NH}_2) \cdot [\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2]$ , kondensiert sich mit Aldehyden und Ketonen zu Phenylhydrazonen; so liefert es auch mit Benzil anstatt eines Triphenylsulfortriazins (Formel V.) nur ein Phenylhydrazon der Formel  $\text{CS}(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5]$ . Dieses Verhalten spricht dafür, daß dem Sulfoharnstoff (und seinen Derivaten) die tautomere Sulhydroxylform  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{SH}) : \text{NH}$  zuzuschreiben ist. Mit Ameisensäure gibt der Aminophenylsulfoharnstoff das *1-Phenyl-5-sulfortriazol* (Formel VI.).



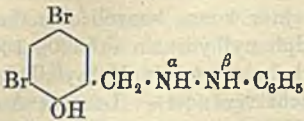
Experimenteller Teil. *Derivate des Aminophenylharnstoffs: Pikrat*,  $\text{CO}(\text{NH}_2) \cdot [\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2]$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . B. aus einer wss. Lsg. von Aminophenylharnstoff durch eine gesättigte, wss. Lsg. von Pikrinsäure. Dünne Nadeln (aus A.), F. 163°, zl. in w. A. — *m-Nitrobenzalverb.*,  $\text{CO}(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]$ . B. beim Erwärmen einer alkoh. Lsg. von 1 g Harnstoff mit 1 g Nitrobenzaldehyd, unter Zusatz von 1 Tropfen konz. HCl. Hellgelbe Krystallmasse, F. 232°, unl. in A. Die entsprechende *o-Nitroverb.*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_4$ , bildet hellgelbe Nadelchen, am Lichte sich rosa färbend, F. 200°, fast ganz unl. in W., l. in w. A., die *p-Verb.*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_4$ , hellgelbe Nadeln, F. 239°, zwl. in w., fast unl. in k. A. — *Acetonderivat*,  $\text{CO}(\text{NH}_2) \cdot [\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2]$ . B. aus einer alkoh., mit HCl angesäuerten Lsg. des Harnstoffs auf Zusatz von Aceton in äquimolekularen Mengen. Weiße Krystalle, F. 137°, zl. in A., wl. in w. W. — *Acetophenonderivat*,  $\text{CO}(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]$ . B. aus einer Lsg. von 1 g Harnstoff in wenig A. durch 0,8 g Acetophenon und einen Tropfen konz. HCl. Weiße, feine Krystalle (aus A.), F. 122°, zl. in A. — *Isatinderivat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{CO}(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N} : \text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{NH} \\ \text{---} \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4]$ . B. aus 0,9 g Isatin in wenig A. durch eine wss. Lsg. von 1 g Harnstoff u. einen Tropfen HCl. Große, gelbe Blättchen (aus A.), F. 212°, fast unl. in k., l. in w. A. — *Alloxanverb.*,

$C_{10}H_9O_4N_5 = CO(NH_2)[N(C_6H_5)N : C \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix} > CO]$ . B. aus der wss. Lsg. des Harnstoffs durch eine wss. Lsg. von Alloxan u. einen Tropfen konz. HCl. Gelbe Flocken, F. 293°. — *Acetessigesterverb.*,  $CO(NH_2)[N(C_6H_5)N : C(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5]$ . B. aus der alkoh. Lsg. von 1 g Harnstoff durch 0,9 g Acetessigester u. einen Tropfen konz. HCl. Weiße Krystallmasse, F. 190°, wl. in w. A. und Bzl. — *Nitrat von Aminophenylkupferharnstoff*,  $(C_6H_5ON_3)_2Cu(HNO_3)_2$ . B. auf Zusatz einer gesättigten Kupfernitratlsg. zu 1 g Harnstoff in verd.  $HNO_3$ . Blaue Krystalle, F. 155°, fast unl. in A., zl. in W. — *Triphenyltriazin*,  $C_{21}H_{15}ON_3$  (Formel I.). B. bei gelindem Erwärmen einer alkoh. Lsg. von 1 g Harnstoff und 0,8 g Benzil mit 1 Tropfen konz. HCl. Hellgelbe Krystallmasse, F. 170°, wl. in w. A., unl. in sd. NaOH; gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine Rotfärbung. — *1-Phenyl-5-triazolon*,  $C_8H_7ON_3$  (Formel II.). B. bei etwa 1-stdg. Kochen von 10 ccm Ameisensäure und 5 g Aminophenylharnstoff und Aufnehmen mit A. Weiße Nadeln, F. 182°, zl. in A. und in w. W. — *Ag-Verb.*,  $C_8H_5ON_3Ag$ , weißes, lichtbeständiges Pulver. — *Phenylurazol*,  $C_8H_7O_2N_3$  (Formel III.). B. bei etwa 6-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Aminophenylharnstoff mit 2 Teilen Harnstoff im  $H_2SO_4$ -Bade bei 160–180°. F. 262°. — *Diphenylurazin*,  $C_{14}H_{13}O_2N_4$ . B. bei etwa 6-stdg. Erhitzen von 10 g trockenem Aminophenylharnstoff im  $H_2SO_4$ -Bade bei etwa 170° (Ausbeute etwa 30% des Harnstoffs). Weißes Pulver, F. 235°, unl. in W. Beim Kochen von 2 g Diphenylurazin mit 4 ccm Acetanhydrid entsteht die von PINNER bereits beschriebene *Acetylverb.* von *Diphenylaminourazol*,  $C_{14}H_{11}O_2N_4$ ,  $C_2H_5O$ , weiße Krystalle (aus Bzl.), F. 173°.

Derivate des Aminophenylsulfoharnstoffs: *Pikrat*,  $C_7H_5SN_3$ ,  $C_6H_5O_7N_3$ . B. aus einer verd. wss. Lsg. des Harnstoffs durch eine gesättigte, wss. Lsg. von Pikrinsäure. Gelbliche Kryställchen (aus A.), F. 145°. — *m-Nitrobenzalverbindung*,  $CS(NH_2)[N(C_6H_5)N : CHC_6H_4(NO_2)]$ . B. aus einer alkoh. Lsg. des Harnstoffs durch m-Nitrobenzaldehyd (in äquimolekularen Mengen) und einen Tropfen HCl. Gelbe, nadelförmige Kryställchen (aus A.), F. 211°. — *Acetonderivat*,  $CS(NH_2)[N(C_6H_5)N : C(CH_3)]$ . B. beim Verdunsten einer alkoh. Lsg. von Harnstoff u. Aceton in Ggw. von einem Tropfen konz. HCl. Farblose Nadeln, F. 135°, zl. in A. u. Bzl. — *Alloxanverb.*  $C_{11}H_9O_6N_5S$ . B. aus der wss. Lsg. der Base durch eine wss. Lsg. von Alloxan u. einen Tropfen konz. HCl. Mikroskopische, gelbe Krystalle, F. 280°. — *Acetessigesterverb.*,  $C_{18}H_{17}O_2N_3S$ . B. aus 2 g Harnstoff in wenig A. und Acetessigester in äquimolekularen Mengen und einem Tropfen konz. HCl. Weiße Krystallmasse, F. 142°, unl. in A. — *Benzilverb.*,  $CS(NH_2)[N(C_6H_5)N : C(C_6H_5)COC_6H_5]$ . B. beim Erhitzen äquimolekularer Mengen der Base mit Benzil in A. unter Zusatz von 1 Tropfen HCl. Dabei wurden zwei anscheinend Stereoisomere erhalten, eine weiße und eine rote Verb., die erstere bei etwas unter 100° in die letztere übergehend u. dann bei 185° schm. — *1-Phenyl-5-sulfotriazol*,  $C_8H_7N_3S$  (Formel VI.). B. bei etwa  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 4 g Harnstoff mit 12 ccm kryst. Ameisensäure am Rückflußkühler unter  $H_2S$ -Entw. Farblose Blättchen (aus Bzl.), F. 178°, l. in Alkalien und daraus durch Säure ausfällbar. Gibt in wss. Lsg., ebenso wie das isomere *1-Phenyl-3-sulfotriazol* von PELLIZZARI und FERRO (Gaz. chim. ital. 27. II. 541), mit etwas  $CuSO_4$  einen grünblauen Nd., während  $FeCl_3$  nur mit dem *1-Phenyl-3-sulfotriazol* einen grauweißen Nd. gibt. (Gaz. chim. ital. 38. I. 327 bis 349. 25/4. [17/1.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

K. Auwers u. H. Dannohl, *Über die Wanderungsfähigkeit von Säureresten in den Molekülen organischer Verbindungen.* (Vgl. S. 1048 u. 1771.) In Fortsetzung früherer Verss. über die intramolekulare Wanderungsfähigkeit von Säureresten, insbesondere über die atomistischen Umlagerungen bei acylierten Oxyazo- und Oxyhydrazoverbb. untersuchen die Vff. die Umsetzung von Phenylhydrazin und dessen

Acylderivaten mit dem *Acetat* und *Benzoat* des *Dibrom-o-oxybenzylbromids*. Die Stellungsbezeichnung der Acylgruppen folgt dem nebenstehenden Schema. Bei der



Einw. von Phenylhydrazin auf das Acetat des *Dibrom-o-oxybenzylbromids*,  $\text{AcO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , entsteht im wesentlichen ein Gemisch der beiden isomeren Acetylverb.  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{Ac} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{Ac} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , die Mischkrystalle miteinander bilden. Die Konstitution der beiden Verb. wurde durch Synthese aus den Monoacetylphenylhydrazinen bewiesen. Das  $\beta$ -Derivat läßt sich im Pyridin leicht zum NN-Diacetat weiter acetylieren, das  $\alpha$ -Isomere wird hierbei aber nicht angegriffen. Kondensiert man das Acetat des *Dibrom-o-oxybenzylbromids* mit symmetrischem Acetylphenylhydrazin, so entsteht das gleiche NN-Diacetat,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{Ac} \cdot \text{N} \cdot \text{Ac} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , und dieselbe Verb. entsteht auch aus asymmetrischem Acetylphenylhydrazin.

Ganz andere Ergebnisse ergab das benzoylierte Oxybromid. Es lieferte mit Phenylhydrazin nur das  $\text{N}_\alpha$ -Derivat,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NBz} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , mit symm. Acetylphenylhydrazin die O-Benzoyl- $\text{N}_\alpha$ -acetylverb., und diese läßt sich auch durch andauerndes Kochen mit Eg. nicht in ein NN-Derivat umlagern. Die Verss. zeigen, daß der am Phenolsauerstoff haftende Acetylrest auch an das dritte Glied der Seitenkette zu springen vermag, während das Benzoyl anscheinend das näher gelegene Stickstoffatom entschieden bevorzugt. Möglich ist jedoch auch die Wanderung eines Benzoyls in die  $\gamma$ -Stellung, wie andere Verss. ergeben haben.

Experimenteller Teil. *Symmetrisches Dibrom-o-oxybenzylphenylhydrazin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ . Aus Dibromoxybenzylbromid mit 2 Mol. Phenylhydrazin in heißer, benzolischer Lsg. Farblose Nadelchen aus A.; F. 163–164°; zll. in Bzl., Chlf. und Eg., zwl. in Ä., wl. in k. A. und Lg., l. in Alkali. —  $\text{N}_\alpha$ -Acetat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ . Entsteht analog aus Dibromoxybenzylbromid und symm. Acetylphenylhydrazin beim längeren Kochen in benzolischer Lsg. Weiße Tafeln aus A., wl. in k. A., Lg. und Bzl., zll. in h. Eg., ll. in verd. Laugen; F. 183°. —  $\text{N}_\beta$ -Acetat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ , entsteht analog mit asymm. Acetylphenylhydrazin. Weiße Nadeln; F. 129–130°; ll. in A., zwl. in k. Methylalkohol und Bzl., wl. in Ä., Chlf. und Lg., l. in Alkali. — *NN-Diacetat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ . Aus Dibromoxybenzylphenylhydrazin in Pyridin mit 3 Mol. Acetylchlorid bei –5° oder aus dem  $\text{N}_\alpha$ -Acetat in gleicher Weise. Prismatische Nadelchen aus A., ll. in Bzl., wl. in A., Ä., Chlf. und Lg., l. in Alkali; F. 224°. Eine weitere Acetylierung zum Triacetat konnte auch durch überschüssiges Acetylchlorid auf diese Weise nicht erreicht werden. Schwieriger, durch 8-stünd. Erhitzen im Rohr auf 120–130°, entsteht das NN-Diacetat auch bei der Einw. der beiden isomeren Monoacetylphenylhydrazine auf das Acetat des Dibromoxybenzylbromids. — *Triacetat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ . Aus allen vorstehenden Acetaten beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Nadeln aus A., wl. in A., Ä., Lg., ll. in h. Bzl. und Eg.; F. 143–145°. Kocht man Dibrom-o-acotoxybenzylbromid mehrere Stunden in benzolischer Lsg. mit 2 Mol. Phenylhydrazin oder schüttelt einige Tage in äther. Lsg., so entstehen Mischprodd., deren F. gewöhnlich bei ca. 134–136° lag. Bei langem Schütteln mit wenig k. A. bleibt reines  $\text{N}_\alpha$ -Acetat ungelöst. Wie in der Einleitung gesagt, lag im wesentlichen ein Gemisch von  $\text{N}_\alpha$ - und  $\text{N}_\beta$ -Acetat vor. Als Nebenprod., das auch in h. A. unl. war, fand sich ein *Monoacetat* eines *Bis-Dibromoxybenzylphenylhydrazins*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_4$ . Krystalle aus sd. Chlf.; F. 240°; swl. in den meisten Lösungsmitteln.

$\text{N}_\alpha$ -Benzoat des *Dibrom-o-oxybenzylphenylhydrazins*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ . Aus Benzoyldibrom-o-oxybenzylbromid und Phenylhydrazin bei mehrstündigem Kochen in benzolischer Lsg. Prismatische Nadeln aus A.; F. 218–219°; wl. in A., Ä., Lg., zll. in Eg. und Bzl., l. in Alkali. —  $\text{N}_\beta$ -Benzoat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ . Analog aus

Dibrom-o-oxybenzylbromid und asymm. Benzoylphenylhydrazin. Prismen von ähnlicher Löslichkeit wie vorstehende Verb.; F. 163—164°; l. in Alkali. — *O-Benzooat-Na-acetat*,  $C_{22}H_{18}O_5N_2Br_2$ . Durch 8-stünd. Erhitzen einer konz., benzolischen Lsg. von Benzoyldibrom-o-oxybenzylbromid u. symm. Acetylphenylhydrazin auf 120—130°. Weiße Nadeln aus A.; F. 190—191°; ll. in Bzl., zwl. in A., wl. in Methylalkohol, unl. in wss. Alkali. Wird durch Kochen mit Eg. nicht verändert. (LIEBIGS Ann. 360. 1—10. 23/4. [24/1.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers, *Die Konstitution der Oxyazokörper*. (Vgl. S. 1048 u. 1771.) Nach dem in den letzten beiden Jahrzehnten gesammelten Material läßt sich jetzt die Frage nach der Natur der Oxyazokörper sicher beantworten. Vf. gibt in der vorliegenden Arbeit eine kurze Darst. des geschichtlichen Ganges der Forschung auf diesem Gebiete, die sich im Referat nicht wiedergeben läßt. Es gelang zunächst der strenge Beweis dafür, daß die Äther und Ester der Oxyazoverbb. aller drei Reihen (o-, m- u. p-) echte Phenolderivate sind. Aber auch für die freien Oxyazokörper, u. zwar gleichgültig, ob sie aus einem Phenol durch Kuppelung oder aus einem Chinon durch Kondensation mit einem Hydrazinderivat entstanden sind, muß, soweit es sich um rein aromatische Azokörper handelt, Phenolnatur angenommen werden. Die Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Alkalien spielt dabei nach neueren Erfahrungen keine Rolle. Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei den sogen. gemischten Azoverbb. und ähnlichen Substanzen. Hier scheint die Azogruppe das Bestreben zu haben, in die Hydrazogruppe überzugehen. Bemerkenswert ist, daß sich für die Aufklärung dieses Tautomerieproblems die rein chemischen Methoden erfolgreicher gezeigt haben, als die physikalisch-chemischen. Die Aufklärung der aromatischen Oxyazokörper als Phenole schließt übrigens nicht die Möglichkeit aus, daß unter besonderen Bedingungen die einen oder die anderen dieser Verb. auch in der labilen chinoiden Nebenform existieren können, oder daß infolge besonderer Eigentümlichkeiten der Konstitution sogar jene Nebenform zur stabilen Hauptform werden kann. Vertreter dieser Nebenformen kennt man in den Acylderivaten der p-Reihe; bei den freien Oxyazokörpern sind sie noch nicht bekannt.

In einer Fußnote findet sich folgende experimentelle Notiz: *o-Nitro-p-kresylbenzoat*,  $C_{14}H_{11}O_4N$ . Aus *o-Nitro-p-kresol* nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Farblose Nadeln aus Lg., F. 102°; sl. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in k. essigsaurer Lsg. das schon bekannte *N-Benzoyl-o-amino-p-kresol*. Fast farblose Krystalle aus Bzl., F. 191°. Es hat mithin eine Wanderung der Benzoylgruppe vom Sauerstoff zur Aminogruppe stattgefunden. (LIEBIGS Ann. 360. 11—25. 23/4. [24/1.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

David Runciman Boyd und Ernest Robert Marle, *Die Kondensation von Epichlorhydrin mit Phenolen*. Die von COHN u. PLOHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2597; C. 1907. II. 398) über die Prodd. der Einw. von Epichlorhydrin auf alk. Lsgg. von Phenol und p-Kresol gemachten Feststellungen stehen im Widerspruch mit den Resultaten der Unters. von BOYD (Journ. Chem. Soc. London 79. 1221; C. 1901. II. 1304) über die Einw. von Phosphorechloriden auf aromatische Äther des Glycerins. In Übereinstimmung mit den von COHN u. PLOHN für falsch erklärten Resultaten LINDEMANNs wird bei der notwendig gewordenen Wiederholung der Verss. gefunden, daß, je nach den Reaktionsbedingungen, Phenylglycidäther als Öl und Glyceryldiphenyläther in krystallisierter Form erhalten werden. Experimentelles. *Glyceryldiphenyläther*,  $C_{15}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ , entsteht beim 4-stdg. Erhitzen von Natriumalkoholat (aus 12 g Na u.



250 ccm A.) mit 94 g Phenol u. 45 g Epichlorhydrin auf dem Wasserbade; Krystalle aus A., F. 81—82°. — *Phenylglycidäther*,  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot \overbrace{CH \cdot CH_2} \cdot O$ , erhält man bei Zusatz von 92,5 g Epichlorhydrin zu einer k. Lsg. von 94 g Phenol und 50 g NaOH in 600 ccm W.; nach 24 Stdn. extrahiert man das abgescchiedene Öl mit Ä. u. fraktioniert es im Vakuum;  $Kp_{23}$ , 133°,  $Kp$ , 243—244°; nebenher entsteht etwas Glyceryldiphenyläther; die letzten Spuren von Chlor entfernt man durch  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erwärmen mit gepulvertem NaOH auf dem Wasserbade. Der Phenylglycidäther geht bei der Einw. einer k. Lsg. von Phenol in Kalilauge oder einer h. alkoh. Lsg. von Phenol u. Alkoholat in Glyceryldiphenyläther über. Läßt man unter Kühlung 20 g Phenylglycidäther, in 50 g Chlf. gel., langsam zu 40 g  $PCl_5$  fließen, erwärmt darauf kurze Zeit, behandelt in der Kälte mit W. und KOH und zieht den Rückstand der Lsg. in Chlf. mit Ä. aus, so erhält man ein farbloses Öl, das nach dem Verjagen des Ä. bei  $Kp_{13}$ , 139—140° sd.; es hat die Zus.  $C_9H_{10}OCl_2$  u. ist daher *Phenoxydichlorpropan*,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ . (Proceedings Chem. Soc. 24. 92. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 93. 838—42. April. Southhampton. HARTLEY Univ. College. Chem. Department.) FRANZ.

Oswald Silberrad und Henry Albert Phillips, *Die Metallpikrate*. Die Vff. untersuchten die *Pikrate* der wichtigeren Metalle neu, da die vorliegende Literatur (umfassende Zusammenstellung im Original) viele Unstimmigkeiten aufweist. Die Darst. erfolgte im allgemeinen durch Lösen der Carbonate in *Pikrinsäure*. Zur Best. der Explosionstemperatur wurden kleine Mengen der wasserfreien Salze in ein im Metallbad erhitztes Rohr geworfen; die Temperatur, bei der innerhalb zweier Sekunden Entzündung eintrat, wurde fixiert.

$Li \cdot C_6H_2O_7N_3 + 4H_2O$ , aus äquivalenten Mengen Pikrinsäure und  $Li_2CO_3$  beim langsamen Eindunsten der wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur; gelbe prismatische, auch an feuchter Luft zum Monohydrat verwitternde Nadeln.  $Li \cdot C_6H_2O_7N_3 + H_2O$ , aus dem Tetrahydrat beim Stehen oder rascher beim Erwärmen auf 80°; ferner durch rasches Abkühlen der gesättigten wss. Lsg. und Wasseraufnahme aus dem wasserfreien Salz; dunkel orangegelbe, rhombische Krystalle. Das wasserfreie Salz ist ein hellgelbes Pulver, zieht an der Luft begierig 1 Mol. W. an und explodiert mäßig heftig bei 318—323°. —  $Na \cdot C_6H_2O_7N_3 + H_2O$ , aus h. wss. Lsg. oder dem wasserfreien Salz an feuchter Luft; gelbe Nadelchen.  $Na \cdot C_6H_2O_7N_3$ , aus dem Monohydrat bei 150°; hellgelbes Pulver, explodiert schwach bei 310—315°. —  $K \cdot C_6H_2O_7N_3$ , gelbe, prismatische Nadeln (aus W.), explodiert mäßig heftig bei 311 bis 316°. —  $Rb \cdot C_6H_2O_7N_3$ , gelbe Nadeln (aus W.), explodiert mäßig stark bei 300 bis 310°. —  $Cs \cdot C_6H_2O_7N_3$ , gelbe Nadeln (aus W.), explodiert mäßig heftig bei 272 bis 277°. —  $NH_4 \cdot C_6H_2O_7N_3$ , existiert in einer roten und gelben Modifikation; aus  $NH_3$  oder  $(NH_4)_2CO_3$  und Pikrinsäure entsteht vorzugsweise das rote Salz. Beide Varietäten verflüchtigen sich beim Erhitzen ohne Detonation. — Letzteres ist auch der Fall beim Hydrzinsalz,  $N_2H_4 \cdot C_6H_2O_7N_3$ ; orange Nadeln. —  $Ag \cdot C_6H_2O_7N_3$ , aus  $Ag_2O$  u. h. gesättigter Pikrinsäurelsg., wasserfrei, gelbe Nadeln, explodiert schwach bei 336—341°.

$Cu \cdot [C_6H_2O_7N_3]_2 + 11H_2O$ , durch Abkühlen der h. konz. Lsg., große, grüne Prismen.  $Cu \cdot [C_6H_2O_7N_3]_2 + 4H_2O$ , aus dem wasserfreien Salz an feuchter Luft, grünlichgelbes Pulver.  $Cu \cdot [C_6H_2O_7N_3]_2$ , aus den wasserhaltigen Salzen bei 80°; grünlichgelbes Pulver, zieht W. aus der Luft an; explodiert heftig bei 282—287°. —  $Mg \cdot [C_6H_2O_7N_3]_2 + 9H_2O$ , aus h. konz. Lsg., gelbe Nadeln.  $Mg \cdot [C_6H_2O_7N_3]_2 + 6H_2O$ , aus dem wasserfreien Salz an der Luft.  $Mg \cdot [C_6H_2O_7N_3]_2 + 2H_2O$ , aus dem Nonohydrat bei 80°.  $Mg \cdot [C_6H_2O_7N_3]_2$ , aus den wasserhaltigen Salzen bei 150°; explodiert sehr schwach bei 367—372°. —  $Ca \cdot [C_6H_2O_7N_3]_2 + 10H_2O$ , aus h. Lsg.,

gelbe Tafeln.  $\text{Ca} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (?) aus dem wasserfreien Salz an der Luft.  $\text{Ca} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2$ , entsteht bei  $80^\circ$ ; gelbes Pulver, explodiert heftig bei  $323\text{--}328^\circ$ . —  $\text{Sr} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , gelbe Nadeln (aus heißer wss. Lösung). Gibt bei  $80^\circ$   $\text{Sr}[\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + \text{H}_2\text{O}$ , gelbes Pulver, explodiert ziemlich heftig bei  $340\text{--}345^\circ$ . —  $\text{Sr} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2$ , entsteht nur schwierig bei  $200^\circ$ . —  $\text{Ba} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , gelbe, prismatische Nadeln (aus h. konz., wss. Lsg.).  $\text{Ba} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2$ , entsteht bei  $80^\circ$ ; gelbes Pulver, explodiert mäßig heftig bei  $333\text{--}337^\circ$ . Nimmt an der Luft 4,5 bis 4,65 Mol. W. auf. —  $\text{Zn} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ , aus konz., h., wss. Lsg., gelbe, prismatische Nadeln.  $\text{Zn} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , aus dem wasserfreien Salz an feuchter Luft.  $\text{Zn} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , bei  $80^\circ$ ;  $\text{Zn} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2$ , bei  $150^\circ$ ; bräunlichgelbes Pulver, explodiert heftig bei  $350\text{--}355^\circ$ . —  $\text{Cd} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ , aus h. konz. Lsg.; gelbe, hexagonale Tafeln.  $\text{Cd} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , aus dem wasserfreien Salz an feuchter Luft.  $\text{Cd} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2$ , bei  $80^\circ$ ; gelbes Pulver, explodiert heftig bei  $336\text{--}341^\circ$ . —  $\text{Hg} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + \text{Hg}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , aus Pikrinsäurelsg. und frisch gefälltem  $\text{HgO}$  bei  $80^\circ$ ; orange Nadeln. Im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht  $\text{Hg} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + \text{Hg}(\text{OH})_2$ , hellgelbes Pulver, beim Erhitzen ohne Detonation flüchtig. —  $\text{Al}[\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ , aus frisch gefälltem Hydroxyd in Pikrinsäure; hellgelbe Nadeln. Bei  $80^\circ$  entsteht  $\text{Al} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , gelbes Pulver, zers. sich beim Erhitzen ohne Explosion. —  $\text{Tl} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2$ , gelbe Nadeln (aus W.), explodiert schwach bei  $273\text{--}275^\circ$ .

$\text{Zr} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_4$ , gelbe Nadeln, explodiert bei  $317\text{--}322^\circ$ . —  $\text{Ce} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ , aus wss. Lsg. oder dem wasserfreien Salz an der Luft; bernsteingelbe, flache Prismen oder braunes Pulver. Gibt bei  $80^\circ$   $\text{Ce} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , braunes, hygroskopisches Pulver.  $\text{Ce} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_3$  entsteht bei  $150^\circ$ ; explodiert heftig bei  $306\text{--}313^\circ$ . —  $\text{Pb} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , gelbe Nadeln. Gibt bei  $80^\circ$   $\text{Pb} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + \text{H}_2\text{O}$ , das auch aus dem wasserfreien Salz an der Luft entsteht.  $\text{Pb} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2$  entsteht bei  $150^\circ$ ; gelbes Pulver, explodiert heftig bei  $270\text{--}275^\circ$ ; unterscheidet sich von den anderen Pikraten durch seine große Empfindlichkeit gegen Stoß u. Reibung. —  $\text{Cr} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_3 + 2\text{CrO} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3] + 27\text{H}_2\text{O}$ , aus äquivalenten Mengen von Ba-Pikrat u.  $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ , grüne Krystalle. Bei  $80^\circ$  entsteht  $\text{Cr} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_3 + 2\text{CrO} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3] + 9\text{H}_2\text{O}$ , bei  $150^\circ$   $\text{Cr}[\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_3 + 2\text{CrO} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]$ . —  $\text{Mn} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ , aus h. wss. Lsg.; gelbe Prismen. Gibt bei  $80^\circ$   $\text{Mn} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , bei  $150^\circ$   $\text{Mn} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_3$ ; gelbes Pulver, explodiert heftig bei  $325\text{--}330^\circ$ . —  $\text{Fe} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{FeSO}_4$  und Ba-Pikrat; gelbe, hexagonale Prismen. Im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht  $\text{Fe} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_3$ , dunkelgrünes, hygroskopisches Pulver, explodiert bei  $315\text{--}320^\circ$ . — Ein Ferrisalz konnte nicht erhalten werden. —  $\text{Co} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + 9\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , durch Abkühlen einer h. Lsg. von 10 g wasserfreiem Salz in 20 ccm Wasser; braune Nadeln. Nimmt man nur 15 ccm Wasser, so entsteht  $\text{Co} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; braune Lamellen. Bei  $80^\circ$  entsteht  $\text{Co} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (braunes Pulver), bei  $150^\circ$   $\text{Co} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2$ , braunes Pulver, explodiert mäßig heftig bei  $320\text{--}325^\circ$ . — Analog entstehen die Ni-Verbb.:  $\text{Ni} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + 9\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , grüne Nadeln.  $\text{Ni} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , grüne Lamellen.  $\text{Ni} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , grünes Pulver.  $\text{Ni} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]_2$ , grünes, bei  $335\text{--}340^\circ$  mäßig heftig explodierendes Pulver. (Proceedings Chem. Soc. 24. 22. [14/2.]; Journ. Chem. Soc. London 93. 474—89. März. Woolwich. Royal Arsenal. Chem. Research Lab.) HÖHN.

A. Bacovescu, *Oxydation mittels Pikrinsäure. Einwirkung auf Anilin.* — *Induline.* Beim sukzessiven Erhitzen von *Anilin* mit *Pikrinsäure* bis ca.  $225^\circ$  entsteht eine braunschwarze Schmelze, aus der sich mittels *Chlf.*, worin sie sl. ist, und *Ä.*, der nur zum Teil l., zwei verschiedene Körper, wahrscheinlich *Induline*, abscheiden lassen. Die Rk. kann auch bei Ggw. von  $\frac{1}{2}$  Äquivalent konz. *HCl* durchgeführt werden. — Das eine Prod. ist graustichig schwarz, das andere bräunlich. Beide

Prodd. lösen sich blau in konz.  $H_2SO_4$  und Eg. und fallen beim Verdünnen wieder aus. In mit HCl gesättigtem A. sind sie blau l. Durch rauchende  $H_2SO_4$  werden sie bei ca.  $160^\circ$  sulfuriert unter B. alkalilöslicher, zum Teil auch in W. l. Prodd. (Buletinul de Chimie 10. 3—5. Jan.—März. Bukarest. Analyt. Univ.-Lab.) HÖHN.

Phillip Wilfred Robertson, *o*-Bromphenole und einige Bromnitrophenole. *o*-Brom-*o*-kresol und das entsprechende *o*-Bromguajacol können durch direkte Bromierung nicht erhalten werden, da das Brom immer in *p*-Stellung zum Hydroxyl tritt, während doch aus Phenol *o*- u. *p*-Bromphenol entstehen. Auf indirektem Wege können diese Bromderivate dargestellt werden, wenn man Carbonsäuren mit dem Carboxyl in *p*-Stellung zum Hydroxyl bromiert und dann  $CO_2$  abspaltet. — *5*-Brom-*6*-oxy-*m*-toluylsäure,  $C_8H_7O_3Br$ , aus *6*-Oxy-*m*-toluylsäure und 1 Mol. Brom in Eg., Krystalle aus Methylalkohol, F.  $227^\circ$ . — *3*-Brom-*o*-kresol,  $C_7H_7OBr$ , aus 15 g der gebromten S. u. der doppelten Menge Kalk bei langsamem Erhitzen auf  $300^\circ$ , Öl,  $Kp_{740}$ .  $199$ — $200^\circ$ . — *3*-Brom-*5*-nitro-*o*-kresol,  $C_7H_6O_3NBr$ , aus *3*-Brom-*o*-kresol beim Nitrieren mit etwas mehr als der berechneten Menge  $HNO_3$  in Eg. oder aus *5*-Nitro-*o*-kresol beim Bromieren, weiße Krystalle aus A., F.  $120^\circ$ . Das K-Salz,  $K \cdot C_7H_6O_3NBr$ , existiert in zwei Formen; die rote, labile Form entsteht aus alkoh. Lsg. in Ggw. von überschüssigem Kaliumäthylat und wandelt sich schnell in die orangegefärbte Mischform um, die gewöhnlich sofort erhalten wird. Bei dem isomeren K-Salz von *5*-Brom-*3*-nitro-*o*-kresol ist die rote Form stabil; die gelbe, sehr labile Form entsteht bei vorsichtigem Zusatz von sehr verd. Kaliumäthylat zum Phenol (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 330; C. 1907. I. 880).

*p*-Bromguajacol,  $C_7H_7O_2Br$ , aus Guajacol beim Bromieren in Eg. bei  $0^\circ$  in Ggw. von Natriumacetat, Öl,  $Kp_{80}$ .  $180$ — $182^\circ$ , gibt beim Nitrieren 4-Brom-6-nitroguajacol, F.  $120^\circ$ . — *2*-Bromvanillinsäure,  $C_8H_7O_4Br$ , aus Vanillinsäure u. 1 Mol. Brom in Eg. in Ggw. von Natriumacetat, Krystalle aus A., F.  $221^\circ$ . — *o*-Bromguajacol,  $C_7H_7O_2Br$ , Krystalle aus Methylalkohol, F.  $63^\circ$ . — *6*-Brom-*4*-nitroguajacol,  $C_7H_6O_4NBr$ , Krystalle aus A., F.  $148^\circ$ . Das K-Salz,  $K \cdot C_7H_6O_4NBr$ , wird aus Ä. gelb gefällt und wird schnell rot. Vom isomeren 4-Brom-6-nitroguajacol konnte nur das orangefarbene Mischsalz erhalten werden. — Bei allen Verss. zur Darst. von 6-Brom-2-nitrothymol wurde nur 2-Brom-6-nitrothymol (KEHRMANN, LIEBIGS Ann. 310. 108; C. 1900. I. 253) gefunden; es muß angenommen werden, daß die Verb. im Augenblick der B. isomerisiert wird. — *2*-Nitrothymol, Krystalle aus W., F.  $119^\circ$ , entsteht neben der 6-Nitroverb. beim Nitrieren von Thymol in Eg.; mit Wasserdampf flüchtig. (Proceedings Chem. Soc. 24. 73. 30/3.; Journ. Chem. Soc. London 93. 788—98. April. Oxford. Balliol and Trinity College Lab.) FRANZ.

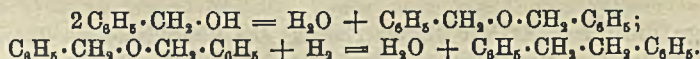
George Barger u. Arthur James Ewins, *Die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Methylenäther von Brenzcatechinderivaten*. Teil II. *Piperonyloin, Piperil und Hydropiperoin*. (Teil I.: S. 1689.) Um die genannten Verbb. in die cyclische Carbonate zu verwandeln, muß man einen großen Überschuß an Thionylchlorid anwenden, das zugleich als Lösungsmittel dient. Außer der Oxydation der Methylen-Gruppe tritt hierbei oft Oxydation u. Chlorierung der zwischen den beiden Kernen stehenden aliphatischen Gruppe ein. — 2,5 g Piperonyloin geben bei 7-stdg. Erhitzen mit 10 ccm Thionylchlorid im Rohr auf  $180^\circ$  *3,4,3',4'*-Dicarbonyldioxy- $\alpha$ -dichlordesoxybenzoin, das sich beim Kühlen in einer Kältemischung krystallinisch abscheidet;  $C_{16}H_8O_7Cl_2 = CO < O_2 > C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5 < O_2 > CO$ , Prismen aus Xylol, F.  $191$ — $192^\circ$ ; kocht man 0,5 g der Substanz mit 10 ccm wasserfreier Ameisensäure, so entsteht unter HCl-Entw. *3,4,3',4'*-Dicarbonyldioxybenzil,  $C_{16}H_8O_7 = CO < O_2 > C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 < O_2 > CO$ , Prismen aus Ameisensäure, F.  $214$ — $215^\circ$  (Gasentw.). — Beim Kochen mit W. entsteht *3,4,3',4'*-Tetraoxybenzil, das auch aus

dem Prod. der Einw. von 0,3 g wasserfreier Oxalsäure auf 1 g der Dichlorverb. in der Hitze durch Kochen mit W. erhalten wird;  $C_{14}H_{10}O_8 = (HO)_2 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5(OH)_2$ , gelbe Prismen mit  $2H_2O$  aus W., F.  $236^\circ$ , ll. in h. W., A.; die Lsg. in Alkali ist orangerot. — *Tetrabenzoxycbenzil*,  $C_{48}H_{36}O_{10} = C_{14}H_8O_8(CO \cdot C_6H_5)_4$ , aus 0,5 g Tetraoxybenzil in 5 g Pyridin und 2 g Benzoylchlorid bei 18-stdg. Stehen, Nadeln aus Essigester, F.  $202^\circ$ . — *Tetramethyläther* (Veratril) entsteht bei der Methylierung von Tetraoxybenzil mit Methylsulfat und Alkali, gelbe Prismen aus A. + Bzl., F.  $220^\circ$  (vgl. FRITSCH, LIEBIGs Ann. 329. 37; C. 1903. II. 1447. — Piperil liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid ebenfalls 3,4,3',4'-Dicarbonyldioxy- $\alpha$ -dichlordesoxybenzoin.

Hydropiperoin u. Isohydropiperoin geben beim Erwärmen mit Thionylchlorid auf dem Wasserbade 3,4,3',4'-Dimethyldioxy- $\alpha\beta$ -dichlor-s.-diphenyläthan (FITZG, REMSEN, LIEBIGs Ann. 159. 144); erhitzt man aber 5 g des rohen Gemisches der beiden Isomeren 5 Stunden mit 20 cem Thionylchlorid auf  $180^\circ$ , so erhält man in geringer Menge 3,4,3',4'-Dicarbonyldioxy- $\alpha\beta$ -dichlor-s.-diphenyläthan,  $C_{18}H_{10}O_8Cl_2 = CO <O_2 > C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_5 <O_2 > CO$ , Krystalle aus Bzl., F.  $260^\circ$ , unl. in W., wl. in organischen Fl. Gewöhnlich entstehen bei dieser Rk. oberhalb  $160^\circ$  Gemische; so wurde bei  $220^\circ$  neben nicht zu isolierenden Stoffen eine Verb.  $C_{18}H_{10}O_8Cl_4$ , Prismen aus Nitrobenzol, F.  $310-311^\circ$ , fast unl. in anderen Mitteln erhalten, welche als 3,4,3',4'-Dicarbonyldioxytetrachlor-s.-diphenyläthan zu bezeichnen wäre; da aber beim Erhitzen mit Eg. auf  $200^\circ$  das Chlor nicht vollständig herauszunehmen war, und auch kein Tetraoxybenzil erhalten wurde, muß es als möglich angesehen werden, daß ein Teil des Cl in die Kerne eingetreten ist. (Proceedings Chem. Soc. 24. 60. 17/3.; Journ. Chem. Soc. London 93. 735-41. April. London. Herne Hill. The Wellcome Physiol. Research Lab.)

FRANZ.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hoher. Temperaturen und Drucken*. XIV. *Hydrogenisation des Benzaldehyds und des Benzylalkohols in Gegenwart von Eisen*. In früheren Arbeiten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1270; C. 1907. I. 1720) konnte gezeigt werden, daß Aldehyde und Ketone der Fettreihe im Hochdruckapp. mittels Wasserstoff in Ggw. von Fe zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden. Vf. hat nun seine Unterss. auf Benzaldehyd u., im Zusammenhang damit, auf Benzylalkohol ausgedehnt. In Ggw. von Nickeloxyd erhält man leicht Polymethylenkohlenwasserstoffe. Bei 100 Atm. Wasserstoffdruck erhält man nach 12-stdg. Erhitzen auf  $280^\circ$  aus Benzaldehyd Wasser, Toluol u. Dibenzyl. Es läßt sich vermuten, daß zunächst Benzylalkohol entsteht, der zu Toluol und Benzyläther reduziert wird; letzterer gibt dann mit weiterem Wasserstoff Dibenzyl und Toluol:

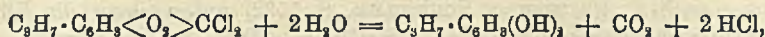


Die Vermutung wurde durch die Zers. bestätigt, welche der *Benzylalkohol* unter ähnlichen Bedingungen erfährt (bei  $250-360^\circ$ ). Es entsteht Toluol, Benzylalkohol, Benzaldehyd, Dibenzyl und W. — Eine fernere Bestätigung ist in den Ergebnissen zu sehen, welche bei der Reduktion des Benzaldehyds und Benzylalkohols im Kupferrohr ohne die Kontaktwirkung des Fe resultierten; Temperatur:  $310-315^\circ$ . Benzaldehyd wird hierbei nicht zu Benzylalkohol reduziert, folglich kann sich auch kein Dibenzyl bilden. Geht man aber vom Benzylalkohol aus, so entstehen bei  $400^\circ$  Toluol und Dibenzyl.

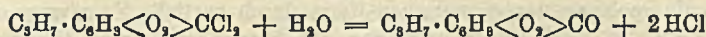
Erhitzt man *Benzylalkohol* im eisernen Rohr des App. ohne Wasserstoff auf  $40^\circ$ , so erhält man Benzaldehyd und Wasserstoff und in sekundärer Rk. Bzl., CO, Toluol, Dibenzyl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 993-95. 11/4. [20/2.] St. Petersburg.)

LUTZ.

**R. Delange**, *Bildung der Diphenolcarbonate aus den korrespondierenden Methyläthern*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. II. 589.) Nachzutragen ist folgendes. Die *Dichlormethenyläther*  $R\langle O_2 \rangle CCl_2$  entstehen durch Einw. von  $PCl_5$  auf die Äther  $R\langle O_2 \rangle CH_3$ . So erhält man durch zweistündiges Erhitzen von 128 g Dihydrosafrol mit 368 g  $PCl_5$  auf 140–150° *Dichlormethendioxypropylbenzol*,  $CCl_2\langle O_2 \rangle C_6H_5 \cdot C_3H_7$ ,  $Kp_{15}$ . 149–151°, welches durch sd. W. in das korrespondierende Diphenol:



durch k. W. in das Carbonat dieses Diphenols:



verwandelt wird. *Propylbrenzcatechincarbonat*,  $Kp_{13}$ . 139–141°. In analoger Weise erhält man aus *Dichlormethendioxyäthylbenzol*,  $C_2H_5 \cdot C_6H_5 \langle O_2 \rangle CCl_2$ ,  $Kp_{20}$ . 133–135°, das *Äthylbrenzcatechincarbonat*,  $C_2H_5 \cdot C_6H_5 \langle O_2 \rangle CO$ ,  $Kp_{12}$ . 135–137°, aus *Dichlormethendioxyisopropylbenzol*,  $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_5 \langle O_2 \rangle CCl_2$ ,  $Kp_{13}$ . 131–134°, das *Iso-propylbrenzcatechincarbonat*,  $C_3H_7 \cdot C_6H_5 \langle O_2 \rangle CO$ ,  $Kp_{13}$ . 135–137°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 505–9. 20/4.)  
DÜSTERBEHN.

**R. Delange**, *Über das Dichlorpiperonal*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. II. 589.) Nachzutragen ist folgendes. Das *Dichlormethylbrenzcatechincarbonat*,  $CO\langle O_2 \rangle C_6H_5 \cdot CHCl_2$ , F. 91°, welches bisher als Dichlorpiperonal angesprochen worden ist, färbt SCHIFFSches Reagens nicht und geht beim Erhitzen mit Oxalsäure nach PAULY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3096; C. 1907. II. 691) in das *Carbonat des Protocatechualdehyds* über, während das *Dichlormethendioxypropylbenzol* unter den gleichen Bedingungen *Propylbrenzcatechincarbonat* liefert. Das Carbonat des Protocatechualdehyds reagiert mit der äquimolekularen Menge  $PCl_5$  unter B. von Dichlormethylbrenzcatechincarbonat. — Hieraus ergibt sich, daß das angebliche Dichlorpiperonal in Wirklichkeit Dichlormethylbrenzcatechincarbonat ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 509–12. 20/4. Lab. d. Fabr. org. Prodd. von Laire.)  
DÜSTERBEHN.

**H. Ley** und **O. Erlor**, *Leitfähigkeitsmessungen bei Natriumsalzen der isomeren Oxybenzoesäuren; zur Frage nach der Wanderungsgeschwindigkeit isomerer Anionen*. Die Äquivalentleitfähigkeiten der drei isomeren *Natriumoxybenzoate* sind nicht gleich, vielmehr ergab ihre Unters. nach der KOHLRAUSCHSchen Methode bei 25°, daß das Na-Salz der *o-Oxybenzoesäure* wesentlich besser leitet als die Salze der m- und p-Säure bei gleichen Verdünnungen. Da die Differenzen der Werte für die Verdünnungen 512 und 32 bei allen drei Salzen gleich sind, so kann der Unterschied des Leitvermögens nicht auf eine verschiedene Dissoziation zurückgeführt werden. Man könnte dagegen annehmen, daß die *Salicylsäure* sich mit dem H-Atom der Hydroxylgruppe an der Leitfähigkeit beteiligt. Orientierende Messungen über die Hydrolyse der Dinatriumsalze der drei SS. mittels Leitfähigkeitsbest. von Mischungen der Mononatriumsalze mit Natriumhydroxyd zeigten jedoch, daß die p-Oxybenzoesäure die stärkste Tendenz besitzt, das zweite H-Atom abzu-dissoziieren, so daß die oben erwähnte Erklärung als widerlegt gelten kann. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als eine verschiedene Beweglichkeit der drei isomeren Anionen anzunehmen, entgegen dem OSTWALDSchen Satze, daß die Beweglichkeit organischer Anionen lediglich durch die Zahl der Atome bedingt sei. Diese Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeit ist wohl auf eine ungleich starke Hydratation zurückzuführen. Dem Salicylsäureanion muß also die geringste Hydratationstendenz zugeschrieben werden. Die Natriumsalze der isomeren *Methoxybenzoesäuren* haben

die gleiche Leitfähigkeit, da offenbar der Methoxy]gruppe, im Gegensatz zur Hydroxylgruppe, das Hydratationsvermögen abgeht. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 797—99. 13/12. [21/11.] 1907.)

SACKUR.

Emil Fischer u. Oskar Weichhold, *Spaltung der Phenylaminoessigsäure in die optisch-aktiven Komponenten*. Für die weitere Aufklärung der WALDENSchen Umkehrung (vgl. E. FISCHER u. SCHEIBLER, S. 1532) untersuchten die Vff. die optisch-aktive *Phenylaminoessigsäure*,  $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$ , bei welcher die asymmetrische Gruppe zwischen dem elektronegativen Phenyl und Carboxyl steht. Bequemer als die Spaltung der racemischen Form durch partielle Vergärung mit Hefe (nach EHRLICH, S. 1632) ist die Spaltung der Formylverb. durch Cinchonin und Chinin. Sie hat auch den Vorteil, daß man beide aktive Formen gewinnt. Bei der Prüfung der aktiven Säuren auf eine WALDENSche Umkehrung trat auch bei sehr vorsichtiger Einw. von  $HNO_2$  und Nitrosylbromid so starke Racemisierung ein, daß die Isolierung reiner aktiver Produkte (Mandelsäure) nicht möglich war. Die Racemisierung wird offenbar durch die Nachbarschaft des Phenyls sehr begünstigt, denn unter gleichen Bedingungen zeigte sich beim Phenylalanin nur eine mäßige Racemisation (E. FISCHER, SCHOELLER, S. 128). Bei den Estern bleibt ein Teil der Aktivität bei Einw. von  $HNO_2$  erhalten; mit  $NO + Br$  entstehen aus den Estern optisch-aktive Öle, die Gemische von Estern der Phenylbromessigsäure und wahrscheinlich Mandelsäure sind.

Experimenteller Teil. *dl-Formylphenylaminoessigsäure*,  $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NHCHO) \cdot CO_2H$  (Mol.-Gew. 179,1); aus *dl-Phenylaminoessigsäure* bei 3-stünd. Erhitzen mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Ameisensäure auf dem Wasserbade; mkr. sternförmig verwachsene Nadeln oder Spieße oder kugelige Aggregate (aus 4—5 Tln. sd. W. und Tierkohle), sintert bei  $176,5^\circ$ , F.  $180^\circ$  (korr.) unter Gasentw. und Gelbfärbung; ll. in h. W., A. u. Aceton, schwerer l. in Essigester, Bzl. u. Ä.; scheidet, mit 1 Mol. Cinchonin in h. W. gelöst, zuerst das *Cinchoninsalz der l-Formylphenylaminoessigsäure* (farblose, prismatisch ausgebildete Krystalle aus 9 Tln. h. W.) aus, das mit Alkali *l-Formylphenylaminoessigsäure*,  $C_8H_9O_2N$ , gibt; mkr., dünne, langgestreckte, verwachsene Platten (aus 10 Tln. h. W.), feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus A.), sintern gegen  $187^\circ$ , F. gegen  $190^\circ$  (korr.) unter Gasentw. u. Gelbfärbung; ll. in h. W. (etwas schwerer als der Racemkörper) und in Aceton;  $[\alpha]_D^{20}$  in alkoh. Lsg. =  $-259,9^\circ$ . — Zur Darst. der *d-Formylphenylaminoessigsäure* werden die Mutterlaugen vom obigen Cinchoninsalz in das *Chininsalz* der *d-Säure* übergeführt (farblose Nadeln aus 40 Tln. h. W.) und aus diesem mit NaOH u. Ä. das Chinin entfernt; die *d-Säure* zeigte  $[\alpha]_D^{20} = +259,45^\circ$  und stimmt im Aussehen, F. und Löslichkeit mit dem Antipoden überein. Bei  $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen der Formylverb. mit  $10\%$ ig. HBr unter Rückfluß entstehen die Bromhydrate (weiße Nadeln) und daraus in alkoh. Lsg. mit  $NH_3$  die aktiven *Phenylaminoessigsäuren* selbst, die *l-Verb.*,  $C_8H_9O_2N$  (151,1) bildet schmale, dünne Platten (aus 70 Tln. h. W.), Nadeln (aus h.  $50\%$ ig. A.); F.  $305-310^\circ$  (korr.); l. in 207,6 Tln. W. von  $25^\circ$ , unl. in absol. A., ll. in Alkali, wl. in konz. HCl;  $[\alpha]_D^{20}$  in etwa  $2,5\%$ ig. Lsg. in HCl =  $-157,78^\circ$ . —  $C_8H_9O_2N \cdot HCl$  (187,5); farblose Nadeln (aus verd. HCl), F. inkonstant gegen  $246^\circ$  (korr.) unter Gasentw.; ll. in h. W. und A. — *Äthylester*. Öl. — HCl-Salz desselben,  $C_{10}H_{15}O_2N \cdot HCl$  (215,6), ll. in W., F. etwa  $203^\circ$  (korr.) unter Gasentw.;  $[\alpha]_D^{20}$  in wss. Lsg. =  $+88,95^\circ$ . — *d-Phenylaminoessigsäure*;  $[\alpha]_D^{20}$  in verd. HCl =  $+157,86^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20}$  in wss., bei  $25^\circ$  gesättigter Lsg. =  $+112,6^\circ$ . Beide Aminosäuren sind nahezu geschmacklos. — Die Umwandlung der Phenylaminoessigsäure in Mandelsäure mittels  $HNO_2$  verläuft in eiskalter, schwefelsaurer Lsg. ziemlich glatt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1286—95. 9/5. [19/3.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

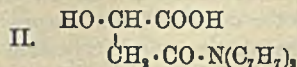
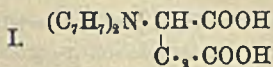
Emil Abderhalden und Markus Guggenheim, *Synthese von Polypeptiden*. XXIV. *Derivate des 3,5-Dijod-l-tyrosins*. Vf. stellten sich die Aufgabe, synthetisch eine größere Zahl von Polypeptiden darzustellen, an deren Aufbau halogenhaltiges Tyrosin, Phenylalanin und Tryptophan beteiligt sind. Mitgeteilt wird die Darst. von Glycyl-3,5-dijodtyrosin einestheils aus Chloracetyl-dijodtyrosin und anderenteils aus Glycyl-l-tyrosin durch direkte Jodierung.

*3,5-Dijod-l-tyrosin*,  $C_6H_3OJ_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ . (B. vgl. Amer. Chem. Journ. 33. 365; C. 1905. I. 1388.) F. 213°,  $[\alpha]_D^{20} = +2,27^\circ$  in wss.  $NH_3$  und  $+2,89^\circ$  in 4% ig. HCl. — *Dijodtyrosinmethylesterchlorhydrat*,  $C_6H_3OJ_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOCH_3$ , HCl, F. 210,9°, l. in A. und W., unl. in Ä. Übergießt man das salzsaure Salz mit einem Äquivalent NaOH, so erhält man den freien *Dijodtyrosinmethylester*, swl. in h. W. u. h. A. Aus letzterem in glänzenden Plättchen. Unl. in Ä., Bzl., Aceton, ll. in Eg., F. 186,5°, Zers.-Punkt 192°. Durch Kuppelung mit Chloracetylchlorid in stark gekühlter alkal. Lsg. entsteht *Chloracetyldijodtyrosinmethylester*,  $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOCH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 \cdot (J_2)(OH)$ . Prismatische Nadelchen, ll. in h. Bzl., zl. in Chlf. u. A., unl. in W., Ä. und PAe., F. 149°. Durch Alkali wird der Ester verseift zu *Chloracetyldijodtyrosin*,  $ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH \cdot (CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 \cdot (J_2)(OH)$ , ll. in A. und Aceton, swl. in h. W., sternförmig angeordnete Nadelbüschel, F. 218°. Zers. 221°. — *Glycyl-3,5-dijod-l-tyrosin*,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH \cdot (CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 \cdot (J_2)(OH)$  aus Chloracetyl-dijodtyrosin durch Einw. von  $NH_3$  u. aus Glycyl-l-tyrosin durch Jodierung in alkal. Lsg. (1 Mol. Alkali),  $[\alpha]_D^{20} = +52,69^\circ$ . Zers.-Punkt 232°. In indifferenten Lösungsmitteln swl., ll. in Eg., Alkalien und SS. — *Glycyl-dijodtyrosinmethylesterchlorhydrat*,  $HCl, NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHCH \cdot (CO_2CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3J_2(OH)$ . Nadelchen, l. in W. und A., wl. in Ä. Gegen 166,5° Bräunung, bei 185° Zers. — *Glycyl-dijodtyrosinmethylester*,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 \cdot (J_2)(OH)$ , aus dem Chlorhydrat mit NaOH als flockiger, schwerer Nd., ll. in A., unl. in Ä., Aceton, Bzl. Mit h. W. verseift er sich. Sintert bei 85,5°, Zers. bei 130°, Braunfärbung bei 156,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1237—43. 9/5. [23/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

O. Lutz, *Über die Synthese der optisch-aktiven Dibenzylasparaginsäure und der Dibenzylmalaminsäure*. Schon früher wurde vom Vf. gefunden, daß bei der Einw. von Ammoniak auf Halogenbernstensäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2460; C. 1902. II. 567) nicht oder nur wenig Asparaginsäure entsteht, dagegen bis zu 80%  $\beta$ -Malaminsäure. E. FISCHER u. RASKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1051; C. 1907. I. 1315) konstatierten dann, daß sich unter gewissen Bedingungen bis zu 18% Asparaginsäure bilden können. Es hat nun den Anschein, daß bei schwächeren Basen als Ammoniak die Menge der entstehenden Asparaginsäure zunehmen kann. Diese bilden das Hauptprod. bei Basen, wie Dibenzylamin, Anilin, Toluidine etc. Geht man von optisch-aktivem Material aus, so entstehen bei den geschilderten Rkk. optisch-aktive Prodd.

Bei der Einw. von Dibenzylamin auf l-Chlor- oder Brombernstensäure entstehen entsprechend die beiden oben für Ammoniak geschilderten Prodd., u. zwar eine *d-Dibenzylasparaginsäure* (I.) im Betrage von 65—70% der Theorie u. *l-Dibenzylmalaminsäure* (II.) im Betrage von 8—15%. Die erste krystallisiert in Nadeln von



F. 152—153°; sie ist in wss. Alkalien, in A., Aceton u. Eg. ll. Sie zeigt in Äthylalkohol für  $c = 1,25$ — $2,5$  ein  $[\alpha]_D = 0^\circ$ , dagegen erhält man bei Hinzugabe von Base (Benzylamin) für  $c = 2,5$  —  $[\alpha]_D = +43,8^\circ$ . Rechtsdrehung erhält man

außerdem für Methylalkohol, Pyridin u. die Alkalisalze in wss. Lsg., Linksdrehung hingegen für Aceton und Eg. — Das Silbersalz,  $C_{18}H_{17}O_4NaAg$ , war darzustellen. — Die S. wird von wss. Barythydrat bei 105—110° kaum angegriffen, unterliegt hierbei aber der Racemisierung.

Die *l*-Dibenzylmalaminsäure krystallisiert in kleinen prismatischen Individuen vom F. 170° (Zers.). Sie ist in A. l., in den anderen Lösungsmitteln fast nicht.  $[\alpha]_D = -61,6$ , für  $c = 1,25$  in Äthylalkohol. Die Verb. spaltet bei 169—180° ein Molekül W. ab.

Ein Vergleich des optischen Verhaltens der beiden SS. mit analogen Verbb., welche vom Vf. zum Teil früher dargestellt worden sind, führen ihn zum vorläufigen Schluß, daß man es bei der Einw. von *Dibenzylamin* auf optisch-aktive Halogenbernsteinsäure mit einer partiellen Umkehrung optischer Antipoden zu tun hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 841—47. 24/3. [22/2.] Riga. Chem. Lab. des Polyt.)  
LUTZ.

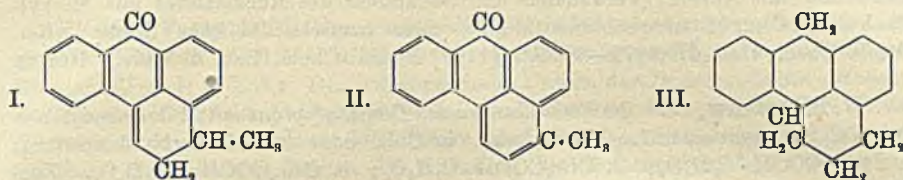
N. Lepeschkin, *Über ein Sesquiterpen, das sich neben dem Cadinen im Oleum cadinum vorfindet*. Bei der Darst. des Cadinens aus Oleum cadinum zeigte es sich, daß die Ausbeute an krystallinischem Dichlorhydrat im Vergleich zu der in Arbeit genommenen Menge des Ausgangsmaterials gering ist; die Absorption von HCl hingegen ist bedeutend. Man konnte daraus schließen, daß neben dem krystallinischen Dichlorhydrat des Cadinens noch ein flüssiges Chlorhydrat eines anderen Sesquiterpens entsteht. Diese Verb. konnte auch isoliert werden; sie war vom Cadinea und den anderen bisher näher studierten Sesquiterpenen verschieden. Man erhält sie, wenn man das vom krystallinischen Dichlorhydrat getrennte fl. Prod. der fraktionierten Dest. unterwirft. Das *neue Sesquiterpen*,  $C_{15}H_{24}$ , ist eine schwachgelbe Fl. von angenehmem Geruch und vom  $K_{p_{760}}$ . 262—266°;  $K_{p_{20}}$ . 135—140°;  $D_{20}^4$ . 0,9204;  $n_D^{20} = 1,5159$ . Es reagiert leicht mit Brom unter HBr-Ausscheidung, durch Permanganat wird es in neutraler Lsg. langsam oxydiert. Beim Stehen verändert es sich etwas. Es liefert keine krystallinischen Verbb. und gibt, ungleich dem Cadinen, mit Jodwasserstoff bei 200° durch Isomerisation ein *Sesquiterpen*,  $C_{15}H_{24}$ , das vielleicht mit Humulen identisch ist;  $K_p$ . 250—258°;  $D_{20}^4$ . 0,8946;  $n_D^{20} = 1,4972$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 126—33. 11/3. 1908. [22/10. 1907.] Moskau. Zentrallab. d. Finanzminist.)  
LUTZ.

C. Liebermann u. K. Roka, *Über einen älteren Benzanthronabkömmling*. Die früher (LIEBIGS Ann. 212. 96 und 120 [1882]) bei der Einw. von konz.  $H_2SO_4$  auf Amyloxanthranol erhaltene Verb.  $C_{19}H_{14}O$  gehört wahrscheinlich in die Gruppe des Benzanthrone, wie aus der Ähnlichkeit in ihren äußeren Eigenschaften und ihrem ganzen Verhalten geschlossen werden kann. Die für das Benzanthron zu Küpenfarbstoffen führende Kalischmelze ist für diese Verb. weniger charakteristisch; der allerdings auch hier entstehende blaugrüne Farbstoff zers. sich in der Schmelze sofort unter Verharzung weiter und war nicht faßbar. — Vf. halten es für wahrscheinlich, daß die Formel  $C_{19}H_{14}O$  in  $C_{18}H_{14}O$  oder  $C_{18}H_{12}O$  umgewandelt werden muß, wonach die Verb. ein *Dihydromethylbenzanthron* oder ein *Methylbenzanthron* mit der Konstitution I. oder II. sein könnte.

Die für das Kondensationsprod. aus Amyloxanthrol u.  $H_2SO_4$  charakteristischen Eigenschaften, bei der Oxydation mittels Chromsäure *Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäure* u. bei der Reduktion mit HJ einen KW-stoff zu geben, der sich in k. konz.  $H_2SO_4$  farblos löst, beim Erhitzen aber eine tiefrote Lsg. gibt, treffen auch beim Benzanthron zu. Die Oxydation von anthrachinonfreiem *Benzanthron*, das, mit Zn-Staub u. Alkali gekocht, nicht die rote Anthrachinonrk. gibt, und das man durch



Dest. mit stark überhitztem Wasserdampf, wobei nur Benzanthron übergeht, erhält, zur Anthrachinoncarbonsäure muß vorsichtig mit Chromsäure in Eg.-Lsg. bei 80° ausgeführt werden, da man sonst fast ausschließlich Anthrachinon erhält. — Bei der Reduktion von reinem Benzanthron in Eg.-Lsg. durch Kochen mit HJ (D. 1,94) und rotem P am Rückflußkühler resultiert der *Kohlenwasserstoff*  $C_{17}H_{14}$ , oder  $C_{17}H_{16}$ , aus A., dann aus Bz. umkrystallisiert, gelbliche Blättchen, F. 80°, der auch, aber unrein bei der Dest. von Benzanthron über Zn-Staub entsteht; Verhalten gegen  $H_2SO_4$  s. o. Die Formel  $C_{17}H_{16}$  entspräche der Konstitution III. —



Der zu der Verb.  $C_{18}H_{14}O$ , bzw.  $C_{18}H_{16}O$  gehörige KW-stoff würde nicht die früher angenommene Zus.  $C_{19}H_{18}$  besitzen; die frühere Analyse stimmt noch leidlich zu der Formel  $C_{18}H_{18}$  genau zu einem Gemisch von  $C_{18}H_{16}$  und  $C_{18}H_{18}$ , wonach der KW-stoff das Methylhomologe zu dem obigen KW-stoff aus Benzanthron wäre. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1423—27. 9/5. [13/4.] Berlin. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.)

BUSCH.

O. Emmerling, *Zur Kenntnis des Euphorbons*. Vf. hat das *Euphorbon* einer erneuten Unters. unterzogen, auf Grund welcher er die Befunde von TSCHIRCH u. PAUL (cf. Dissertation, Berlin 1905 u. TSCHIRCH, Handbuch über die Harze) nicht in allen Punkten bestätigen kann. — Zur Darst. aus dem käuflichen Euphorbiumharz empfiehlt er die Vorschriften der zitierten Autoren; am reinsten erhält man das Euphorbon, wenn die beim freiwilligen Verdunsten des PAc.-Auszuges bleibenden Rückstände aus k. Methylalkohol und zuletzt wiederholt aus Aceton umkrystallisiert werden; die best ausgebildeten, aber oft weniger reinen Krystalle entstehen bei sehr langsamem Verdunsten einer Lsg. in Essigester. F. 115—116°, doch beginnt es vorher weich zu werden. Die Analyse, bei der man sehr langsam mit Bleichromat verbrennen muß, ergab die von PAUL aufgestellte Formel  $C_{30}H_{48}O$ . Eine 3,016%ig. Lsg. in Chlf. drehte im 100 mm-Rohr  $+0,73^\circ$ .  $D_{15}^{15}$  der Lsg. 1,4704, daraus ber.  $[\alpha]_D^{15} = +16,46^\circ$ . — *Euphorbonbenzoat*,  $C_{30}H_{47}(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$ , B. beim 5-stdg. Erhitzen von Euphorbon mit Benzoesäureanhydrid auf 160° oder besser durch Einw. von Benzoylchlorid in einer Lsg. von Pyridin unter Eiskühlung; aus Ä. und A. oder aus h. A. umkrystallisiert, bildet es eine breiige, krystallinisch erscheinende M., ll. in Ä., Aceton, PAe., Essigäther, weniger in k., leichter in h. Methylalkohol; F. 128—130°. Durch Verseifen mit alkoh. Kali spaltet es leicht Benzoesäure ab. — *Euphorbon-p-nitrobenzoat*,  $C_{30}H_{47} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)$ , B. durch Einw. von p-Nitrobenzoylchlorid auf Euphorbon in Pyridinlsg.; aus h. A. feinkrystallinisches Pulver, F. 140°; Löslichkeitsverhältnisse wie beim Benzoat.

Bei längerer Einw. von Bromdampf unter einer Glocke auf fein zerriebenes Euphorbon bildet sich eine spröde, dunkelbraune M., die mit k. A. verrieben, abgesaugt und mit wenig PAe. gewaschen wurde; diese *Verbindung*  $C_{30}H_{48}OBr_3$  beginnt bei 135° zusammenzusinken und sich unter Aufblähen zu zersetzen. Beim Lösen in h. A. geht ein Teil des Br weg, und beim Erkalten fällt die *Verbindung*  $C_{30}H_{48}OBr_4$  aus, gelbe, schuppige Krystalle (aus h. A.), F. 83°. Eine Verb. mit 1 Mol. Br konnte nicht erhalten werden. — Bei der Behandlung von Euphorbon

mit starker Salpetersäure konnte Vf., wie WINDAUS (Habilitationsschrift, Freiburg 1903) bei der Behandlung von Cholesterin, die B. von *Dinitroisopropan*, wenn auch nur in sehr geringer Menge, nachweisen, weswegen die Gruppe  $(\text{CH}_2)_2\text{C}<$  im Euphorbon anzunehmen ist. — Durch Schütteln mit Kaliumbyponitritlg. wurde Euphorbon nicht angegriffen, in Lsg. befanden sich nur Spuren einer schmierigen, bromhaltigen Substanz;  $\text{KMnO}_4$  wird von einer Lsg. von Euphorbon in Aceton langsam entfärbt. — Aus dem Milchsaft der *Euphorbia canariensis*, in dem Euphorbon in erheblicher Menge und relativ rein vorkommt, erhielt Vf. durch Extraktion mit Aceton, Verdunsten und Behandeln des Rückstandes mit Methylalkohol eine nicht unerhebliche Menge einer *kautschukähnlichen Masse*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1373—78. 9/5. [11/4.] Berlin. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

W. Plotnikow, *Über die Verbindungen des Dimethylpyrrons mit Tribromessigsäure*. Der Vf. hat aus einer Lsg. der Verb. in Chlf. oder Ä. drei Verb. dargestellt: 1.  $2\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ ; 2.  $\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ ; 3.  $\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ . Zum Schluß werden Ansichten über die Struktur dieser drei Prodd. geäußert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 64—70. 11/3. Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

Otto Flaschner, *Die gegenseitige Löslichkeit der Piperidine mit Wasser*. *Piperidin* (Kp. 106°) und *Wasser* sind bei Temperaturen zwischen 0 und 250° in allen Verhältnissen mischbar. Ihre Sättigungskurve bildet also nach TIMMERMANS einen negativen geschlossenen Ring. Setzt man indessen wechselnde Mengen KCl zum Wasser, so kann man aus zwei so ausgeführten Bestat. den Wert der negativen kritischen Lösungstemperatur der reinen Flüssigkeitgemische ungefähr extrapolieren. Wird mit einer 33,3%igen Piperidinlg. in geschlossenen Röhren gearbeitet, so ergibt sich bei 5% KCl eine untere kritische Lösungstemperatur von 123,5°, eine obere von 258°; bei 3,9% KCl 155,2°, bzw. 200°; bei 3,7% bleibt die Lsg. homogen. Hieraus extrapoliert man einen hypothetischen Wert für die obere kritische Lösungstemperatur von ca. —22°, für die untere von ca. 277°; das Flüssigkeitspaar Piperidin—Wasser mit dem negativen Sättigungsring vom ungefähren Durchmesser 300° ist also noch weit von der Entmischung entfernt.

Die Best. der *Sättigungstemperaturen von Wasser + Methylpiperidin* (dargestellt nach der etwas abgeänderten Vorschrift von HAASE, WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2937; C. 1904. II. 1152; Kp. 106,5°) wurde gleichfalls in zugeschmolzenen Glasröhren ausgeführt. Aus der Tabelle der beobachteten Werte ist zu sehen, daß die untere kritische Lösungstemperatur 48,3°, die kritische Konzentration der Base 23% beträgt. — Erhitzt man eine 89,6%ige Lsg. von Methylpiperidin, so entsteht bei 112° starke Trübung; bei weiterem Erhitzen verschwindet die Abscheidung bei 176°. Läßt man jetzt schnell abkühlen, durchschreitet also rasch das Gebiet der Entmischung, so bleibt die Lsg. homogen, d. h. man hat zwischen 176 und 112° eine in bezug auf W. übersättigte Lsg. (Bei größeren Konzentrationen an W. tritt beim Abkühlen Tropfenbildung ein.) Diese Übersättigung ist erklärlich, weil man sich in der größtmöglichen Entfernung vom kritischen Punkte befindet, und weil unter den betreffenden Bedingungen die Größe der ausgeschiedenen zweiten Phase am kleinsten ist. — Wegen der tiefen Temperatur wurde bei der Best. der Sättigungskurve von *Äthylpiperidin* (Kp. 129°) + *Wasser* in einer offenen Epruvette gearbeitet. Die untere kritische Lösungstemperatur ist 7,45°, die kritische Konzentration 27%. — Bei *n-Propylpiperidin* (Kp. 149°) + *Wasser* ist wegen der auftretenden festen Phase die kritische Lösungstemperatur nicht erreichbar; sie dürfte bei —20° liegen. — Als gemeinsames Zentrum der geschlossenen Sättigungskurven (die in einer Fig. dargestellt sind) kann man ca. 170° annehmen. Aus der Zusammenstellung:

	Diff.	DE.	Diff.
Piperidin (hypothetisch) . . . . .	277°	4,33	} 1,43
Methylpiperidin . . . . .	48,3°	2,90	
Äthylpiperidin . . . . .	7,45°	2,49	} 0,41
n-Propylpiperidin . . . . .	ca. -20°	2,26	
		20-30	} 0,23

ersieht man den starken Einfluß der ersten eingeführten Methylgruppe, welcher jedoch mit dem Anhäufen derselben abnimmt. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 493 bis 498. 10/4. 1908. [Dez. 1907.] Prag. Phys.-chem. Inst. d. deutschen Univ.) JOST.

Thomas Percy Hilditch, *Die Beziehung zwischen ungesättigtem Charakter und optischer Aktivität.* Teil II. *Alkaloidsalze entsprechender gesättigter u. ungesättigter Säuren.* (Teil I: S. 837.) Die polarimetrische Unters. der *Brucin-, Coniin-, Kodein- und Cinchoninsalze der  $\beta$ -Phenylpropionsäure, Zimtsäure, Phenylpropionsäure u. der Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Acetylendicarbonsäure* ergibt, daß innerhalb der einzelnen Reihen die Änderung des Rotationsvermögens nicht nur vom Sättigungszustand, sondern auch von der Struktur der Base und vom Typus der S. abhängt. Bei ähnlich konstituierten Substanzen erfolgt aber die Änderung des Rotationsvermögens gewöhnlich in derselben Richtung; so zeigt sich ein Parallelismus zwischen den von WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. 20. 569) untersuchten Amylestern der Zimtsäurereihe und den entsprechenden Salzen des relativ einfach konstituierten Coniins, während die Salze der komplizierten Basen besondere Regelmäßigkeiten aufweisen. Stets ist aber die Abweichung der Drehung einer Äthylenverb. größer als die der entsprechenden gesättigten. In Übereinstimmung mit HARTWALL (Dissertation, Helsingfors 1904) läßt sich über den Einfluß von maleinoider und fumaroider Konstitution eine bestimmte Regel nicht aufstellen. Die aus äquivalenten Mengen der Komponenten dargestellten Salze wurden gewöhnlich in Chlf. bei verschiedenen Konzentrationen untersucht; von den erhaltenen Werten wird hier immer nur einer wiedergegeben werden. Bestzt. in wss. Lsg. lassen bei Salzen schwächerer SS. die Richtigkeit des OUDEMANS-LANDOLTSchen Gesetzes als wahrscheinlich erkennen. Analoge Unterss. von Strychninsalzen hat MINGUIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 243; C. 1905. I. 680) ausgeführt.

Das angewandte *Brucin* hatte F. 178° und  $[\alpha]_D^{23} = -122^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf. —  *$\beta$ -Phenylpropionsaures Brucin*,  $C_{22}H_{26}O_6N_2 + 3H_2O = C_{22}H_{26}O_4N_2 \cdot C_6H_{10}O_2 + 3H_2O$ , Prismen aus W., F. 90°, wl. in W., ll. in A.,  $[\alpha]_D^{19} = -38,19^\circ$  ( $p = 3,64$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{10} = -25,27^\circ$  ( $p = 0,91$  in W.). — *Zimtsaures Brucin*,  $C_{22}H_{24}O_6N_2 + 3H_2O = C_{22}H_{26}O_4N_2 \cdot C_6H_8O_2 + 3H_2O$ , Tafelchen aus W., F. 113°, wl. in k. W., ll. in A.,  $[\alpha]_D^{18} = -11,68^\circ$  ( $p = 3,64$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{19} = -18,68^\circ$  ( $p = 0,91$  in W.). — *Phenylpropionsaures Brucin*,  $C_{22}H_{24}O_6N_2 + 2H_2O = C_{22}H_{26}O_4N_2 \cdot C_6H_6O_2 + 2H_2O$ , Nadeln aus W., F. 155° (Zers.), nachdem sie bei 100–110° zusammen gesintert sind,  $[\alpha]_D^{19} = +3,33^\circ$  ( $p = 3,75$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{19} = -22,94$  ( $p = 0,94$  in W.). — *Saures bernsteinsaures Brucin*,  $C_{27}H_{34}O_8N_2 + 2H_2O$ , weiße Nadeln aus W., F. 218° (Zers.), zl. in W., swl. in organischen Mitteln,  $[\alpha]_D^{25} = -23,40$  ( $p = 0,47$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{24} = -27,81^\circ$  ( $p = 3,74$  in W.). — *Saures maleinsaures Brucin*,  $C_{27}H_{30}O_8N_2 + \frac{1}{2}H_2O$ , weiße Krystalle aus W., F. 240–245° (Zers.), wl. in allen Mitteln,  $[\alpha]_D^{25} = +6,12^\circ$  ( $p = 0,49$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{25} = -24,49^\circ$  ( $p = 0,98$  in W.). — *Saures fumarsaures Brucin*,  $C_{27}H_{30}O_8N_2 + 2H_2O$ , weiße Prismen aus W., F. 189°, unl. in Chlf., wl. in anderen Mitteln,  $[\alpha]_D^{23} = +10,69^\circ$  ( $p = 0,47$  in A.),  $[\alpha]_D^{24} = -24,86^\circ$  ( $p = 1,87$  in W.). — *Saures acetylendicarbonsaures Brucin*,  $C_{27}H_{28}O_8N_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ , weißes Kristallpulver, F. 90° und nach dem Wiedererhärten F. 165° (Zers.),  $[\alpha]_D^{37} = -5,36^\circ$  ( $p = 0,47$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{25} = -15,02^\circ$  ( $p = 3,73$  in W.). — *Bernsteinsaures Brucin*,  $C_{26}H_{28}O_{11}N_4 + 7H_2O = (C_{22}H_{26}O_4N_2)_2 \cdot C_4H_8O_4 + 7H_2O$ , Nadeln aus W., F. 151°, l. in W.), Chlf., swl. in A., Aceton,  $[\alpha]_D^{23} = -68,75^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{25} =$

—33,75° ( $p = 4$  in W.). — *Maleinsaures Brucin*,  $C_{50}H_{56}O_{13}N_4 + 7\frac{1}{2}H_2O$ , Krystalle aus W., F. 100–105° u. nach dem Wiedererhärten, F. 181°,  $[\alpha]_D^{24} = -63,22^\circ$  ( $p = 1,74$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{23} = -44,97^\circ$  ( $p = 3,48$  in Wasser). — *Fumarsaures Brucin*,  $C_{50}H_{56}O_{13}N_4 + 6H_2O$ , weiße Nadeln aus W., F. 174°, wl. in A., Aceton, l. in Chlf., W.,  $[\alpha]_D^{24} = -61,45^\circ$  ( $p = 1,79$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{22} = -34,91^\circ$  ( $p = 1,79$  in W.). — *Acetylendicarbonsaures Brucin*,  $C_{55}H_{54}O_{13}N_4 + 10H_2O$ , weiße Krystalle aus W., F. 105–106°, wasserfrei F. 169°, wl. in A., Aceton, ll. in W., Chlf.,  $[\alpha]_D^{23} = -61,67^\circ$  ( $p = 3,34$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{22} = -29,93^\circ$  ( $p = 3,34$  in W.).

Das angewandte *Coniin* hatte Kp. 166° in  $[\alpha]_D^{27} = +8,00^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.). —  $\beta$ -*Phenylpropionsaures Coniin*,  $C_{17}H_{37}O_2N = C_8H_{17}N \cdot C_9H_{10}O_2$ , zerfließliche, kubische Krystalle,  $[\alpha]_D^{27} = -1,87^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{24} = +2,50^\circ$  ( $p = 4$  in W.). — *Zimtsaures Coniin*,  $C_{17}H_{25}O_2N$ , weiße Nadeln aus W., F. 82–83°, l. in W. u. organischen Mitteln,  $[\alpha]_D^{22} = -7,50^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{24} = +1,75^\circ$  ( $p = 4$  in W.). — *Phenylpropionsaures Coniin*,  $C_{17}H_{23}O_2N$ , Prismen aus W., F. 107°, l. in den meisten Mitteln,  $[\alpha]_D^{21} = -7,12^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{24} = +1^\circ$  ( $p = 4$  in W.). — *Bernsteinsaures Coniin*,  $C_{20}H_{40}O_4N_2 = (C_8H_{17}N)_2 \cdot C_4H_8O_4$ , Nadeln,  $[\alpha]_D^{22} = +5,12^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{24} = +1,50^\circ$  ( $p = 4$  in W.). — *Maleinsaures Coniin*,  $C_{20}H_{38}O_4N_2$ , zerfließliche Prismen, ll. in organischen Mitteln,  $[\alpha]_D^{18} = +4,38^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{24} = +2,00^\circ$  ( $p = 4$  in W.). — *Fumarsaures Coniin*,  $C_{30}H_{38}O_4N_2$ , zerfließliche Krystalle, l. in den meisten Mitteln,  $[\alpha]_D^{22} = +4,00^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{24} = +1,75^\circ$  ( $p = 4$  in W.). — *Acetylendicarbonsaures Coniin*,  $C_{30}H_{36}O_4N_2$ , farblose Nadeln, ll. in organischen Mitteln,  $[\alpha]_D^{22} = +3,37^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{24} = +1,00^\circ$  ( $p = 4$  in W.).

*Kodein*, F. 154°,  $[\alpha]_D^{23} = -115,63^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.). —  $\beta$ -*Phenylpropionsaures Kodein*,  $C_{37}H_{31}O_5N = C_{18}H_{31}O_3N \cdot C_9H_{10}O_2$ , Prismen, ll. in Chlf., W., wl. in Äther,  $[\alpha]_D^{24} = -64,37^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{22} = -88^\circ$  ( $p = 1$  in W.). — *Zimtsaures Kodein*,  $C_{37}H_{29}O_5N$ , weiße Krystalle, F. 50°,  $[\alpha]_D^{23} = -51,63^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{22} = -75^\circ$  ( $p = 1$  in W.). — *Phenylpropionsaures Kodein*,  $C_{37}H_{27}O_5N$ , weiße Prismen, F. 63°,  $[\alpha]_D^{23} = -51^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{22} = -76^\circ$  ( $p = 1$  in W.). — *Bernsteinsaures Kodein*,  $C_{42}H_{48}O_{10}N_2 = (C_{18}H_{31}O_3N)_2 \cdot C_4H_8O_4$ , weiße Nadeln, F. 79–80°,  $[\alpha]_D^{23} = -87,75^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{26} = -103^\circ$  ( $p = 1$  in W.). — *Maleinsaures Kodein*,  $C_{40}H_{46}O_{10}N_2$ , zerfließlich,  $[\alpha]_D^{22} = -80,75^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{25} = -93^\circ$  ( $p = 1$  in W.). — *Fumarsaures Kodein*,  $C_{40}H_{46}O_{10}N_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ , weiße, krystallinische Flocken, F. 95°, wl. in A., W.,  $[\alpha]_D^{22} = -81,50^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{22} = -90^\circ$  ( $p = 1$  in W.). — *Acetylendicarbonsaures Kodein*,  $C_{40}H_{44}O_{10}N_2 + 6H_2O$ , weiße Prismen, F. 68°,  $[\alpha]_D^{22} = -76,62^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{22} = -87,50^\circ$  ( $p = 1$  in W.).

*Cinchonin*, F. 257°,  $[\alpha]_D^{23} = +222^\circ$  ( $p = 0,5$  in A.). —  $\beta$ -*Phenylpropionsaures Cinchonin*,  $C_{37}H_{41}O_5N_2 = C_{19}H_{23}ON_2 \cdot (C_9H_{10}O_2)_2$ , hornige M.,  $[\alpha]_D^{23} = +116,25^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{23} = +98^\circ$  ( $p = 0,5$  in Wasser). — *Zimtsaures Cinchonin*,  $C_{37}H_{39}O_5N_2$ , Nadeln, F. 129°,  $[\alpha]_D^{23} = +107,50^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{23} = +117^\circ$  ( $p = 0,5$  in W.). — *Phenylpropionsaures Cinchonin*,  $C_{37}H_{35}O_5N_2$ , hornige M.,  $[\alpha]_D^{23} = +86^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{23} = +92^\circ$  ( $p = 0,5$  in Wasser). — *Bernsteinsaures Cinchonin*,  $C_{33}H_{39}O_5N_2 + 3\frac{1}{2}H_2O = C_{19}H_{23}ON_2 \cdot C_4H_8O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ , federige Krystalle, welche bei 82–84° zu schäumen anfangen und bei 110° geschmolzen sind,  $[\alpha]_D^{22} = +159^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{23} = +140^\circ$  ( $p = 0,5$  in W.). — *Maleinsaures Cinchonin*,  $C_{33}H_{37}O_5N_2 + \frac{1}{2}H_2O$ , Krystalle, welche bei 144–146° verkohlen,  $[\alpha]_D^{22} = +117,75^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{23} = +143^\circ$  ( $p = 0,5$  in W.). — *Fumarsaures Cinchonin*,  $C_{33}H_{35}O_5N_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ , kubische Krystalle, F. ca. 172–175°,  $[\alpha]_D^{22} = +145,63^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{22} = +139^\circ$  ( $p = 0,5$  in W.). — *Acetylendicarbonsaures Cinchonin*,  $C_{33}H_{34}O_5N_2 + 4H_2O$ , Täfelchen, die sich bei 180–183° schwärzen,  $[\alpha]_D^{22} = +119,75^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.),  $[\alpha]_D^{23} = +137^\circ$  ( $p = 0,5$  in W.).

(Proceedings Chem. Soc. 24. 61—62. 17/3.; Journ. Chem. Soc. London 93. 700—16. April. London. Univ. College. Organ.-chem. Lab.)

FRANZ.

A. Gunn und E. F. Harrison, *Die Färbung der Adrenalinlösungen*. Vf. haben den Einfluß von Alkali, Luft, Licht, Fe auf Adrenalinlsgg. eingehend studiert (vgl. Pharmaceutical Journ. [4] 25. 181; C. 1907. II. 849) und fassen die Resultate ihrer Unterss. wie folgt zusammen: 1. Adrenalin ist in W. mit Hilfe einer kleineren als molekularen Menge HCl zu lösen. 2. Eine so hergestellte Lsg. färbt sich selbst bei Ausschluß von Luft allmählich rot. 3. Berührung mit alkal. Glas und Zutritt von Luft beschleunigt beträchtlich diese Färbung. 4. Licht und Spuren von Eisensalzen verstärken etwas dieselbe. 5. Eine ziemlich haltbare Lsg. erhält man, wenn auf 1 Teil Adrenalin 0,3 Teile HCl verwendet werden. 6. Gefärbte Lsgg. zeigen stark verminderte physiologische Wirksamkeit, die Verminderung steht annähernd im gleichen Verhältnis wie die Stärke der Färbung. (Pharmaceutical. Journ. [4] 26. 513—14. 18/4.)

HEIDUSCHKA.

Emil Abderhalden, *Die Monoaminosäuren des „Byssus“ von Pinna nobilis*. Byssus der Muschel *Pinna nobilis* wurde mit 25%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert und das Hydrolysat in üblicher Weise auf Monoaminosäuren untersucht. Glykokoll und l-Tyrosin fanden sich in beträchtlicher Menge, ferner d-Alanin, l-Asparaginsäure u. auffallend viel Prolin. Vorhanden sind wahrscheinlich Valin, Leucin u. Phenylalanin. Nicht sicher festgestellt sind Glutaminsäure und Serin. Neben diesen bekannten SS. war eine Verb. vorhanden, die wahrscheinlich nicht zu den bis jetzt bekannten Aminosäuren gehört. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 236—40. [24/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

## Physiologische Chemie.

W. A. Tichomirow, *Das Glykogen der Ascomyceten in seiner Beziehung zur Trehalose*. Vf. hat eine Reihe von Ascomyceten (Trüffeln) mikrochemisch auf die Ggw. von Glykogen und Trehalose untersucht und die Beobachtungen von ERRERA, CLAUTRIAU u. a. bestätigt gefunden, wonach das Glykogen als Reservestoff durch Spaltung Zucker liefert. Der Pilzzucker par excellence, die Trehalose, reduziert weder FEHLINGSche Lsg., noch bildet sie mit Phenylhydrazin ein Osazon, dagegen spaltet sie sich beim Erhitzen mit verd. SS. oder unter dem Einfluß der Trehalase oder eines anderen, noch unbekanntem Enzyms in 2 Mol. Glucose, die alsdann ein Osazon bilden. Dementsprechend reagierte der Zucker der untersuchten Ascomyceten selbst bei längerem Kochen nicht mit FEHLINGScher Lsg. und bildete erst nach 2—3 Monate langer Einw. von Phenylhydrazin die gelben Sphärite des Phenyl-osazons. Letzteres stammt aus den Spaltungsprodd. der Trehalose, während diese durch Spaltung des in dem jungen Pilzgewebe gebildeten Glykogens entstanden ist. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 189—96. April. Moskau.)

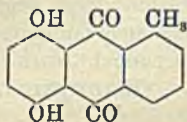
DÜSTERBEHN.

P. Grélot, *Über das normale Vorkommen von Stärke in reinem Senf*. Durch die Ggw. von Stärkekörnern in reinem Tafelsenf veranlaßt, untersuchte Vf. *Senfsamen* (*Sinapis nigra* L.) von neuem auf das V. von Stärke und fand in der Tat der Reisstärke zum Verwechseln ähnliche Stärkekörner in geringer Menge sowohl in dem Sklerenchymgewebe der äußeren Samenschale, als auch im Gewebe der Kotedonen. Außerdem beobachtete Vf. in den Samen die Ggw. von farblosen, in W. l. Gebilden, die sich durch Jod zum Teil nur an einer Stelle blau, zum Teil durchgehend violett färbten. Diese stärkeähnlichen Gebilde gehen unter dem

Einfluß von 5%ig. Essigsäure langsam in Stärke über, während sie sich in stark verd. Essigsäure einfach auflösen. Je feiner das Senfmehl, und je stärker der Essig bei der Senffabrikation ist, um so mehr Stärkekörner wird also der Senf enthalten. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 210—13. April. Nancy. École sup. de Pharm.)

DÜSTERBEHN.

O. Hesse, *Über Rhabarberstoffe und damit verwandte Körper.* (Vgl. S. 1713.) Vf. macht einige Berichtigungen zu seiner früher (LIEBIGS Ann. 309. 32; C. 99. II. 993) veröffentlichten Arbeit. Vf. hat früher das aus Chrysophanensäure durch Reduktion mit HJ erhaltene Derivat als Hydroanthron bezeichnet u. angenommen, daß diese Verb. im Chrysarobin als Anthranol enthalten sei. Er widerspricht dem Vorschlag von JOWETT und POTTER, diese Verb., die im käuflichen Chrysarobin



vorkommt, selbst als *Chrysarobin* zu bezeichnen, u. schlägt den Namen *Chrysophananthranol* vor. Für die *Chrysophanensäure* nimmt Vf. nebenstehende Formel an. Ebenso wie diese Verb. geben auch Emodin, Alemodin, Rhabarberon, Physcion, Chrysarobin u. Rhein die sogen. BORNTRÄGERSCHE Rk.; besitzen also wahrscheinlich ähnliche Konstitution.

Die Angabe, daß *Emodin* kein entsprechendes Reduktionsprod. mit Jodwasserstoff liefere, ist irrtümlich. Die Emodine aus Rhabarber und Rhamnus Frangula sind entgegen der Annahme von TSCHIRCH offenbar identisch, da sie beide dasselbe Anthranol liefern. Dies *Emodinanthranol*,  $C_{15}H_{13}O_4$ , bildet gelbe Blättchen vom F. 236°. Die alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  eine braunrotgrüne Färbung. — *Alemodin* (*Alemodin*) (F. 223—224°) liefert mit Jodwasserstoff ein ähnliches *Alemodinanthranol*,  $C_{15}H_{13}O_5$ , vom F. 182°. Gibt in alkoh. Lsg. mit  $FeCl_3$  olivgrüne Färbung. Von dem gewöhnlichen Emodin ist das Alemodin offenbar verschieden.

Für das *Rhein* aus chinesischem Rhabarber hat Vf. irrtümlich den F. 262—265° angegeben. Es ist dies jedoch der F. des Monoacetylrhains. — *Rhein*,  $C_{15}H_{10}O_8$ , krystallisiert in gelben Nadeln aus Acetessigester. F. bei raschem Erhitzen 316°, bei langsamem Erhitzen 312°. Erhitzt man 1,1 g Rhein mit dem gleichen Gewicht Natriumacetat und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid 5 Stdn. auf 90—100°, so entsteht nur *Diacetylrhein*. Krystalle aus h. Eg., F. 240°. Enthält noch zwei freie Hydroxylgruppen, ll. in Soda- und Bicarbonatlg., doch scheidet sich nach einiger Zeit ein Nd. von Rheinnatrium ab. Rheinkalium,  $C_{15}H_8O_8K_2$ , bildet dunkel purpurne Brocken, die ll. in W. und A. sind. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 383 bis 390. 3/4.)

POSNER.

Charles Gilling, *Die Bestandteile der Simarubarinde.* (Vgl. VAN DER MARCK, Nederl. Tijdschr. Pharm. 12. 296; C. 1900. II. 1125; Arch. der Pharm. 239. 96; C. 1901. I. 967.) Nach den Unterss. des Vf. enthält die Rinde von Simaruba amara: 1. Ein fettes Öl; 2. Harz; 3. einen weißen, krystallinischen Bitterstoff,  $C_{22}H_{30}O_9$  (ca. 0,05—0,1%), der bei 229—230° unter Zers. schmilzt und ll. in absol. A., Aceton, Pyridin, Eg., Methylalkohol, zl. in  $CHCl_3$ , unl. in Ä., Bzn. ist. Sein Mol.-Gew. wurde mit ca. 450 bestimmt, er ist optisch aktiv,  $[\alpha]_D = 67,6^\circ$  (in  $CHCl_3$ ),  $= 58^\circ$  (in A.).  $-OCH_3$ - oder  $-OC_2H_5$ -Gruppen konnten nicht nachgewiesen werden. Mit konz.  $H_2SO_4$  gibt der Bitterstoff eine violette Färbung. 4. Eine krystallinische, nicht bittere Substanz. Ein fluorescierender Stoff war auch vorhanden, konnte aber nicht isoliert werden. (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 510 bis 513. 18/4. [14/4.] London. Lab. d. Pharm. Ges. von Großbrit.) HEIDUSCHKA.

H. Micheels u. P. De Heen, *Einwirkung von Wechselströmen hoher Frequenz auf die Keimung.* Weizen- und Erbsensamen wurden einmal unter dem Einflusse eines Wechselstromes hoher Frequenz u. ein zweites Mal unter gewöhnlichen Be-

dingungen der Keimung unterworfen. Beim Weizen betrug die Anzahl der Keimungen im ersten Fall 70%, im zweiten Fall 80%; die mittlere Länge des ersten Blattes war nach 12 Tagen 145 mm unter dem Einfluß des Wechselstromes, 130 mm unter normalen Bedingungen; die mittlere Länge der Wurzeln war 115, bzw. 50 mm. Es zeigt sich also hauptsächlich in bezug auf die Entwicklung der Wurzeln ein günstiger Einfluß des Wechselstromes. — Die Erbsensamen, welche der Einw. des Wechselstromes unterworfen wurden, keimten sämtlich; die Länge der hypocotylen Glieder betrug nach 24 Tagen im Mittel 33 mm, die Länge der Hauptwurzel 116 mm, wogegen die dem Strom nicht unterworfenen Samen, die gleichfalls alle keimten, als mittlere Größe der hypocotylen Glieder 30 mm, u. als solche der Hauptwurzel 84 mm aufzuweisen hatten. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 82–86. [1/2.\*] Lüttich. Physik. Inst. der Univ.)  
HENLE.

G. Lefmann, *Zur Kenntnis der Giftsubstanzen des artfremden Blutes*. Die roten Blutkörperchen enthalten zweierlei Arten von giftigen Substanzen, erstens die Kaliumsalze, welche schon bei der Wasserhämolyse frei werden und zweitens Giftstoffe bisher unbekannter Art, die erst bei der Auflösung der Stromata durch das hämolytisch wirkende Serum des Blutempfängers in den Kreislauf gelangen. Vf. nennt diese unbekanntes Giftstoffe nach dem Vorgang von BANG u. FORSMANN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 238; C. 1906. II. 138) *Lipoidssubstanzen*. Sie sind unl. in W., bzw. physiologischer NaCl-Lsg., in wasserfreiem Ä. l., in A. und Chlf. unl. Zu ihrer Isolierung wurden die zweckmäßig vorbehandelten Blutkörperchen mit Ä. ausgeschüttelt. Mit einer wss. Lsg. der Lipoidssubstanzen wurden am Hunde, an der Katze und am Kaninchen Verss. ausgeführt. Durch Injektion artfremder Lipidemulsionen konnten die gleichen Vergiftungserscheinungen (Blutdrucksenkung, Atmungs- und Pulsbeschleunigung) hervorgerufen werden, wie durch die nativen artfremden Blutkörperchen. Artgleiche Lipidemulsionen wurden vom Hund und Kaninchen gut ertragen. Bei der Katze wirken sie giftig, doch erst in weit größerer Menge als die artfremden. Die Lipoidssubstanzen stimmen in bezug auf ihren Teilungskoeffizienten mit dem MEYER-OVERTONSchen Gesetz überein. Sie sind, in physiologischer NaCl-Lsg. emulgiert, thermostabil. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 255–73. April. Heidelberg. Pharmakol. Inst.)  
ABDERHALDEN.

A. J. J. Vandevelde, *Untersuchungen über die chemischen Hämolytine*. (III. Mitteilung.) (Bull. Soc. Chim. Belgique 19. 288; 21. 293; C. 1906. II. 74; 1907. II. 1178.) In der früher beschriebenen Weise hat Vf. die kritischen Konzentrationen für *Digitalin* zu 0,0036 in alkoh. Lsg., zu 0,40 in wss. Lsg.; für *Strophanthin* zu 0,13

$C_4H_8O_2$		kritischer Koeffizient	$C_8H_{16}O_2$		kritischer Koeffizient
<i>Ameisensäureisopropylester</i>	.	5,67	<i>Essigsäure, Isobutylester</i>	.	4,34
<i>Propionsäuremethylester</i>	.	5,67	<i>Isobuttersäure, Äthylester</i>	.	4,85
<i>Essigsäureäthylester</i>	.	11,31	<i>Propionsäure, Isopropylester</i>	.	5,19

Benzoesäure substituiert durch:		kritischer Koeffizient	Benzoesäure substituiert durch:		kritischer Koeffizient
$CH_3$	o	0,29	OH	o	0,24
"	m	0,44	"	m	0,15
"	p	0,44	"	p	0,69
$NO_2$	o	0,54	$NO_2$	o	0,69
"	m	0,46	"	m	0,88
"	p	0,54	"	p	1,15

in alkoh. Lsg. festgestellt. *Difluoräthylalkohol* zeigt eine ähnliche kritische Konzentration wie A. selbst. Für isomere Verbb. führt Vf. obenstehende Werte an. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 373—80. Nov. [29/6. 1907.]) LÖB.

**Kenji Takaki**, *Zur Kenntnis des Lysinogens der Blutscheiben*. BANG und FORSSMANN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 236; C. 1906. II. 138) konnten durch Extraktion der Blutkörperchen mit Ä. eine Substanz ausziehen, die nach Injektion bei den Versuchstieren Hämolyse bewirkt. Die Löslichkeitsverhältnisse des Lysinogens wechseln außerordentlich, je nach der Natur der es begleitenden Substanzen. So verschwindet nach Entfernung gewisser Stoffe die Löslichkeit in Ä. u. Bzl. Andererseits zeigt sich nach entsprechender Vorbehandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln (vgl. Original) die mit Bzl. extrahierte, anfangs wasserunlösliche Substanz, in W. l. Aus den beobachteten Lösungsverhältnissen lassen sich deshalb keine Schlüsse auf die chemische Natur ziehen. Auch die chemischen Rkk. der möglichst eiweiß- u. lipoidfreien Substanz lassen nur sehr bedingungsweise ein Phosphatid oder Sulfatid vermuten. Die starke MOLISCHsche Rk. deutet auf einen Kohlehydratkomplex. Sicher ist die Hauptmenge des Lysinogens kein Eiweißkörper. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 274—87. April. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) ABDERHALDEN.

**Kenji Takaki**, *Über Tetanuskopf bindende Bestandteile des Gehirns*. Trockene Gehirnsubstanz gibt bei Extraktion mit h. A. reichlich Tetanuskopf bindende Substanzen an den A. ab und wird dabei selbst unwirksam. Unter den abgegebenen Stoffen sind die *neutralen Cerebroside*, vor allem das *Cerebron* (Phrenosin) besonders wirksam. Den mit Bleiacetat fällbaren Cerebrinaciden kommt anscheinend eine schwächere Wrkg. zu. Unter den Spaltprodd. des mit 10% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysierten „Phrenosins“ (Galactose, Sphingosin und Cerebrin) erwies sich die *Cerebronsäure* als sehr stark giftbindend. (1 g neutralisiert bis 12000 für Mäuse letale Dosen.) Auch der Methylester der Carbonsäure ist sehr stark wirksam. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die weiße Hirnsubstanz im frischen Zustand neben den neutralen Cerebroside noch andere giftbindende Stoffe enthält, die bei der Extraktion zerstört werden. Auch die graue Substanz muß unbekannte antitoxische Stoffe enthalten, da sie noch stärker giftbindend wirkt als die weiße u. nur wenig Cerebroside enthält. Die Bindung der Cerebroside an das Tetanuskopf scheint ähnlich zu sein wie zwischen Cobragift und Lecithin im Cobraleithid. Die Wrkg. des Tetanusheilerums ließ sich nicht auf seinen Gehalt an Cerebroside zurückführen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 288—303. April. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)

ABDERHALDEN.

**Gustav Embden u. Alfred Marx**, *Über das Glykokoll des normalen Harnes*. Die Arbeit ist eine Bestätigung früherer Verss. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 411; C. 1906. I. 483). Danach kann in jedem normalen Menschenharn mittels  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid Glykokoll nachgewiesen werden. Dieser Nachweis verlangt einen bestimmten Alkaligehalt (0,08—0,16%) des Harns. Doeh genügt dieser Alkaligehalt nicht, um Harnsäure unter B. von Glykokoll zu zers. Die Einwände von HIRSCHSTEIN (Ztschr. f. Pathologie u. Therapie 4. 129) werden widerlegt. Die gewählten Versuchsbedingungen können auch keine Spaltung von Hippursäure verursachen. Nach der Ansicht der Vff. ist überhaupt kein Anhaltspunkt vorhanden, daß das mittels der  $\beta$ -Naphthalinsulfochloridmethode aus normalem Harn gewinnbare Glykokoll in irgend einer anderen Form als in der der freien Aminosäure vorhanden ist. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 308—17. April. Frankfurt a. M. Innere Abteil. d. städt. Krankenhauses u. chem.-physiol. Inst. d. städt. Krankenanstalten.) ABDERHALDEN.



Gustav Embden u. Alfred Marx, *Über Acetonbildung in der Leber*. 3. Mitteilung (vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 121—28 u. 129—55; C. 1906. I. 1670. 1671). Die an der überlebenden Leber vorgenommenen Durchblutungsverss. mit den  $\text{NH}_4$ -Salzen der n-Buttersäure, n-Valeriansäure, n-Caprinsäure, n-Heptylsäure, n-Octylsäure, n-Nonyl- u. n-Decansäure bestätigen die Regel, daß die aliphatischen Fettsäuren unter Abspaltung von 2 C-Atomen vom Carboxylende her abgebaut werden. Nur die SS. mit gerader C-Anzahl führen über Butter- u. Oxybuttersäure zur B. von Aceton, während bei den SS. mit ungerader C-Anzahl die Acetonbildung ausbleibt. Verss. mit  $\alpha$ -Aminosäuren ( $\alpha$ -Amino-n-buttersäure,  $\alpha$ -Amino-valeriansäure u.  $\alpha$ -Amino-n-capronsäure) führen zur Anschauung, daß die  $\alpha$ -Aminosäuren unter Abspaltung der Carboxylgruppe und Desamidierung in Substanzen — wahrscheinlich Fettsäuren — mit einem C-Atom weniger verwandelt werden. Auch diese Anschauung wird durch die Acetonbildung in der lebensfrischen Leber kontrolliert. Diese wird, der Theorie gemäß, nur vermehrt bei Aminosäuren mit ungerader C-Anzahl. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 318—22. April. Frankfurt a. M. Innere Abteil. d. städt. Krankenhauses u. chem.-physiol. Inst. d. städt. Krankenanstalten.)

ABDERHALDEN.

Gustav Embden und Hans Engel, *Über Acetessigsäurebildung in der Leber*. Mit der von EMBDEN und SCHLIEP gearbeiteten Methode der getrennten Best. von Aceton und Acetessigsäure wiesen die Vff. nach, daß alle bisher untersuchten Substanzen, die bei der Leberdurchblutung Aceton bilden, intermediär Acetessigsäure und demnach voraussichtlich auch  $\beta$ -Oxybuttersäure entstehen lassen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 323—26. April. Frankfurt a. M. Chem.-physiolog. Inst. d. städt. Krankenanstalten.)

ABDERHALDEN.

Gustav Embden und Leone Lattes, *Über die Acetessigsäurebildung in der Leber des diabetischen Hundes*. Vff. weisen mittels Durchblutungsverss. an der Leber pankreasloser und phloridzinvergifteter Hunde nach, daß in der Leber diabetischer Hunde eine, gegenüber der normalen, vermehrte Acetessigsäurebildung stattfindet. Sie halten es für wahrscheinlich, daß die Leber der ausschließliche Sitz der normalen und auch der krankhaft gesteigerten Acetessigsäurebildung ist. Hungerverss. haben keinen Einfluß auf die Acetessigsäurebildung. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 327—31. April. Frankfurt a. M. Chem.-phys. Inst. d. städt. Krankenanstalten.)

ABDERHALDEN.

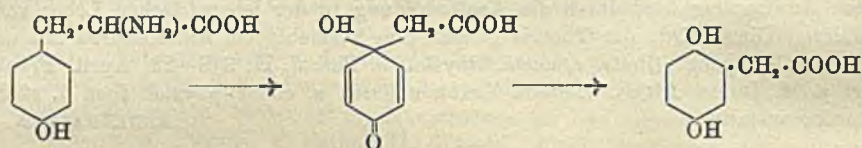
Gustav Embden und Louis Michaud, *Über den Abbau der Acetessigsäure im Tierkörper*. Verschiedene Versuchsreihen zeigen, daß lebensfrischer Organbrei Acetessigsäure in ganz bedeutendem Umfang, Aceton in geringerem, zum Verschwinden zu bringen vermag. Am ausgeprägtesten ist diese Eigenschaft an der völlig frischen Leber. Der chemische Prozeß des Verschwindens ist nicht aufgeklärt, doch scheint kein oxydativer Vorgang vorzuliegen, da Ggw. oder Abwesenheit des O keinen wesentlichen Einfluß hat. Vff. vermuten eine Säurespaltung. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 332—47. April. Frankfurt a. M. Chem.-phys. Inst. d. städt. Krankenanstalten.)

ABDERHALDEN.

Gustav Embden, *Über das Verhalten der optisch-isomeren Leucine in der Leber*. Während synthet. d,l-Leucin u. das in der Natur nicht vorkommende d-Leucin sich in Leberdurchblutungsverss. als kräftige Acetonbildner erwiesen, bildet das natürliche l-Leucin (Caseinleucin) kein Aceton. Vf. schließt daraus, daß nur die unnatürliche Komponente (d-Leucin) in der Leber zu Acetessigsäure verbrannt wird, während das l-Leucin auf andere Weise, wahrscheinlich synthetisch, verwertet wird. Wird

das l-Leucin in größerer Menge zugegeben, so wird es auch teilweise über Acetessigsäure abgebaut. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 348—55. April. Frankfurt a. M. Chem.-phys. Inst. d. städt. Krankenanstalten.) ABDERHALDEN.

E. Friedmann, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper*. 6. Mitteilung. cf. S. 969. 971. *Zur Theorie der Homogentisinsäurebildung*. Der Übergang der p-Reihe in die m-Reihe, der im wesentlichen die Umlagerung bei der B. der Homogentisinsäure aus Tyrosin charakterisiert (Ztschr. f. physiol. Ch. 15. 277), ist eine regelmäßige Erscheinung bei den *Chinolen* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3600; C. 1900. II. 564). Vf. vermutet, daß die Zwischenglieder beim Übergang von Tyrosin in Homogentisinsäure chinolähnliche Verb. sind. Er stellt sich die B. der Homogentisinsäure im Sinne folgender Formeln vor:



Um diese Vermutung experimentell zu beweisen, geht Vf. aus von der *p-Hydroxylaminophenyl-essigsäure*,  $\text{OH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ , 10 g *p*-Nitrophenyl-essigsäureäthylester werden in 25 ccm A. unter Zusatz von 10 ccm einer 10%ig.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. durch 16 g Zn-Staub bei 67—72° reduziert. Aus dem äth. Extrakt der mit 150 ccm k. W. verd. u. filtrierten Lsg. erhält man 3,8 g Hydroxylaminophenyl-essigsäure. Aus Bzl.-Pae. und Schwefelkohlenstoff-Pae. in großen Blättern vom F. 64,5°. Reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Kälte und gibt nach Behandeln mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  typische Chinolreaktionen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 304—7. April. [9/2.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) ABDERHALDEN.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Viktor Brudny, *Über die Beziehung zwischen der Färbbarkeit der Bakterien durch Gram und ihrer Permeabilität. Ein Beitrag zur physikalischen Färbungstheorie*. Die Verss. NEIDES (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 35. 597) hatten ergeben, daß bei der GRAMSchen Färbung die Entfärbungszeit durch 80%ig. A. bei 28° bis zur Erreichung der Testfarbe (sogenannte „Gramdauer“) für verschiedene grampositive Bakterienarten eine spezifische ist. Die Ursache für dieses Verhalten ist die spezifische Permeabilität der grampositiven Arten für das Jod. Die gramnegativen Arten setzen dem Eindringen des Jods wegen ihrer Impermeabilität einen größeren Widerstand entgegen. Daher bildet sich die Jod-Gentiana-verb. bei den grampositiven Arten mehr oder weniger tief im Inneren, bei den gramnegativen nur an der Oberfläche. Die GRAMSche Färbung bietet zugleich ein Mittel, die Zugehörigkeit eines Bakteriums zur permeablen oder impermeablen Gruppe zu vermuten und seine relative Permeabilität für gel. Stoffe zu messen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 62—80. 9/5. [Febr.] Wien. Inst. f. Molkereiwes. u. landw. Bakteriologie. K. K. Hochsch. f. Bodenkult.) PROSKAUER.

Ch. Philoche, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Amylase und die Maltase*. 1. Über die Maltase. Nach einer allgemeinen Einleitung über die Natur der Enzyme werden zunächst Verss. über die Wirkungsweise der Maltase beschrieben, welche zum Teil bereits nach früheren Veröffentlichungen (C. r. d.

'Acad. des sciences 138. 779. 1634; C. 1904. I. 1198; II. 428) referiert sind. Nachzutragen ist folgendes: Alle Verss. wurden bei 39–40° ausgeführt; als Maltasepräparat diente die *Takadiastase* von MERCK, welche in NaF-haltigem W. gelöst wurde. Die gleichmäßigsten Resultate ergaben sich, wenn die sorgfältigst filtrierte Enzymlg. vor dem Gebrauch 12 Stdn. im Thermostaten stehen blieb. Bei Unterbrechung des Vers. wurde die plötzliche Aufhebung der Enzymwrkg. durch Zusatz eines Tropfens Natronlauge herbeigeführt. Das Fortschreiten der Hydrolyse der *Maltose* wurde polarimetrisch oder durch Titration mit FEHLINGScher Lsg. bestimmt; ersteres Verf. gab genauere Resultate. Für die Hydrolyse der Maltose mit SS. verdient die HCl den Vorzug vor der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; die Hydrolyse ist nach 4-stdg. Erhitzen mit 0,18-n. HCl auf 100° vollständig. — In Lsgg., welche 2–8% Maltose enthalten, ist die Anfangsgeschwindigkeit der Maltasewrkg. unabhängig von der Zuckerkonzentration, in verdünnteren wächst sie mit der letzteren. Sie läßt sich darstellen durch die Gleichung: Anfangsgeschwindigkeit =  $k \cdot \frac{a}{1 + m \cdot a}$ , in

welcher  $k$  und  $m$  Konstansten,  $a$  die ursprüngliche Maltosekonzentration bezeichnen. Zusätze von *Glucose*, d. i. von dem entstehenden Prod., verzögern die Maltasewrkg., doch ist die Verlangsamung viel geringer als diejenige, welche bei der Hydrolyse des Rohrzuckers mit Invertase durch Invertzucker bewirkt wird. *Lävulose* verzögert die Rk. stärker als *Glucose*.

Die Spaltung der Maltose unter dem Einfluß der Maltase gehorcht nicht dem logarithmischen Gesetz, sondern verläuft schneller. Berechnet man die Werte nach der Formel, welche von HENRI für die Wrkg. der Invertase aufgestellt worden ist, so bleibt zwar  $k$  für 2–8%ig. Maltoselsgg. ziemlich konstant, bis 80–90% des Zuckers hydrolysiert sind; erst gegen Ende der Rk. vermindert es sich. Setzt man aber von vornherein *Glucose* zu, so erweist sich das nach dieser Formel berechnete  $k$  nicht als konstant, sondern wächst mit steigendem *Glucose*zusatz. Den gefundenen Tatsachen entspricht am besten die Formel von BODENSTEIN in folgender Gestalt:

$K = \frac{a+g}{t} \left( \frac{2x}{a+g} + \ln \frac{a}{a-x} \right)$ , worin  $a$  die Anfangskonzentration der Maltose,  $g$  die der *Glucose* bedeutet.

2. Über die *Amylase* (*Diastase*). Die neueren Arbeiten über die Konstitution der *Stärke* und den Einfluß von Elektrolyten auf die Wrkg. der Enzyme werden ausführlich besprochen. Nach HENRI (Lois générales de l'action des diastases, Paris, 1902) zerlegt die *Diastase* *Stärke* nach dem normalen Gesetz:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

Die Hydrolyse der *Stärke* durch *Diastase* ist besonders interessant, weil hier sowohl Enzym als Substrat in kolloidaler Form vorliegen. — Zu den Verss. dienten 3 *Diastasen* verschiedener Herkunft, „reine *Diastase*“ von MERCK, *Diastase* aus Pankreassaft und *Takadiastase* von MERCK. Die Versuchstemperatur war 31,5°, als Antisepticum wurde wiederum 0,5% NaF verwandt. In allen Fällen bestand das Substrat aus der l. *Stärke* von MERCK. In den einzelnen Proben erfolgte die Unterbrechung des Vers. durch Eingießen in das gleiche Volumen kochenden W., die Best. der gebildeten Maltose durch Titration mit FEHLINGScher Lsg. — In Lsgg., welche mehr als 2,5% *Stärke* enthalten, werden in gleichen Zeiten durch dieselbe Menge *Diastase* gleiche Mengen Maltose gebildet; bei geringeren Konzentrationen verläuft die Hydrolyse der *Stärke*konzentration proportional. *Glykogen* wird von *Diastase* viel schwieriger angegriffen; innerhalb der untersuchten Grenzen (1–5% *Glykogen*) wachsen die durch eine und dieselbe Menge *Diastase* entstehenden Maltosemengen regelmäßig mit der Kohlehydratkonzentration. Der Einfluß der

Enzymkonzentration macht sich in der Weise geltend, daß zwar mit steigendem Diastasezusatz mehr Stärke gespalten wird, aber die gebildeten Maltosemengen wachsen langsamer als die Diastasekonzentrationen. Die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Stärkehydrolyse u. der Diastasekonzentration wird ausgedrückt durch die Formel:  $x = Bc - Ac^2$ , in welcher  $x$  die Geschwindigkeit,  $c$  die Konzentration des Enzyms darstellt, und  $A$  und  $B$  zwei experimentell zu bestimmende Konstanten bedeuten. Für die Hydrolyse des Glykogens scheint ein ähnliches, aber nicht das gleiche Gesetz zu gelten. Bei der Wrkg. der Diastase auf Stärke und Glykogen spielen vielleicht Adsorptionerscheinungen des Enzyms durch die kolloidal gel. Kohlehydrate eine Rolle. (Journ. de Chimie Physique 6. 212—93. 15/4. Lab. d. experimentellen Physiologie an der Sorbonne.) MEISENHEIMER.

### Medizinische Chemie.

H. de Waale, *Die Entwicklung unserer Kenntnisse über Immunität. Theorien und Terminologie.* Zusammenfassende Darst. der Arbeiten und Ansichten von PASTEUR, ROUX, BEHRING, EHRLICH, MADSEN u. ARRHENIUS, HENRY u. a. bis METCHNIKOF. Die Arbeit entzieht sich der auszugsweisen Wiedergabe. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 384—95. Nov. [11/8. 1907.] Gand.) LÖB.

Frank P. Underhill u. Israel S. Kleiner, *Weitere Untersuchungen über den Mechanismus der Salzglucosurie.* Im Gegensatz zu den Ergebnissen von MC GUIGAN und BROOKS (vgl. S. 1201), daß die Permeabilität der Nieren nur einen geringfügigen Einfluß auf den Mechanismus der experimentellen Glucosurie hat, halten Vf. die von UNDERHILL u. CLOSSON (Amer. Journ. Physiol. 15. 321; C. 1906. I. 1284) ausgesprochene Ansicht aufrecht, daß die nach NaCl-Injektion bei Kaninchen entstehende Polyurie und Glucosurie eine Folge der erhöhten Nierenpermeabilität darstellt. (Journ. of Biol. Chem. 4. 395—401. April. [15/2.] Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiolog. Chem.) BRAHM.

L. Borchardt, *Über die diabetische Lävulosurie und den qualitativen Nachweis der Lävulose im Harn.* Der Nachweis der Lävulose im Urin ist nach Vf. wie folgt auszuführen. Einige cem Harn werden im Reagensglas mit der gleichen Menge 25%ig. HCl und einigen Körnchen Resorcin einmal kurz aufgeköcht. Tritt Rotfärbung ein, so kühlt man unter der Wasserleitung, macht mit Soda in Substanz alkal. und schüttelt mit Essigäther aus. Bei Ggw. von Lävulose färbt sich der Essigäther gelb. — Die Probe ist beweisend, wenn nicht gleichzeitig Nitrite und Indican in deutlich nachweisbarer Menge vorhanden sind. Um die salpetrige S. zu entfernen, kocht man den mit Essigsäure angesäuerten Urin 1 Minute. Bei sehr großem Indicangehalt ist das Indican vorher durch Zusatz von OBERMEYERSchem Reagens und Ausschütteln mit Chlf. zu entfernen. Urin nach Santonin- oder Rhabarbergenuß gibt eine ähnliche Rk. Eventuell vorhandenes Urorosein ist vorher zu entfernen. Die Probe ist bei einem Lävulosegehalt 1 : 2000 noch positiv. — Weitere Unterss. zeigen, daß für die Annahme einer Ausscheidung von Lävulose im Diabetikerurin kein Grund vorliegt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 241—59. 23/4. [1/3.] Königsberg. Inst. f. med. Chem. u. exp. Pharmakol.) RONA.

C. Mannich, *Über die Gehaltsangabe imprägnierter Verbandgazen.* (Vgl. S. 898.) Vf. hat gemeinsam mit J. C. Herzog eine Anzahl imprägnierter Verbandgazen auf ihre Beschaffenheit, speziell auch auf ihren Gehalt an Arzneistoff untersucht. Die Analysenresultate zeigen, daß die Prozentangabe allein nicht genügt, um den Wert

einer imprägnierten Gaze zu beurteilen. Die Angabe des Prozentgehaltes läßt sich zur Wertbemessung nur dann verwenden, wenn man die Qualität des benutzten Mulls genau kennt. Zur genauen Beurteilung muß man 3 Größen haben: den Flächeninhalt, das Gewicht des vorhandenen trockenen Mulls und das Gewicht des Arzneistoffs. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 219—24. [2/4.\*] Steglitz-Dahlem. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) HEIDUSCHKA.

## Pharmazeutische Chemie.

Ferdinand Flury, *Pharmazeutische Chemie*. Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte im Jahre 1907. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 821—32. 1/5. 867 bis 880. 8/5.) BLOCH.

*Nene Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten.* *Bromotussin* ist eine Zubereitung, welche ähnlich wie das *Bromum solidificatum* gestattet, Brominalationen an jedem Orte vorzunehmen, ohne daß hierzu fl. Brom angewandt werden muß. — *Eubornyl* ist  $\alpha$ -Bromisovaleriansäurebornylester. — *Phthysoremid* ist eine Mischung aus KOCHscher Bazillenemulsion (Neutuberkulin) mit indifferentem Öl in Gelatine-kapseln. — *Andolin* besteht aus 0,5 g Eucain, 0,75 g Stovain, 0,008 g salzsaurem Suprarenin und physiologischer Kochsalzlg. ad 100 g. — *Biocitin* besteht nach Angabe des Fabrikanten aus etwa 10% Lecithin, 12% Nucleovitellin, 35% Caseinogen, 28% Lactose, 6% Fett, 7% W. und 2% Nährsalzen aus Eidotter und Milch. — *Xerosin* wird eine abwaschbare, hautfarbene Trockenpasta genannt, welche Ichthyol, Borsäure, ZnO und Talkum enthält. — *Asklerosol* nennt P. MÜNZ eine Salzmischung, welche neben den Salzen der Kissinger Rakoczyquelle noch einige Blutsalze enthält und bei Arteriosklerose Anwendung finden soll. — *Bechicin* ist ein aus dem Keuchbustensekret hergestelltes Präparat. — *Salicylsäuresuccinat*, erhalten aus Bernsteinsäurechlorid und Salicylsäure in Ggw. geeigneter Kondensationsmittel, bildet ein weißliches Krystallpulver von schwach säuerlichem Geschmack, F. 176—180°, swl. in W., leichter in A., Aceton, Eg., leistet als Salicylpräparat gute Dienste bei Erkältungskrankheiten etc. — *Chininum nucleicum* enthält 60% Chinin und 40% Nucleinsäure; weißes, bitter schmeckendes, in W. swl. Pulver, dient zusammen mit Chininhydrochlorid zur Behandlung der Syphilis. — *Luesan* ist ein aus Syphilis-sekret gewonnenes Präparat. — *Merkalator* wird eine mit 8 g Hg in sehr fein verteilter Form imprägnierte Gesichtsmaske genannt. — *Nizin* ist sulfanilsaures Zink. — *Rhachisan* enthält nach H. LUNGWITZ 30% Lebertran, 1% freie Fettsäuren, 0,1% Jod, 0,8% Lecithin, 1,75% Nucleine, 0,3% Fe, 12% Mannit, je 5% Glycerin und A. und W. ad 100%. — *Tannyl* wird als Tanninverb. des Oxychlorcaseins bezeichnet; graubraunes, ziemlich indifferent schmeckendes, in W. unl. Pulver.

*Arthrisin* ist das Acetylsalicylamid. — *Chininum tannicum basicum* ist ein Chinintannat mit 40—50% Chinin von der Zus.  $C_{30}H_{34}O_8N_2 \cdot 3C_{14}H_{10}O_6 \cdot 10H_2O$ ; gelbweißes, in W. fast unl. Pulver. — *Fixin* ist granuliertes Aluminiumlactat. — *Paratoxin*, ein Gallenpräparat, erhält man nach GÉRARD durch Extraktion der zur Trockne eingedampften Galle junger Rinder mittels PAe. — *Timothein* ist ein durch A. gefälltes Paratuberkulin, gewonnen aus den Kulturen von Timotheusbazillen, welches zur sogenannten Ophthalmork. verwendet werden soll. — *Jodomenin* ist ein Jodwismuteiweißpräparat, unl. in sauren, l. in alkal. Fl., welches an Stelle der Jodalkalien Verwendung finden soll. — *Neoform* ist basisches Trijodphenolwismut von der Zus.  $C_6H_2OJ_3 \cdot BiO$ , erhalten durch Mischen einer alkal. Lsg. von Trijodphenol mit der äquimolekularen Menge Wismutnitrat, gel. in 45%ig. Glycerinwasser, und Waschen des Nd. mit 80—90° h. W.; gelbes, licht- und luftbeständiges

Pulver, unl. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Sodophthalyl* nennt C. FLEIG das Dinatriumchinonphenolphthalein. — *Mucoferrin* wird ein Eisenpräparat genannt, welches CARROZZANI aus den Mucin- und Mucoidkörpern von Schnecken- und dem Glaskörper frisch getöteter Ochsen durch Fällern mit  $\text{FeCl}_3$  dargestellt hat. — *Diaspirin* ist eine Bezeichnung für das Salicylsäuresuccinat. — *Eustenin* ist Theobrominnatrium-Jodnatrium,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4\text{Na}\cdot\text{NaJ}$ . — *Ferratonal* wird das SCHERINGsche Ferrum glycerinophosphoricum genannt. (Pharmaz. Ztg. 53. 161. 22/2.; 192—93. 4/3.; 231. 18/3.; 252. 25/3.; 280. 4/4.; 313. 15/4.; 320. 18/4.; 332. 22/4.; 340. 25/4.; 372. 6/5.)  
DÜSTERBEHN.

H. Thoms, *Über Pyrenol*. (Vgl. S. 1314.) Vf. hat in Übereinstimmung mit dem Befunde ZERNIKS festgestellt, daß das Pyrenol etwa 0,3% freies Thymol, aber keinen Benzoesäurethymylester enthält. Weiter teilt Vf. die Ergebnisse der auf seinen Wunsch von GADAMER und GAEBEL ausgeführten Unters. des Pyrenols mit, wonach das Pyrenol ein mechanisches Gemenge aus gleichen Teilen Natriumsalicylat und Natriumbenzoat mit 1% freier Benzoesäure und nicht wesentlich mehr als 0,3% Thymol ist. Die von ZERNIK erhaltenen Resultate werden also durch diese Unters. bestätigt. (Apoth.-Ztg. 23. 315—18. 29/4. Berlin. Pharm. Inst. der Univ.)  
DÜSTERBEHN.

Matthes, *Über Energy*. Das von A. WINTHER & CIE. in Lörrach in den Handel gebrachte Geheimmittel Energy, eine dickflüssige, anfangs süß, dann süß-säuerlich schmeckende M., dürfte der vom Vf. ausgeführten Unters. zufolge eine Mischung einer honigähnlichen Substanz mit Ameisensäure und dem von ZERNIK untersuchten Nährsalz II. der genannten Firma sein. (Pharmaz. Ztg. 53. 380—81. 9/5. Jena. Inst. f. Nahrungsmittelchemie u. Pharm. der Univ.)  
DÜSTERBEHN.

A. Gawalowski, *Alcho*. Antwort auf BLAU (S. 1849). (Pharm. Post 41. 422. 8/5.)  
BLOCH.

Weydenberg, *Über Vasolimente*. (Vgl. KÜHL, S. 1572 u. LOBENZEN, S. 1849.) An Stelle des in allen Vorschriften empfohlenen Paraffin. liquid. nimmt Vf. gelbes Vaselinöl. Bei der Herst. von Jodvasoliment setzt er Perhydrol MERCK zu, um ein dem Jodvasogen entsprechendes Präparat, das auf der Haut keine braunen, sondern kaum sichtbaren Flecken hinterläßt, zu erhalten. (Pharmaz. Ztg. 53. 340. 25/4.)  
HEIDUSCHKA.

P. Guérin und G. Guillaume, *Verfälschung der Belladonnablätter*. Vf. teilen die anatomischen Unterscheidungsmerkmale der Blätter von Atropa Belladonna, Phytolacca decandra und Ailantus glandulosa mit. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 213—22. April.)  
DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

V. Moritz Goldschmidt, *Radioaktivität als Hilfsmittel bei mineralogischen Untersuchungen*. Vf. benutzte wie MC COY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2641; C. 1904. II. 405) ein Aluminiumblattelektroskop, streute aber die strahlende Substanz nicht so dünn wie letzterer, sondern so, daß in Kupferschalen 0,09 g auf 1 qcm kamen. Die Beschleunigung der Entladung durch die Ionisierung der Luft dient als Maß der Radioaktivität. Zur Best. der letzteren wurde die Zeit  $T$  bestimmt, innerhalb welcher das Aluminiumblatt während der Entladung ein gewisses Stück der Skala zurücklegte.  $T$  wird zu  $T_1$  korrigiert durch Berücksichtigung der Zeit  $A$ , in welcher das Aluminiumblatt ohne radioaktive Substanz den gleichen Skalen-

teil zurücklegt, es ist  $T_k = T : \left(1 - \frac{T}{A}\right)$ . Mißt man die gewählte Einheit ( $U_3O_8$ ) als radioaktive Substanz, so erhält man den Wert  $t_k$  u. dann ist die Radioaktivität eines Mineralen  $R$  der Quotient  $t_k : T_k$ .  $A$  u.  $t_k$  sind für die Empfindlichkeit des App. maßgebend, bei dem des Vf. war die Empfindlichkeitsgrenze ca. 0,14%  $U_3O_8$ . Die Best. der Radioaktivität eines Mineralen nimmt kaum mehr Zeit in Anspruch als die der D. Aus der Radioaktivität kann man auf den mit ihr verknüpften Gehalt an Thorium und Uran schließen, für welchen Zweck Vf. eine im Original nachzulesende graphische Methode ausarbeitete, auch kann man dieselbe benutzen, um für chemische Unterss. aus einem Gemenge ähnlich aussehender Mineralien die gleichartigen Stücke zu isolieren. (Ztschr. f. Krystallogr. 44. 545—60. 28/4. Kristiania.)  
ETZOLD.

F. Cornu und K. A. Redlich, *Notizen über einige Mineralvorkommen der Ostalpen*. *Domeykit* (zuerst von REDLICH aus dem Flatschachbergbau, Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 49. 1901, beschrieben) wurde von CORNU an zwei Stellen in Nebentrümmern der Kiesgänge gefunden, die von durch Eisenoxyd rot gefärbtem Kalkspat erfüllt sind und von primären Bildungen bloß Tennantit und Domeykit führen. Letzterer geht in Cuprit oder Tyrolit über. Die Best. des Domeykit wurde durch den Nachweis von 69,8 Cu sichergestellt. — *Gediegen Kupfer* in dünnen Blättchen ist augenscheinlich durch Reduktion des Kupferkieses entstanden. — Als neues V. aus dem Ennstal wird schließlich von REDLICH *Jamesonit* beschrieben, welcher in haariger Form einen kleinen Hohlraum in Schwefelkies erfüllt. Eine große Zahl Mineralien, von denen Beschreibungen über V. u. Ausbildung gegeben werden, sind bereits aus der Gegend bekannt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 277—83. 1/5. Leoben.)  
HAZARD.

E. Manasse, *Beiträge zur Mineralogie Toskanas*. Vf. gibt neue Analysen von Mineralien, die in D'ACHIARDI'S Mineralogia della Toscana mehr oder minder unsicher waren. *Magnesiumhaltiger Siderit* tritt bei Bottino in zwei Varietäten auf, einer hellgelben und einer braunroten. Erstere betrachtete D'ACHIARDI als dem Mesitin nahe stehend, doch ergibt die Analyse die Formel  $3FeCO_3 + MgCO_3$ . — *Calcit* von der Isola del Giglio besteht aus 99  $CaCO_3$  und 1  $MgCO_3$  und Limonit, so daß D'ACHIARDI'S Meinung, es sei Ankerit, nicht zutrifft. — *Zoisit* von Mte. Corchia, von D'ACHIARDI richtig erkannt, hat Zus. 1. — *Vom Chrysokoll* von Campiglia (alte Grube von Temperino) werden vier Analysen gegeben, in denen CuO von 10—27, ZnO von 1,5—8% schwankt. — *Chloritoid* von Strettoia von D'ACHIARDI zum Staurolith gezogen, ergab Zus. 2 ( $Fe_2O_3$  wurde nicht bestimmt). — *Ripidolith* von Calci (3.) u. von der Verruca (4.) (Monti Pisani) wurde von D'ACHIARDI als Aphrosiderit betrachtet. 3. hat die speziellere Formel  $H_{40}Mg_{15}Fe_3Al_4Si_{18}O_{90}$  u. D. 2,95, 4. dagegen  $H_{40}Mg_{10}Fe_{15}Al_4Si_{12}O_{90}$  mit D. 2,98. — *Klinochlor* von Affaccata (Insel Elba), von D'ACHIARDI als Pennin beschrieben, hat die Zus. 5. — *Wollastonit* von Monte Castelli, mit D. 2,74—2,83 wurde von D'ACHIARDI als Pektolith betrachtet, ergab die Zus. 6. — *Thomsonit* von Montecatini, von MENEGHINI und D'ACHIARDI als Pikrothomsonit beschrieben, hat Härte 5, D. ca. 2,31, mittlere Zus. 7, Formel  $(Ca,Na_2)Al_3Si_2O_8 \cdot 2,5H_2O$ , mit  $CaO : Na_2O = 4 : 1$ . — *Natrolith* bei Caporciano (Montecatini) wurde von MENEGHINI auf Grund einer falschen Analyse BECHI'S als neues Mineral *Sloanit* bezeichnet. Härte etwas höher als 5, D. 2,27, Analyse 8. — Neues Mineral von Elba. Das (Ztschr. f. Krystallogr. 34. 304; C. 1901. I. 1242) beschriebene Mineral ist weder Turmalin, noch Epidot, sondern wahrscheinlich eine neue Spezies, über die weiteres folgen soll.



	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
1.	37,86	—	26,88	7,90	—	24,65	—	—	—	2,07	99,36
2.	25,70	0,59	36,95	—	23,44	—	6,12	—	—	6,31	99,11
3.	26,14	—	23,65	—	18,38	—	19,48	—	0,56	11,93	100,14
4.	24,93	—	21,80	—	28,08	—	12,82	—	Sp.	11,64	99,27
5.	28,95	—	21,41	3,12	—	—	34,07	—	—	12,86	100,41
6.	49,95	—	0,36	0,18	—	46,55	0,42	0,72		2,98	101,16
7.	36,90	—	31,36	—	—	14,48	0,33	0,65	3,81	13,59	101,12
8.	46,49	—	25,47	—	—	1,10	Sp.	Sp.	17,05	9,76	99,87.

(Processi verbali della Società Toscana di Scienze naturali 15. 20—37; Ztschr. f. Krystallographie 44. 655—59. 28/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

G. D'Achiardi, *Die Mineralien aus dem Marmor von Carrara (3. Teil)*. Vorwiegend im weißen Marmor von Canal Bianco und auch von Polvaccio finden sich Mineralien von glimmer- u. chloritähnlichem Aussehen in dünnen Adern, Schichten oder Flecken. Sie werden als mehr oder weniger umgewandelte *Glimmer vom Muscovittypus* gedeutet. 1. Glimmerartiges, gelblich silberweißes Mineral aus dem Steinbruch von Polvaccio, früher als Sericit bezeichnet. Die Alkalien aus der Differenz berechnet. — 2. Grünliches, früher als Chlorit betrachtetes Mineral aus dem Steinbruch von Canal Bianco. — 3. Graulichgrünes Mineral von Polvaccio, als Talk bezeichnet. Das untersuchte Mineral enthielt etwas Calciumcarbonat.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O bei 100°	Glühverl.	Summe
1.	55,53	23,66	3,09	0,09	3,67	11,81		2,15		100,00
2.	45,78	29,30	—	5,01	4,41	9,05	1,66	4,77		99,98
3.	43,40	23,21	5,35	7,24	1,93	7,71	1,04	0,18	9,49	99,55.

(Atti della Società Toscana di Scienze naturali Pisa 22. 94—105; Processi verbali 15. 46—48; Ztschr. f. Krystallogr. 44. 662—64. 28/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

R. Nasini und M. G. Levi, *Physikalisch-chemische Untersuchung der Quelle von Fuggi bei Anticoli di Campagna*. Die Vf. haben schon früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. I. 307; C. 1906. I. 1642) die starke Radioaktivität der Quelle konstatiert. Die altbekannte Quelle wird gegen Nieren- und Blasenleiden, sowie bei Stoffwechselkrankheiten verordnet. 100000 Tle. W. enthalten (bei 180° getrocknet) nur 6,12 g feste Bestandteile, davon 1,21 g NaCl, ferner CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (1,07 g), KNO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. An selteneren Elementen enthält die Quelle Spuren von Cu, Sr, Ba, Li, Rb, Ti und Va. Im W. findet sich, nach alten Angaben, viel Sauerstoff, auch Ozon gel., dem man früher die Wrkkg. zuschrieb. Das Leitvermögen des W. beträgt bei 10° nur  $72 \times 10^{-6}$ , während eine gleichkonz. NaCl-Lsg. ein Leitvermögen von  $98 \times 10^{-6}$  besitzt. Nur die Gasteiner Quellen haben ein annähernd ebenso kleines Leitvermögen. Die Quelle ist nächst einer Quelle auf Ischia die radioaktivste in Italien. (770—790 Volt pro Stunde in einem Fontanoskop von 15 l cm Kapazität nach Abzug der sehr großen Zerstreuung der Luft von Fuggi.) Nur Emanation ist im W. gel., und zwar nur Radiumemanation. Der Rückstand von 100 l W. ist vollständig inaktiv.

Die Quelle entspringt in einem erdigen, vulkanischen Tuff, in dem Augitkrystalle deutlich sichtbar sind. Alle Gesteine der Umgebung sind radioaktiv, am stärksten der Tuff. (350 Volt pro Stunde u. 125 g in einem Elektroskop von 14,5 cm Kapazität.) Der Tuff ist 10-mal so aktiv als der Fangoschlamm von Battaglia. Der Tuff enthält Spuren von U, Cu, Ti, Mn, Vd, ferner deutliche Mengen Ba.



10 kg des Tuffs werden mit HCl behandelt. Der Rückstand ist inaktiv, das aus der Lsg. gefällte  $\text{BaSO}_4$  (ca. 6 g pro kg) deutlich, aber nicht auffallend stark aktiv, ebenso die nach der Abscheidung des Fe daraus dargestellten Carbonate u. Chloride, sowie die aus der ursprünglichen salzsauren Lsg. erhaltenen Ammoniakniederschläge u. ein Cu-Blech, das als Kathode bei der Elektrolyse der salzsauren Lsg. gedient hat. Der Tuff verliert beim Erhitzen einen Teil der Radioaktivität u. gibt sehr stark radioaktive Gase ab (100 g ca. 11 ccm). Auffallend ist die geringe Anreicherung der Radioaktivität bei der zur Darst. von Ra etc. üblichen Methode und die mit der Zeit wenig abnehmende Größe der Aktivität. Es scheint sich teilweise um induzierte Radioaktivität zu handeln, oder es sind auch in den Tuffen aktive Gase, die aus tiefer liegenden Schichten stammen, eingeschlossen. Auch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß man es mit noch unbekanntem Elementen zu tun hat. Die Tuffe aktivieren die Luft beträchtlich; der Abfall ist etwas langsamer, als sich für Radiumemanation berechnet.

Auch der Abfall der induzierten Aktivität (negativ geladener Draht über Tuff aufgehängt oder in Fiuggi an freier Luft) sinkt erheblich langsamer ab, als sich für Ra berechnet. Die Vf. schließen, daß es sich hauptsächlich um Radium als Quelle der Aktivität handelt, daß aber daneben wohl noch Thorium anwesend ist. Die Luft der Quellgrotte ist selbstverständlich stark aktiv, u. die Aktivität scheint wie die des W. nur von Ra herzuführen.

Die alten Angaben über den Sauerstoff- und Ozongehalt des W. bewahrheiten sich nicht. Im Liter finden die Vf. 29 ccm  $\text{CO}_2$ , 4  $\text{O}_2$  und 17 „Stickstoff“. In der Luft kann an der Quelle u. überhaupt in der Nähe des Tuffs mit allen Reagenzien Ozon gefunden werden, was bei der Ggw. von Ra nur natürlich ist.

Das Wasser enthält nicht mehr organische Substanz als gewöhnliches destilliertes W. Woher bei seinem geringen Salzgehalt die lösende Wrkg. auf Blasen- und Nierensteine rührt, ist noch unbekannt. Geleitet von dem Gedanken, daß Spuren von Vanadin- und Uranverbindungen in dem W. kolloidal gel. sind, die katalytisch wirken, studieren die Vf. die Wrkg. des W. auf  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HJ}$ . Das W. von Fiuggi katalysiert in der Tat eine Lsg. von  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HJ}$  stärker als destilliertes W. oder andere Quellwässer. Wasserstoffperoxyd allein wird durch das W. von Fiuggi rascher zers. wie durch die gleiche Menge destillierten W., wohl eine Wrkg. des Vanadins.

Die therapeutische Wrkg. des Wassers ist wohl sicher der Radiumemanation und der katalysierenden, Oxydationen beschleunigenden Eigenschaft zuzuschreiben. (Gaz. chim. ital. 38. I. 190—216. 23/3. 1908. [Oktober 1907.] Padua-Pisa.)

W. A. ROTH-Greifswald.

F. W. Clarke, *Die Zusammensetzung des roten Tones*. Diese Sedimentierung ist als die weitest verbreitete u. wichtigste in allen Ozeanen erkannt worden, denn sie bedeckt ca. 51 500 000 Quadratmeilen des Meeresgrundes u. ist für die größten Tiefen charakteristisch. Einige Analysen (21) sind schon gemacht worden, aber sie sind nach Ansicht des Vfs. vom modernen Standpunkt betrachtet nicht stichhaltig. Bei der vorliegenden Unters. wurden 51 Proben von den verschiedensten Stellen und annähernd gleichem Gewicht vermischt u. davon von verschiedenen Forschern Proben untersucht. Die Angaben über Herkunft der einzelnen Proben finden sich im Original. Nach Abzug von hygroskopischem W. und Seesalzen u. dgl. ist die Hauptmenge ca. 54,28%  $\text{SiO}_2$ , neben Al 16,41%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  13,58 (5,07),  $\text{MnO}$  1,62,  $\text{MgO}$  1,76,  $\text{CaO}$  0,74,  $\text{K}_2\text{O}$  1,61,  $\text{Na}_2\text{O}$  1,37,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,35,  $\text{H}_2\text{O}$  7,02. Das l.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist im Überschuß vorhanden, das übrige wahrscheinlich als Limonit oder Glaukonit. (Chem. News 97. 185—87. 16/4. Bulletin U. S. Geological Survey.) MEUSSER.

## Analytische Chemie.

Gilbert T. Morgan u. Taylor Cook, *Apparat für quantitative Bestimmungen, bei denen Destillationen nötig sind.* Für quantitative Best., bei denen Dest. notwendig sind, empfehlen Vf. den aus der Fig. 57 ersichtlichen App., bei welchem alle Kork- oder Kautschukstopfen durch Glasschliffe ersetzt sind; *c* dient zum Einleiten von Gasen oder Wasserdampf, *f* ist ein KJELDAHLScher Tropfenfänger, *g* ist ein Kühler, Kolben *a* enthält 1300, ein kleinerer Kolben für diesen Zweck faßt 300 ccm. Es wurden mit diesem Apparat folgende Best. mit großer Genauigkeit, wie aus den beigegeführten Analysen ersichtlich, gemacht: Best. von  $\text{NH}_3$  in Salzen, von Nitraten nach Reduktion in  $\text{NH}_3$ , N-Best. nach KJELDAHL, Dest. von Cl abgebenen oder freimachenden Substanzen, wie  $\text{KClO}_3$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Trennung der Halogene nach JANNASCH,  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Best., Trennung von As und Sb, Best. von organischen SS., Acetylgruppen, Methoxylgruppen nach ZEISEL. (The Analyst 33.

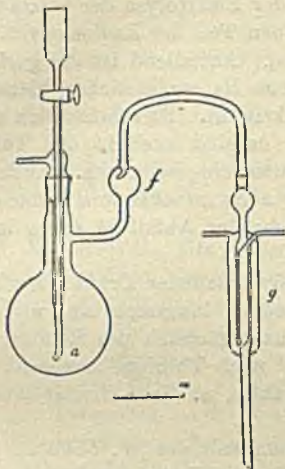


Fig. 57.

117—21. April. Royal College of Science. South Kensington S. W.) DITTRICH.

A. Gutmann, *Über eine titrimetrische Bestimmung der thiosulfosauren Salze.* Wie die Thiosulfate zu Sulfiten (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 485; C. 1907. II. 1267) werden die *thiosulfosauren Salze* durch überschüssiges *Cyankalium* in Ggw. von Alkali quantitativ zu sulfinsauren Salzen reduziert, wobei das Cyanid in Rhodanid übergeht. Die thiosulfosauren Salze können somit in analoger Weise wie die anorganischen Thiosulfate mittels KCN auf ihren Gehalt an labilem Schwefel (der in zweiwertiger Form als —S-Me vorhanden und durch SS. als elementarer S ausfällbare) titriert werden. Der Verlauf der Titration beruht auf folgenden Gleichungen:  $\text{KCNS} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCNS} + \text{KNO}_3$  u.  $\text{RSO}_3\text{Me} + \text{KCN} = \text{RSO}_2\text{Me} + \text{KCNS}$ , worin R ein einwertiges, organisches Radikal, Me ein einwertiges Metall ist.

Die Ggw. von Sulfonaten, Alkylsulfonaten, von anorganischen Sulfiten und Sulfaten beeinflusst die Genauigkeit der Methode nicht, wenn man nur bei Ggw. von Sulfit, resp. Sulfat  $\text{HNO}_3$  in reichlicher Menge zusetzt, um etwa ausgefallenes Silbersulfit, resp. Silbersulfat wieder in Lsg. zu bringen. — Durch die Rhodanprobe kann man thiosulfosaure Salze auch rasch qualitativ bei Ggw. von Sulfonaten, Sulfinaten, Alkylsulfaten, Sulfiten und Sulfaten nachweisen. Sulfide müssen vorher entfernt werden mit in W. aufgeschlämmtem  $\text{CdCO}_3$ , auf welches thiosulfosaure Salze nicht weiter einwirken. — Chloride u. andere Halogenide, ferner Thiosulfate dürfen bei dieser Best. nicht anwesend sein. — Estersalze der Thioschwefelsäure, z. B. Natriumäthylthiosulfat (Buntes-Salz) reagieren nicht in analoger Weise mit KCN, die entstehende Fl. enthält auffallenderweise Sulfit, aber keine Spur von Sulfat und KSCN. — Auf xanthogensaure Salze,  $\text{CS}(\text{SK})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , wirkt KCN nicht unter B. von KSCN.

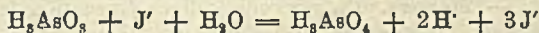
Zur Ausführung erhitzt man eine mäßig konz. Lsg. des thiosulfosauren Salzes (1 Mol.) mit etwas NaOH und etwa 1,5 Mol. chloridfreiem KCN im kochenden Wasserbade ca.  $\frac{1}{2}$  Stde., nimmt nach dem Erkalten den Krystallbrei mit W. unter Zusatz von einigen Tropfen NaOH auf, titriert das überschüssige Cyanid mit  $\frac{1}{10}$ -n.

Silberlsg. nach LIEBIG, setzt  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlsg. im Überschuß zu, säuert mit viel  $\text{HNO}_3$  an, um etwa ausgefallenes, wl. sulfinsaures Silber wieder in Lsg. zu bringen, setzt zum Filtrat vom  $\text{AgCN}$  und  $\text{AgSCN}$  einen ziemlich großen Überschuß von Zinknitratlsg., läßt zur vollständigen Abscheidung des Zinksulfinsats eine Zeitlang stehen und titriert nach Zusatz von Eisenalaunlsg., ohne abzufiltrieren, die überschüssige  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlsg. mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lsg. nach VOLHARD zurück. Es entspricht 1 Mol. thiosulfosaures Salz 1 Mol.  $\text{AgNO}_3$  oder 1000 cem  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg.  $\frac{1}{10}$  Mol. thiosulfosaures Salz. — Sulfinsäure u. Salze geben mit Ferrilsgg. intensiv blutrote Färbungen; vollständige Fällung (bis zum Nichteintreten der Ferrireaktion) erreicht man durch Zinknitrat oder -sulfat. — Beim Titrieren der thiosulfosauren Salze mit Jod braucht man verschiedene Mengen Jodlösung.

Der Vf. prüfte diese Methode an *p*-toluolthiosulfosaurem Natrium,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{SNa}$ , an *p*-toluolthiosulfosaurem Kalium,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{SK}$  (aus *p*-Toluolsulfchlorid und  $\text{K}_2\text{S}$ ), Tafeln (aus W.), weißes, kristallinisches Pulver (aus absol. A.), und an benzolthiosulfosaurem Natrium,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{SK}(\text{Na})$  (aus Benzolsulfchlorid +  $\text{K}_2\text{S}$ , resp.  $\text{Na}_2\text{S}$ ), viereckige Täfelchen (aus absol. A.) und weißes, klein kristallinisches Pulver (aus absol. A.). (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 294—303. 10/4.)

BLOCH.

Edward W. Washburn, *Die Theorie und Praxis der jodometrischen Bestimmung von arseniger Säure*. Vf. erörtert eingehend die physikalisch-chemischen Grundlagen dieser Bestimmungsmethode. Damit die Titration, d. i. die Rk.:



möglichst vollständig verläuft, darf, wenn die verlangte Genauigkeit der Titration zu 0,001% angenommen wird, die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lsg. nicht größer sein als  $(\text{H}') = 1,0 \cdot 10^{-4}$ . Andererseits muß diese Konzentration über einem gewissen Grenzwert liegen, da die entsprechende Anzahl der  $\text{OH}$ -Ionen die Nebenrk.:  $\text{OH}' + \text{J}' = \text{HJO} + 2\text{J}'$  u.:  $6\text{OH}' + 3\text{J}'_2 = \text{JO}'_3 + 8\text{J}' + 3\text{H}_2\text{O}$  begünstigen würde, die die Titration stören. Dieser untere Grenzwert wird aus den von SAMMET und von NOYES u. SEIDENSTICKER gemessenen Gleichgewichten zu  $10^{-9}$  berechnet. Der günstigste Wert ist der Mittelwert, d. h. die Lösung muß möglichst neutral sein. Um die  $\text{H}'$ -, resp. die  $\text{OH}'$ -Ionen wegzufangen, muß man zu der Lsg. ein Salz einer schwachen S. zusetzen. Es läßt sich durch eine einfache Überlegung zeigen, daß die Dissoziationskonstante dieser S. möglichst den gleichen numerischen Wert haben soll, wie die gewünschte Wasserstoffionkonzentration. Natriumphosphat, Natriumbicarbonat und Natriumborat entsprechen jedes dieser Bedingung. Für Bicarbonatzusatz ist zu beachten, daß die Lsg. mit  $\text{CO}_2$  gesättigt sein muß und die Konzentration an  $\text{NaHCO}_3$  etwa 0,12 Mole betragen soll.

Daß dann auch wirklich mit jedem dieser Salze sehr gute Resultate erhalten werden, wird durch eine Reihe von Präzisionstitrationen gezeigt. Die Titrationen werden mit Hilfe einer neuen einfachen kompakten Wägebürette ausgeführt, u. die Resultate bei der Titerstellung einer 0,1-n. Lsg. von  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit 0,1-n. J-Lsg. stimmen bis auf 0,001% miteinander überein. Bei derartigen genauen Titrationen empfiehlt der Vf., auf folgende Punkte zu achten: Natriumphosphatzusatz ist im allgemeinen dem von Natriumbicarbonat vorzuziehen. Die Bereitung der  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lsg. erfolgt dann, indem die gewogene Menge arseniger S. (ca. 5 g) in einer konz.  $\text{NaOH}$ -Lsg. (entsprechend ca. 12 g  $\text{NaOH}$ ) aufgelöst wird, dann eine Lsg. entsprechend 0,15 Mol.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zugesetzt und W. zugefügt wird, bis das Gewicht der Lösung 206,73-mal dem Gewicht des verwendeten  $\text{As}_2\text{O}_3$  gleich ist. Der Kolben, in welchem titriert wird, ist verkorkt u. vor Licht geschützt zu halten. Es ist vorteilhaft, die Titration mit der verd.  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lsg. zu beenden und als Endpunkt den fleischfarbenen Ton zu

nehmen, den die Lsg. annimmt, gerade wenn die gelbe J-Färbung verschwindet. Wird so titriert, so ist der Endpunkt vollständig exakt und konstant, die Färbung hält sich in dem verschlossenen Kolben mehrere Wochen. Eiskühlung ist unnötig. Ist eine unbekannte  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lsg. zu titrieren, so ist dieselbe vorher unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator zu neutralisieren und bis zu 11 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  pro 100 ccm der verbrauchten 0,1-n. J-Lsg. zuzufügen. Es muß dafür gesorgt werden, daß eine genügende Menge Jodid zugegen ist, u. wenn sehr geringe Mengen  $\text{As}_2\text{O}_3$  zu titrieren sind, ist KJ u., (um eine genügende Menge von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zu erzeugen), auch Salzsäure zuzusetzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 31—46. Jan. 1908. [Nov. 1907.] Boston. Mass. Inst. of Technology. Research-Lab. of Phys. Chem.)

BRILL.

L. Schneider, *Die einheitliche Analyse von Gußeisen in Amerika*. Die Mitteilungen von GRÜNWARD (S. 673) stellt Vf. in einigen Punkten richtig. Die Fehler rühren zum Teil aus Druckfehlern des Originals her; erwähnt seien hier nur die Punkte, die auch dem Bericht von DILLNER (S. 672) widersprechen, bezw. ihn ergänzen. — *Silicium*. Die Lsg. soll nur bis zum Beginn der von der verdampfenden  $\text{H}_2\text{SO}_4$  herrührenden Rauchentwicklung eingedampft werden; sonst kann der Rückstand des teilweise zers. Eisensulfats wegen nicht mehr durch sd. W. in Lsg. gebracht werden. — *Phosphor*. Um die Oxydation desselben zu Phosphorsäure zu vervollständigen, empfiehlt Vf., die Lsg. nicht nur bis zum Verschwinden der überschüssigen S., sondern die eingetrocknete M. noch bis zur Zers. des Eisennitrats zu erhitzen. — *Mangan*. Da zur vollständigen Oxydation des Mn in salpetersaurer Lsg. zu Übermangansäure das Verhältnis von 2 ccm freier  $\text{HNO}_3$  ( $s = 1,2$ ) zu 1 mg Mn als Minimum erforderlich ist, der Mn-Gehalt in manchem Gußeisen aber 2% und mehr beträgt, so sind in solchen Fällen die angegebenen Lösungsmengen zu gering. Ferner bemerkt Vf., daß man bei der Titration der Übermangansäure mittels Eisenvitriol einen erheblichen Überschuß von diesem vermeiden muß, da das Zurücktitrieren von größeren Mengen desselben in salpetersaurer Lsg. zu Fehlern führt. — *Kohlenstoff*. Es ist fehlerhaft, den Gehalt an chemisch gebundenem C aus der Differenz zwischen dem Gesamtkohlenstoff u. dem Graphit zu berechnen, da sich die beiden Bestst. anhaftenden Fehler summieren können. Deshalb bestimmt man den chemisch gebundenen C direkt durch die colorimetrische Bestimmungsmethode von EGGERTZ. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 65. 1/3. [4/2.] Wien.) BUSCH.

Harry Ingle, *Einige Bemerkungen über die Wijs'sche Lösung*. Vf. wiederholt, da er sich in einigen Fällen mißverstanden sieht, seine früheren Ausführungen (Journ. Soc. Chem. Ind. 21. 587 und 23. 422; C. 1902. I. 1401 und 1904. II. 504) über die bei der Best. der „Jodzahl“ auftretenden Rkk., und stellt ein früher begangenes Versehen, betreffend die Jodzahl amerikanischen Terpentins, dahin richtig, daß die Jodzahl desselben nach den beiden abgeänderten Verff. von HÜBL u. WIJS zu 374 gefunden wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 314. 15/4. [18/2.\*]) RÜHLE.

Ernest Wake und Harry Ingle, *Die Jodzahlen der Phenole*. Die Unterss. stützen sich auf die Arbeiten INGLES (Journ. Soc. Chem. Ind. 23. 422; C. 1904. II. 504). Im Gegensatz zu FAHRION (Ztschr. f. angew. Ch. 14. 1226; C. 1902. I. 120), der infolge Verwendung WALLERScher Lsg. zu dem Ergebnis kam, daß die Jodzahl der Phenole keinen Wert besitze, verwendeten Vf. die 3 früher (l. c.) beschriebenen Lsgg. und fanden zunächst die daselbst gemachten Erfahrungen über die reduzierende Wrkg. der wss. Lsg. von KJ auf die Jodchloride völlig bestätigt, wie am  $\alpha$ -Naphthol (Jodzahl nach HÜBL: 264, nach WIJS bei vorherigem Zusatz von KJ: 200 und 195, u. nach WIJS bei vorherigem Ausfällen des Jodchlorids mit W.: 262) gezeigt wird. Ferner wurde gefunden, daß mehrwertige o- u p-Phenole

Jod aus der WISSschen Lsg. frei machen, m-Phenole nicht; ebenso macht  $\alpha$ -Naphthol Jod aus WISSscher Lösung frei, während  $\beta$ -Naphthol sie aufhellt. Vf. gründet hierauf ein Verf. zur Unterscheidung von o- und p-Phenolen von m-Phenolen wie folgt: Die Substanz wird in etwas Chlf. oder Eg. gel. und etwas frische, möglichst helle WISSsche Lsg. hinzugefügt. Wird die Lsg. hierbei dunkel durch Freiwerden von Jod, so sind o- oder p-Phenole oder  $\alpha$ -Naphthol vorhanden. Dasselbe Verf. kann dienen zum Nachweise von Harz in Schellack, von denen ersteres Jod aus WISSscher Lsg. freimacht (l. c.), sowie von Terpentin und Harzspiritus in Mineralnaphtha und Kohlenteerspiritus, und von Harz und Harzöl in Leinöl oder Mineralöl.

Die Jodzahlen der m-Phenole und des  $\beta$ -Naphthols entsprechen 6, 4 oder 2 Atomen Jod im Molekül und können somit als Mittel zum Nachweise der Reinheit dieser Körper (Resorcin, Phloroglucin, Carvaerol) dienen. Die Ester der Phenole (Benzoate) addieren an den Benzolkern kein Jod. Das Reaktionsprod. zwischen WISSscher Lsg. u.  $\beta$ -Naphthol wurde isoliert; es bildete Nadeln der Formel  $C_{10}H_7(OH)_2 \cdot J$ , F.  $87^{\circ}$ , ll. in A., Ä. u. alkal. Lsgg. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 315—16. 15/4.)

RÜHLE.

Erich Ewers, Über die Bestimmung des Stärkegehalts auf polarimetrischem Wege. (Vgl. S. 556.) Bei Verss. über die Ausdehnung seines Verf. der Stärkebest. auf die Analyse der Gerste zu Brauzwecken überzeugte sich Vf., daß hierbei eine Korrektur durch blinden Vers. nicht anwendbar ist, und somit sein Einwand gegen das LINTNERSche Verf. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 14. 205; C. 1907. I. 1078) hinfällig wird. Denn da die durch den blinden Vers. gefundenen „löslichen“ Kohlehydrate zumeist nicht als solche vorhanden sind, sondern sich erst bei der Digestion bilden, wie Vf. durch Nachprüfung einer Mitteilung LINTNERS bestätigen kann, dürfen sie nicht in Abzug gebracht werden, da es sich bei Stärkebestat. zu Brauzwecken um die Best. der Gesamtstärke handelt. Dagegen ist der blinde Vers. auszuführen, wenn es sich zu Zwecken der Stärkefabrikation um die Best. des unlöslichen Teiles der Gesamtstärke handelt.

Neuerdings verwendet Vf. statt des Eg. eine HCl von höchstens 1,124 Gewichts-%; hierdurch wird das Verf. dem ursprünglichen LINTNERSchen Verf. (l. c.) und dessen Abänderung durch WENGLIN (S. 1094) in bezug auf die Ausführung gleichwertig u. infolge der doppelt so starken Konzentration der Lsg. hinsichtlich der Genauigkeit überlegen. Die Ausführung des Verf. für die Zwecke des Gärungsgewerbes ist folgende: Von Cerealien wird ein Mehl, das ein Halbmillimetersieb passiert, hergestellt, Kartoffeln werden zerrieben und der Brei durch eine Fleischhackmaschine getrieben. 5 g Substanz (von rohen Kartoffeln etwa 10 g) werden mit 25 ccm verd. HCl im 100 ccm-Kolben (wahre ccm bei  $20^{\circ}$ ) vermischt u. der Kolbenhals mit weiteren 25 ccm der S. nachgespült; dann wird genau 15 Minuten, anfänglich unter häufigem Umschwenken, in einem sd. Wasserbade digeriert, mit k. W. auf etwa 90 ccm aufgefüllt, nach dem Abkühlen mit Na-Molybdat gefüllt, auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert u. polarisiert. Die HCl für Getreidestärke ist 1,124 gewichts-%ig (durch Verdünnen von 40 ccm HCl der D. 1,124 auf 1 l), für Kartoffel- und Marantastärke 0,4215 gewichts-%ig (durch Verdünnen von 15 ccm HCl der D. 1,124 auf 1 l). Zur Klärung werden von der Na-Molybdatlg. (enthaltend 120 g  $MoO_3$  in 1 l) verwendet bei 5 g Weizen u. Weizenmehl: 2,5—3 ccm, 5 g Gerste, Reis, Mais: 2 ccm, 5—10 g Stärke: 0,5 ccm, 10 g Kartoffeln: 1,5 ccm. Die Best. des „Stärkeverlustes“ bei Maceration des Rohmaterials mit W., die bei Stärkebestat. für die Stärkefabrikation wichtig ist, geschieht, indem zweimal je 5 g der Substanz (von Kartoffeln etwa 10 g) mit je 50 ccm W. in je einem 100 ccm-Kolben über Nacht stehen gelassen werden. Dann werden je 10 ccm HCl (für Ge-

treide durch Verdünnen von 24 cem, für Kartoffeln von 9 cem HCl der D. 1,124 auf 100 cem erhalten) zugefügt und der eine Kolben nach dem Digerieren im sd. Wasserbade (s. o.), der andere sofort geklärt, aufgefüllt und filtriert. Der Unterschied beider Drehungen ( $b - c$  s. u.) gibt die nach der Maceration noch vorhandene unl. Stärke. Bedeutet  $a$  die direkte Gesamtdrehung,  $b$  die Gesamtdrehung nach 24-stdg. Maceration und  $c$  die Drehung des nach 24 Stdn. erhaltenen wss. Auszuges, so ist  $a - c - b = a - (b - c) =$  Drehung der gelösten Stärke, aus der sich durch Multiplikation mit dem betreffenden Faktor der „Stärkeverlust“ in % ergibt.

Bei dem Verf. von MASON (Ztschr. f. ges. Brauwesen 26. 457; C. 1903. II. 399) zur *Best. der präexistierenden l. Bestandteile* ist Erhitzen der Substanz mit A. unnötig, wenn die Maceration über Nacht mit verd. HCl (auf 5 g Mehl 50 cem HCl [1,124%/ig]) geschieht. Die Ergebnisse der Verss. sind in mehreren Tabellen niedergelegt; sie enthalten unter anderem die Faktoren zur Berechnung der % Reinstärke aus der Drehung der Lsg. 5 g : 100 cem im 200 mm-Rohr und neuere Bestat. des spezifischen Drehungsvermögens der einzelnen Stärkearten. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 150—57. 30/4. [3/4.] Magdeburg. Öffentl. Chem. Lab. ALBERTI und HEMPEL.)  
RÜHLE.

O. Miller u. J. Smirnow, *Über den Wirkungswert des Indigotins gegen Kaliumpermanganat*. Über den quantitativen Verlauf der Rk. zwischen Indigotin und  $\text{KMnO}_4$  bestehen Meinungsverschiedenheiten. Die Vff. stellten sich für ihre Unterss. zunächst reines Indigotin sowohl aus natürlichem (Javasorte von 90% Indigotin) als aus künstlichem Indigo (97% Indigotin) durch wiederholtes Auskochen mit 3% konz. HCl enthaltendem Eg. und Waschen bis zu neutraler Rk., zum Teil auch durch Umkrystallisieren des so gereinigten Prod. aus sd., reinem Anilin dar. Zweckmäßig nimmt man auf 1 l Anilin nicht mehr als 6 g Indigo, der dann in gut entwickelten, vierseitigen Tafeln mit schwachem, metallischem Schimmer auskrystallisiert. Die Analyse ergab die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . — Die Oxydationsverss. bestätigten die Angaben von MOHR (Titriermeth., 4. Aufl.); bei der Oxydation in schwefelsaurer Lsg. unter Ausschluß von Nebenrk. erfordern 100 Tle. Indigotin 42,26 Tle.  $\text{KMnO}_4$ . Die Rk. verläuft also nicht nach der theoretischen Gleichung, sondern es werden pro Mol.  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$  nur 1,75 Atome O verbraucht. Die Ursache dieser Erscheinung ist noch aufzuklären. — Beim Sulfieren des Indigos entwickelt sich kein  $\text{SO}_2$ , auch wird von dem Reaktionsprodukt kein O aus der Luft aufgenommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1363—37. 9/5. [13/4.] Moskau. Chem. Lab. d. Drei-Bergen-Manuf.)  
HÖHN.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Wertbemessung von Rohkautschuk*. Im Anschluß an die früheren Mitteilungen (S. 497) heben Vff. nochmals hervor, daß die Prüfung der physikalischen Eigenschaften nur dann ein für die *Wertbemessung von Rohkautschuksorten* maßgebendes Bild gibt, wenn die Prüfungen an vulkanisierten Proben vorgenommen werden. (Chem. News 97. 73—74. 14/2.)  
ALEXANDER.

## Technische Chemie.

Karl Schiel, *Der moderne Kupolofen*. Vortrag über die neuesten Systeme. (Stahl u. Eisen 28. 624—28. 29/4. [19/3.\*] Köln.)  
BLOCH.

John T. Thompson, *Der Wert von Faulbecken in Kläranlagen für Siewässer*. Vf. bespricht ausführlich die in den Knostropwerken angestellten Verss. zur Behandlung der Siewässer der Stadt Leeds in Faulbecken und die Gründe, die zur

Verwerfung dieser Art der Vorreinigung geführt haben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 316—23. 15/4. [25/2.\*].) RÜHLE.

J. E. Purvis und B. M. Courtauld, *Die Zersetzung und Nitrifikation von Kanalwasser in alkalischer Lösung und in destilliertem Wasser*. Die Verss. wurden im Hinblick auf die Frage angestellt, ob in die See eingeleitete Kanalwässer schneller nitrifiziert werden, wenn sie alkal. Rk. oder neutrale Rk. besitzen. Zum Vergleich wurden Verss. mit Kanalwasser, das durch destilliertes W. entsprechend verd. war, ausgeführt. Eine Wrkg. der Salze des Seewassers auf die Zers. der Abwasserbestandteile hinsichtlich deren Abbau, bezw. Nitrifikation tritt offenbar in die Erscheinung, namentlich bei alkal. Rk.; die Unterschiede sind aber selbst bei Salzwasser und destilliertem W. keine sehr großen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 354—60. Februar 1908. [25/11.\* 1907.] Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

E. Heyn und O. Bauer, 1. *Über den Angriff des Eisens durch Wasser und wässrige Lösungen*. A. Einfluß von Sauerstoff und Kohlensäure auf den Rostangriff des Eisens durch Wasser und wässrige Lösungen. Zu den sämtlichen Verss., deren Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen, dienten Eisenplättchen, in der Regel aus Schweißisenfeinblech hergestellt, von 45 : 30 mm und etwa 0,5 mm Dicke; in der Mitte der einen Schmalseite besaßen sie ein Loch von 3 mm Durchmesser (Abstand der Lochmitte vom Rande 5 mm), mittels dessen sie in geeigneter Weise in einem Becherglase aufgehängt wurden. Als Versuchsfl. dienten dest. W., Charlottenburger Leitungswasser und verschiedene künstliche Salzsgg. Die Gewichtsabnahme nach Entfernung des Rostes ist ein Maß für die Stärke des Angriffes. Die Zuführung der Luft geschah entweder durch Überleiten oder Durchleiten von Luft durch die Versuchsfl. oder durch Offenstehenlassen des Gefäßes an der Luft. Die Versuchstemperatur war im allgemeinen Zimmerwärme. Die Verss. ergaben in Übereinstimmung mit TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. II. 1881. [1885]), SPENNRATH (Verg. Ver. Bef. Gewerbef. 1895. 245) u. DUNSTAN (Journ. Chem. Soc. London 87. 1548; C. 1905. II. 1777), daß  $\text{CO}_2$  für den Rostvorgang nicht erforderlich ist, daß die Ggw. freien O dafür ein notwendiges Erfordernis ist, daß also das Fe dem W. nicht etwa chemisch gebundenen O unter Wasserzers. entzieht. Bei schnellem Ersatz des verbrauchten O durch Durchleiten von Luft durch das W. ist der Angriff mehr als doppelt so stark als wenn der Ersatz durch Diffusion der Luft von der Oberfläche aus erfolgt; ebenso ist der Rostangriff um so stärker, je höher der Partialdruck des O in dem über dem W. stehenden Gasraume ist. Um technisch eine Verminderung der Rostbildung herbeizuführen, genügt Übersichten des W. mit einer Ölschicht nicht, da Öle selbst ein großes Lösungsvermögen gegenüber O besitzen u. diesen an das W. abgeben; wohl aber kann durch Holzkohle, auf Grund ihrer Eigenschaft, Gase niederzuschlagen und festzuhalten, eine Verminderung des Rostangriffs auf  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  des Betrages erzielt werden. Nach Erörterung der Umstände, die auf die Geschwindigkeit des Rostvorganges von Einfluß sind, wird an einigen Verss. gezeigt, daß ein Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu der Versuchsfl. nicht stärker als Durchleiten von Luft wirkt.

B. Einfluß der Berührung des Eisens mit anderen Metallen auf den Rostangriff durch Wasser und wässrige Lösungen. Verss. mit Cu wurden derart ausgeführt, daß ein Plättchen aus Cu ( $40 \times 30 \times 1,5$  mm) mit einer Kante gegen ein Eisenplättchen gelehnt und beide völlig in die Versuchsfl. eingetaucht wurden; im übrigen wurde, wie angegeben, verfahren; es ergab sich, daß der Rostangriff des Fe in Leitungswasser um etwa 25%, und in künstlichem Seewasser um etwa 47% erhöht wurde. In Berührung mit Ni (als Draht) rostet Fe

etwa 14—19% mehr als ohne dieses. Steht Flußeisen in Berührung mit Gußeisen, so wird ersteres auf Kosten des letzteren, das um so stärker angegriffen wird, geschützt; die Verminderung des Rostangriffs beträgt, je nach den Versuchsbedingungen, bis 50%. Weitere Verss. betreffen den Einfluß der Berührung von Proben aus demselben Fe nach verschiedenartiger Vorbehandlung (z. B. Überhitzung). Sämtliche Verss. bestätigen das Gesetz, daß bei Berührung von Fe mit einem weniger edlen, also positiveren Metall der Spannungsreihe in wss., Rost erzeugenden Lsgg. der Rostangriff des Fe vermindert, und in Berührung mit einem edleren, also negativeren Metall verstärkt wird; die Reihenfolge der Metalle in der Spannungsreihe ist nicht unveränderlich, sondern ändert sich mit der Fl., in die die Metalle eintauchen. Bei den Verss. ist Gußeisen weniger edel als Flußeisen, überhitztes Fe edler als nicht überhitztes. Die Wrkg. der Berührung des Fe mit Messing ist nicht sehr ausgeprägt. Zusatz von Glycerin zu W. (1:1) drückt den Rostangriff auf etwa 6—9% des Rostangriffs destillierten W. herab.

C. Vergleich einiger Eisensorten bezüglich des Rostangriffs durch Wasser. Die angestellten Verss. sind nur zur Gewinnung eines vorläufigen Überblicks über die Verhältnisse angestellt; sie lassen erkennen, daß unter den Versuchsbedingungen ein Gehalt an Mn innerhalb 0,46—3,08%, und an P innerhalb 0,072—3,38% gegenüber den früher besprochenen Einflüssen von verschwindend geringem Einflusse ist. Der Unterschied zwischen dem Rostangriff von Flußeisen, Schweiß Eisen und Gußeisen ist wesentlich geringer als gewöhnlich angenommen wird, und tritt zurück gegenüber den Verschiedenheiten, die durch andere als die erwähnten Einflüsse bedingt werden. Aus dem mehr oder minder starken Angriff, den verd. SS. ( $H_2SO_4$ ) auf verschiedene Eisensorten ausüben, läßt sich ein Schluß auf die Stärke des Rostangriffs nicht ziehen.

D. Vergleichende Untersuchung über das Angriffsvermögen verschiedener Flüssigkeiten gegenüber Eisen bei Zimmerwärme. Die Verss. wurden bei Zimmerwärme ausgeführt und zunächst auf einfache Elektrolyte beschränkt. Der Ersatz des O geschah nicht durch Durchleiten von Luft, sondern durch Diffusion von der Flüssigkeitsoberfläche her. Als Maß des Angriffsvermögens der Fl. gilt die Gewichtsabnahme der Eisenplättchen nach 22-tägiger Versuchsdauer. Die Ergebnisse der Verss. sind, daß ganz verd. Lsgg. zumeist einen schwächeren Angriff als destilliertes W. bewirken; mit zunehmender Konzentration steigt der Angriff bis zu einem Höhepunkt bei der „kritischen Konzentration“; die zugehörige Lsg. wird als „kritische Lösung“ bezeichnet. Bei weiterem Anwachsen der Konzentration nimmt der Angriff allmählich wieder ab. Über einige Abweichungen ist im Original nachzulesen. In der Nähe der kritischen Konzentration zeigen die Lsgg. meist starken örtlichen Angriff, der ungleichmäßig über die Fläche des Eisens verteilt ist. Besonders stark ist dieser bei Natrium- und Kaliumcarbonat, sowie bei Natriumphosphat ausgeprägt. Der Angriff der kritischen Lsgg. liegt meistens oberhalb des Angriffs destillierten W., nur bei einigen Salzen, wie KCl, NaCl,  $K_2SO_4$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ , liegt er tiefer. Eine Ausnahme von der Regel, daß Rostangriff nur bei Ggw. von O in der Fl. möglich ist, bilden Lsgg. von  $(NH_4)NO_3$  und gesättigte  $(NH_4)_2HPO_4$ -Lsg., die den Angriff unmitttelbar, vermutlich infolge chemischer Umsetzung, bewirken. Die kritische Lsg. von  $(NH_4)_2HPO_4$  verhält sich obiger Regel entsprechend. Bei den kritischen Lsgg. von  $(NH_4)_2SO_4$  und  $NH_4Cl$  ist ein gewisser Angriff auch bei Ausschluß von Luft möglich, doch wird ein solcher bei Ggw. von O erheblich gesteigert. Bei einigen Lsgg. ist die Abnahme des Angriffs nach Überschreiten der kritischen Konzentration so stark, daß von einer bestimmten Konzentration, der „Schwellenkonzentration“, ab das Eisen völlig blank bleibt und sein Gewichtsverlust gleich Null wird; die zugehörige Lsg. heißt „Schwellenlösung“. Eine Ausnahme bildet,



wie bereits erwähnt, das Ammoniumphosphat, das von der Schwellenkonzentration ab bis zu einem zweiten Schwellenwert Eisen nicht angreift, bei weiterem Wachsen der Konzentration aber in zunehmendem Maße Eisen unter Gasentw. löst. Die besten Schutzmittel gegen das Rosten des Eisens sind Chromsäure u. deren Kaliumsalze; schon ganz geringe Zusätze zu destilliertem W. lassen eine solche Schutzwrkg. erkennen; in ganz geringem Maße wirken indes Chromsäure und Kaliumdichromat lösend; oberhalb des Schwellenwertes tritt aber Rosten nicht ein. Die Lage der Schwellenkonzentration ist bei Chromsäure und Kaliumchromaten, abgesehen von anderen, noch zu erforschenden Einflüssen, abhängig von dem Verhältnisse der Eisenoberfläche zur Menge der Lsg.; z. B. liegt für Chromsäure die Schwellenkonzentration bei  $c = 2 \times 10^{-4} \frac{\text{CrO}_3}{2}$ , wenn in 200 ccm Lsg. nur 1 Eisenplättchen der angegebenen Abmessungen untertaucht, dagegen bei  $c = 1 \times 10^{-3} \frac{\text{CrO}_3}{2}$ , wenn 4 solcher Plättchen in die gleiche Menge Lsg. eintauchen. Entsprechende Verss. mit Boraxlsgg. zeigten, daß unter den Versuchsbedingungen die Lage der Schwellenkonzentration nicht beeinflußt wird, so daß ein grundsätzlicher Unterschied zwischen der Schutzwrkg. der Chromsäure und Chromate einerseits und des Borax andererseits zu bestehen scheint. Vermutlich spielen bei den Lsgg. mit Schwellenkonzentration hinsichtlich des Rostangriffs noch andere Einflüsse eine bedeutungsvolle Rolle, während dieser bei den Lsgg. ohne Schwellenkonzentration, die also den Rostangriff nicht bis auf Null hinunterdrücken können, in erster Linie von der Menge des gel. O abhängt.

E. Elektrisches Spannungsgefälle zwischen Eisen und verschiedenen Flüssigkeiten. Es wurden die Spannungsgefälle für die im vorhergehenden Abschnitte besprochenen Elektrolyte unter Beistand von HINRICHSSEN u. VOGEL bestimmt, die Vorbedingungen, unter denen solche Messungen anzustellen sind, erforscht, u. die Ergebnisse der Verss. auf Grund theoretischer Betrachtungen erörtert; eine kurze Wiedergabe der Darlegungen ist nicht möglich, vielmehr muß hier auf das Original verwiesen werden. Das große Tatsachenmaterial, welches die zahlreichen Verss. der vorliegenden Arbeit ergeben haben, ist in zahlreichen Tabellen u. Schaubildern niedergelegt. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 26. 1—104. [13/11. 1907.] Groß-Lichterfelde.) RÜHLE.

Carl Benedicks, *Über die Löslichkeit des Graphits in Eisen*. Während man darin einig ist, daß im Diagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff zwei verschiedene Kurvensysteme vorkommen müssen, je nachdem entweder der stabile Graphit oder das weniger stabile (metastabile) Carbid im Gleichgewicht vorhanden ist, besteht noch immer eine gewisse Unstimmigkeit der Anschauungen über die Löslichkeit des Graphits in Fe. Vf. hat nun beobachtet, daß aus Graphit und Ferrit bei verhältnismäßig kurzer Erhitzung von 1 oder 2 Stunden auf  $940 \pm 10^\circ$  die typischen Gefügebestandteile des kohlenstoffhaltigen Stahles entstehen:

Martensit, Troostit, Sorbit und Perlit, und sieht darin den Nachweis für die beträchtliche Löslichkeit des Graphits in Fe bei dieser Temperatur. Das Diagramm (Fig. 58), in dem die voll ausgezogenen Linien das stabile Gleichgewicht (Graphit), die gestrichelten das metastabile Gleichgewicht (Carbid) darstellen, ist der zurzeit

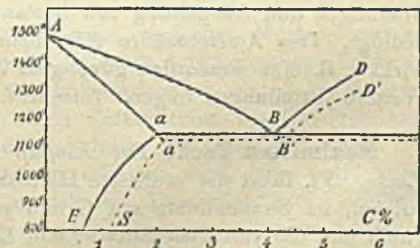


Fig. 58.

korrekteste Ausdruck für das Gleichgewicht Eisen-Kohlenstoff. (Metallurgie 5. 41—45. 22/1. 1908. [Dez. 1907.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

E. Prior und B. Hermann, *Die Ursache der Gerstenglasigkeit*. Die in Fortsetzung früherer Unterss. (Allgem. Zeitschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 34. 513; C. 1907. I. 307) durchgeführten Verss. haben den Beweis erbracht, daß die durch Verkittung der stärkeführenden Zellen bewirkte glasige Beschaffenheit des Endosperms verursacht wird durch in W. l., sowie durch in A. l. N-freie Extraktstoffe und durch Hordein, während das unl. Gerstenprotein hierbei nicht in Betracht kommt. Welchem der 3 Faktoren die Hauptrolle zukommt, läßt sich durch Weichen der ursprünglichen Gerste während 6 Stdn. in W. bei 45—50°, Weichen der ursprünglichen Gerste in 50%ig. A. von 45—50° und Best. der prozentischen Glasigkeit vorher u. nachher feststellen. Anschließend werden die hieraus für die Praxis der Malzbereitung und der Gerstenzüchtung sich ergebenden Folgerungen erörtert. (Allgem. Zeitschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 36. Nr. 9. Febr. Wien. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauindustrie. 4 SS.; Sep. v. Vf.) MACH.

Jürgen Fortmann, *Industrie der Teerprodukte*. Überblick über die seit April 1906 erschienene Literatur. (Chem. Ztschr. 7. 89—94. 1/5. Schwientochlowitz.) BLOCH.

Gustav Ulrich, *Studien über das Reduktionsvermögen animalischer Faserstoffe*. Das Beizen der Wolle mit  $K_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$  führt zu einer Fixation von Chromsäure- und Chromoxydverb. auf der Faser in mehr oder weniger braunen Tönen, die nach NIETZKI (Färber-Ztg. 1. 205) von der B. eines Chromchromats oder ähnlicher Verb. herrühren. Durch Erhöhung der  $H_2SO_4$ -Menge gelangt man zu einer grünstichigeren, an Chromoxydverb. reicheren Beize; die durch die S. bedingte langsam fortschreitende Hydrolyse der Fasersubstanz bewirkt durch die hierbei gebildeten Spaltungsprod. die allmähliche Reduktion. Zur Beförderung der Reduktion kommen in der Technik vorzugsweise Ameisensäure u. Milchsäure zur Anwendung. Vf. studiert die Wrkg. der Ameisensäure u. hat zunächst gemeinschaftlich mit Theodor Schmidt die Kinetik der Rk. zwischen Ameisensäure und Chromsäure untersucht (Diagramm im Original). Ein halbwegs rascher Reaktionsverlauf wird erst durch verhältnismäßig sehr hohe Ameisensäuremengen erreicht; z. B. ist auch mit 500 Mol. Ameisensäure pro Mol. Chromsäure bei 1-stdg. Kochen die Reduktion nicht völlig durchführbar. — Die Verss. bei Ggw. von Wolle ergaben, daß sich die Ameisensäure am Reduktionsprozeß nur äußerst wenig beteiligt; die Überführung der Chromsäure in Chromoxydverb. wird auch bei Ggw. von Ameisensäure durch Aufspaltung von Bindungen und Abspaltung von Bestandteilen der Fasersubstanz infolge Hydrolyse bedingt. Der Ameisensäure fällt beim Beizprozeß eine andere Rolle zu; sie bewirkt z. B. eine wesentlich günstigere Aufnahme der Chromverb. durch die Faser. Weitere Mitteilungen folgen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 25—41. 7/3. [22/1.] Brünn.) HÖHN.

Maximilian Toch, *Der Einfluß des Sonnenlichtes auf Anstrichmassen und Lacke*. Vf. führt die schlechte Haltbarkeit von asphalt- und bitumenhaltigen Anstrichen im Sonnenlichte auf Grund seiner Verss. auf die chemische Zus. dieser Stoffe und die vereinten Einww. von Licht und Feuchtigkeit zurück. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 311—12. 15/4. [21/2.\*]) RÜHLE.

D. Spence, *Ameisensäure als Koagulationsmittel für die Milch von Hevea brasiliensis (Parakautschuk)*. Vf. berichtet über vergleichende Koagulationsverss. an der Milch von Hevea brasiliensis unter Verwendung von Ameisen- und Essigsäure. Es wird gezeigt, daß Ameisensäure vor Essigsäure Vorteile bietet, weil Ameisen-

säure ein mehr als doppelt so großes Koagulationsvermögen besitzt wie Essigsäure und darum billiger ist. Dazu kommt noch, daß Ameisensäure selbst stark antiseptisch wirkt und deshalb die Fäulnis und Zers. nasser Rohkautschukproben verhindert. Die Verwendung von Ameisensäure ist deshalb besonders dort angebracht, wo gegenwärtig, wie in den Plantagen auf Ceylon, ein Gemisch von Essigsäure und Kreosot als Koagulationsmittel angewendet wird. (India Rubber Journ. 1908. 20/4. Sep. vom Vf.)

ALEXANDER.

Karl Dieterich, *Natürlicher Perubalsam und Perugen.* (Ergänzung zu S. 1861.) Vf. weist nachträglich auf die Arbeit von UTZ (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 183; C. 1907. II. 851) hin und bemerkt, daß die  $H_2SO_4$  in seiner Zonenrk. nicht durch eine andere S., wohl aber die HCl durch irgend eine andere Fl., die in der D. zwischen der  $H_2SO_4$  und dem Ä. steht, ersetzt werden kann. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 251—52. Helfenberg.)

DÜSTERBEHN.

Jean Meunier, *Über die Verbrennung ohne Flamme und über ihre Anwendung bei der Beleuchtung durch Glühstrümpfe.* (Vgl. S. 1586 u. 1954.) Die Verbrennung ohne Flamme findet in der AUERSchen Glühlichtbeleuchtung eine außerordentlich wichtige praktische Anwendung. Wenn die Strümpfe glühend werden, verschwindet die Flamme, welche zu ihrer Entzündung gedient hat, und umgekehrt, wenn die Flamme wieder erscheint, nimmt das Glühen beträchtlich an Stärke ab. Das Erglühen der Strümpfe, welche aus feuerfesten, in sehr dünner Schicht aufgetragenen Oxyden bestehen, läßt sich mit den Glüherscheinungen vergleichen, die man beim Annähern der Asche eines halb verbrannten Zündhölzchens an eine Kerzenflamme beobachtet. Die Temperatur dieser glühenden Asche ist bedeutend höher als diejenige der Flamme. Diese enorme Temperatursteigerung läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß sich über der glühenden Asche ein lokaler Verbrennungsherd der Gase durch Anziehung von O bildet.

Die Gasflamme wird durch einen ähnlichen Mechanismus leuchtend. Das Innere einer vollständig blau brennenden Bunsenflamme enthält stets etwa 32% Leuchtgas, d. i. die obere Entflammungsgrenze des Leuchtgases. Ist der Leuchtgasgehalt ein größerer, so entzündet sich der Überschuß an Kohlenstoff nicht sofort, sondern jedes überschüssige Teilchen wird zu einem Verbrennungsherd, indem es sich mit einer O-Atmosphäre umgibt. Das Leuchten ist um so lebhafter, je reiner der O ist; reicht die O-Menge zur Hervorbringung der erwähnten Erscheinung nicht aus, so wird die Flamme rußend. Die verschiedenen Oxyde oder Oxydgemische wirken auf den O nicht alle mit der gleichen Stärke und erzeugen ein Leuchten von verschiedener Intensität.

Das Glühen ist durch den vom Vf. dargelegten einfachen Mechanismus eng mit der Temperatur verknüpft, und es ist unnötig, die von AUER gegebene Erklärung heranzuziehen, wonach das Glühen durch eine außerordentlich rasche Aufeinanderfolge von Reduktion und Oxydation des einen Bestandteiles des Oxydgemisches hervorgerufen wird. — Die Verbrennung durch Glühen erniedrigt die untere Entflammungsgrenze, wie sie durch die Flammen erhalten wird, ganz beträchtlich. Dreht man ein Auerlicht so weit herunter, daß das Auge nicht mehr geblendet wird, so beobachtet man, daß durch einen 5% Leuchtgas enthaltenden Luftstrom — 10% Gas ist die untere Entflammungsgrenze — das Glühen des Strumpfes noch merklich verstärkt wird, während ein reiner Luftstrom den Strumpf an der betreffenden Stelle verdunkelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 864—66. [21/4.\*])

DÜSTERBEHN.

Ed. Justin-Mueller, *Gerbung und Färbung.* Vf. widerspricht der Ansicht FABBIONS (S. 1653), daß zwischen den Vorgängen des Gerbens und Färbens eine

gewisse Analogie bestehe, da das Endprod. in beiden Fällen ein völlig verschiedenes ist. Bei ersterem geht die Haut in Leder über, während bei letzterem das End-erzeugnis den Ausgangsstoffen vollständig ähnlich bleibt. (Chem.-Ztg. 32. 430. 25/4. [19/4.] Paris.) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 1a. Nr. 198576 vom 21/7. 1906. [18/5. 1908].

Heinrich Putz, Passau, *Verfahren zur Aufbereitung blättrigen Graphits*. Sowohl bei der nassen, als auch bei der trockenen Aufbereitung des blättrig-kristallinen Graphits, eines Gemengtheils eines stark verwitterten Gneises des bayrischen und Böhmerwaldes, ist der vorhandene Ton hinderlich; das neue Verf. bezweckt daher, diesen Ton vor der Trennung des blättrigen vom körnigen Graphit zu entfernen, und zwar geschieht dies nun analog der zu gleichem Zweck erfolgenden Steinkohlenaufbereitung durch schonende Behandlung des Rohguts bei Ggw. von Wasser, etwa in einem Kollergang od. dgl., so daß die tonige Zwischensubstanz W. aufnimmt, u. das Gut zerteilt u. aufgeschwemmt wird. Die Trennung des aufgeschwemmten, losgelösten Tones von den körnigen u. blättrigen Mineralien geschieht durch Siebe, worauf die Abscheidung der körnigen Mineralien von dem blättrigen Graphit auf trockenem oder nassem Wege erfolgt.

Kl. 1a. Nr. 198577 vom 13/1. 1907. [20/5. 1908].

Gustav Stolzenwald, Ploest, Rumänien, *Verfahren zur Aufbereitung von Zinkhüttenrückständen*. Zinkhüttenrückstände bieten, weil einzelne Teile im D. nahezu gleich sind, der Aufbereitung erhebliche Schwierigkeiten; diese sollen nun dadurch vermieden werden, daß die Rückstände durch Behandeln in Trommelsieben zunächst von den leicht zerreiblichen, entzinkten Erzurückständen befreit und dann nach Zerlegung nach Korngröße durch Windaufbereitung weiter getrennt werden.

Kl. 8k. Nr. 198711 vom 9/4. 1907. [23/5. 1908].

Conrad Glaeßen, Berlin, *Verwendung von hochviscosen Flüssigkeiten, welche durch Erhitzen von Glycerin infolge Wasserabspaltung entstehen*. Glycerin findet infolge seiner großen Viscosität und Wasseranziehungskraft vielfache Verwendung in der Technik, z. B. zu *Appreturzwecken*, bei Herst. *plastischer Massen wie Hektographenmassen, Buchdruckerwalzenmassen usw.*, von *Hektographentinten, wasserdichten Geweben* u. dgl. Es wurde nun beobachtet, daß das Glycerin hierbei mit Vorteil durch die hochviscosen Fl. (*Diglycerin* u. *Polyglycerine* enthaltende Gemische; vgl. Pat. 181754; C. 1907. II. 199) ersetzt werden kann, welche durch Erhitzen von Glycerin infolge Wasserabspaltung entstehen.

Kl. 12i. Nr. 198626 vom 13/11. 1906. [22/5. 1908].

Gottfried Aigner, Zürich, *Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff durch Elektrolyse*. Dieses neue Verf. zur gleichzeitigen Darst. von Sauerstoff und Wasserstoff durch Elektrolyse unterscheidet sich dadurch grundsätzlich von den bisherigen Verf., daß der Prozeß der Wasserzersetzung durch einfache Elektrolyse saurer oder alkal. Lsgg. in deren zwei, jedoch in ein u. demselben Stromkreise sich abspielende zerlegt wird, welche gleichzeitig und parallel verlaufen. Dies geschieht nun dadurch, daß den beiden gasabscheidenden Elektroden zwei miteinander elektrisch in sich durch Leitung erster Klasse verbundene,

unter sich gleichgeartete, an dem elektrolytischen Vorgang ohne oder ohne wesentliche Gasentwicklung teilnehmende Elektroden in der Weise gegenübergestellt werden, daß sie während des ununterbrochenen Ganges der Elektrolyse abwechselnd unter je einer der beiden gasabscheidenden Elektroden zur Verwendung gelangen, wodurch die chemische Beschaffenheit dieser nicht gasabscheidenden Elektroden durchschnittlich erhalten und nur zeitweise verändert wird. Besonders geeignet erweist sich zur Herst. dieses nicht gasabscheidenden Elektrodenkörpers eine mit Alkalamalgam überdeckte Metallplatte, die Verwendung alkal. Elektrolyte vorausgesetzt. Jedoch erweist sich die Anwendung jedes Materials zur Herst. dieses Elektrodenkörpers als möglich, welches in dem verwendeten, sei es sauren oder alkal. Elektrolyten elektrochemisch als Akkumulatorenplatte funktionieren kann.

Das Verf. kann z. B. wie folgt ausgeführt werden. In einem eisernen Gefäß, welches zur Aufnahme eines alkal. Elektrolyten dient, rotiert eine eiserne Trommel, welche an ihrem ganzen Umfang gut u. zusammenhängend amalgamiert ist. Durch eine vom Deckel des Gefäßes nahezu bis zur Trommel herabreichende Scheidewand ist das Gefäß in zwei Räume geteilt, welche durch das Niveau des Elektrolyten, also durch Flüssigkeitsverschluß, dicht gegeneinander abschließen. Der Deckel enthält auch die Rohransätze, welche der Fortleitung der getrennt aufgefangenen Gase dienen. Der Trommel sind die gasabscheidenden Elektroden gegenübergestellt, der Form nach so gewählt, daß deren Abstand von der Trommeloberfläche ein gleichmäßiger und möglichst geringer ist, und daß das Entweichen der sich an denselben abscheidenden Gase unbehindert geschehen kann. Beim Betriebe dieses App. spielt sich nun unter der beispielsweise Voraussetzung, daß Natronlauge als Elektrolyt zur Verwendung gelangt, der elektrolytische Vorgang in folgender Weise ab: An der Anode, der Eintrittsstelle des elektrischen Stromes, werden die OH-Ionen unter B. von  $H_2O$  u. O depolarisiert, welche letzterer gasförmig abgeschieden wird. Gleichzeitig wird an dem der Anode gegenüber befindlichen Teile der amalgamierten Trommeloberfläche eine äquivalente Menge von Na-Ionen depolarisiert, welche letztere von der amalgamierten Trommeloberfläche chemisch gebunden werden. Zufolge der Rotation der Trommel gelangt die unter der Anode auf die Trommeloberfläche unter chemischer Bindung an letztere niedergeschlagene Menge Natrium unter die Kathode, woselbst auf der Trommeloberfläche unter Rücklösung der unmittelbar vorher niedergeschlagenen Na-Menge OH-Ionen unter Rückbildung von NaOH depolarisiert werden, während an der den Stromaustritt vermittelnden Kathode Depolarisation von Natriumionen unter sekundärer B. von NaOH und gasförmigem H erfolgt. Da jeder Teil der amalgamierten Trommeloberfläche abwechselnd zu zwei genau inversen elektrochemischen Funktionen herangezogen wird, bleibt die chemische Beschaffenheit der Trommeloberfläche durchschnittlich konstant, und findet im vorliegenden Falle nur eine periodische Anreicherung, bezw. Verarmung der Amalgamschicht an Natrium statt. Durch diese Anordnung soll die Anwendung sehr hoher Stromdichten ermöglicht werden, was wegen der dadurch bedingten Vorteile als ein großer Fortschritt anzusehen ist.

Kl. 121. Nr. 198481 vom 17/11. 1905. [23/5. 1908].

Ferd. Schäcke, Köln, *Verfahren der Herstellung von Kali- und Natronhydrat aus jüngeren Eruptivgesteinen*. Zur Herst. von Kali- oder Natronhydrat werden nach diesem neuen Verf. jüngere Eruptivgesteine, wie *Liparite, Quarzporphyre, Quarzporphyrite, Quarzdiorite, Syenite, Trachyte, Orthophyre, Pantellerite, Trachytite, Tingnaite, Andesite*, alle *Phonolithe, Nephelin-syenite, Minette, Borolanite, Melaphyre, Nephelinbasalte, Nephelinbasanite, Leucitbasalte, Leucitbasanite, Nephelintephrite, Phorphyrite, Monchignite, Schonkinite, Ijokite, Malgignite, Theralithe, Grorundite, Akmittrachyte, Sölvbergite, Leucitite, Leucittephrite, Nordmarkite, Urtilite, Tanrite*,

*Paisanite, Commendite, Ciminite, Toscanite, Andesittrachyte, Quarzmonzenite etc. Laven*, sowie Gesteinsgemenge derselben und Gesteine, in welche solche enthalten sind, fein gemahlen und mit dem dem Gehalt an Kali und Natron entsprechenden Mengen von Ätzkalk im fein gepulverten Zustande gemischt und mit Wasser versetzt, entweder ohne oder mit Überdruck, längere Zeit gekocht. Die Beigabe von Ätzkalk hat stets mit einem Überschuß über die nach der chemischen Analyse der verwendeten Gesteine berechnete Menge von Ätzkalk, entsprechend dem Kali- und Natrongehalt derselben, zu erfolgen.

Die nach beendeter Zers. erhaltene und vom entstandenen kiesel-sauren Kalk getrennte Kali- und Natronlauge wird entweder nur bis zu einem handelsfähigen Gehalt an Kali- und Natronhydrat oder bis zum Trocknen eingedampft und in gut verschlossenen Gefäßen in den Handel gebracht. Ob und welcher Überdruck zur Verwendung kommt, hängt von der leichteren oder schwereren Zersetzbarkeit des verwendeten Gesteines ab. In der Verwitterung weiter vorgeschrittene Gesteine sind leichter zersetzbar.

**Kl. 12i. Nr. 198540** vom 1/5. 1906. [18/5. 1908].

**C. Poulenc**, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus Amblygonit*. Dieses die Gewinnung von Lithiumcarbonat aus Amblygonit bezweckende Verf. besteht darin, daß das gepulverte Erz mit saurem Natriumsulfat (*Natriumbisulfat*) in solchen vorher bestimmten Mengenverhältnissen vermischt wird, daß nur die Lithiumverb. in l. Form übergeführt werden, daß ferner das Gemisch allmählich bis zu Rotglut erhitzt und die geröstete M. ausgelaut wird, wobei das gunzo im Erz enthaltene *Aluminiumphosphat* im Rückstande zurückbleibt.

**Kl. 12m. Nr. 198496** vom 9/4. 1907. [18/5. 1908].

**Wilhelm Hüttner**, Arnstadt, Thür., *Verfahren zur Überführung von Kieserit in eine in Wasser leichtlösliche Form*. Die Wasseraufnahme des Kieserits ( $MgSO_4 + H_2O$ ) wodurch er allerdings sehr langsam, selbst bei Verwendung von ad. W. in eine in W. ll. Form ( $MgSO_4 + 2H_2O$ ;  $MgSO_4 + 3H_2O$ ;  $MgSO_4 + 4H_2O$ ;  $MgSO_4 + 5H_2O$ ;  $MgSO_4 + 6H_2O$  und  $MgSO_4 + 7H_2O$ ) übergeht, wird nun wesentlich beschleunigt, wenn man den *Kieserit* in Ggw. von Wasser fein zerreibt.

**Kl. 12q. Nr. 198497** vom 18/4. 1906. [18/5. 1908].

**Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils**, Lyon (Frankr.), *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der schwefeligen Säure mit p-Aminophenol, Monomethyl-p-aminophenol oder p-Phenylendiamin*. Die chemischen Verb. der in der Photographie als Entwickler benutzten Aminokörper mit schwefeliger S. sind zumeist äußerst unbeständig; das neue Verf. erzielt nun Verb. der schwefeligen Säure mit *p-Aminophenol, Monomethyl-p-aminophenol* oder *p-Phenylendiamin*, welche, trotzdem sie bei gewöhnlicher Temperatur einen schwachen Geruch nach schwefeliger S. aufweisen, diese sehr energisch festhalten und durchaus einheitliche und unzersetzt haltbare chemische Verb. sind. Erst beim Erhitzen auf den F. tritt eine Zers. dieser Körper ein. Das Verf. selbst besteht darin, daß man entweder die freien Basen in wss. Lsg. oder Suspension mit gasförmiger schwefeliger S. in der Wärme behandelt oder die h. Lsgg. der Basen in wss. Natriumdisulfidlg. durch Abkühlung zur Krystallisation bringt; auch kann man das schwefelsaure Salz des Monomethyl-p-aminophenols mit neutralem Natriumsulfid unter Zusatz von Natriumdisulfid erwärmen.

*Verb. aus p-Aminophenol*, farblose Krystalle mit einem schwachen Geruch nach schwefeliger S., die sich bei längerem Aufbewahren an der Luft nicht bräunen wie das *p-Aminophenol*; wl. in k. W. (0,5% bei 15°), leichter l. in der Hitze. Sie lösen

sich leicht in einer h. Lsg. von schwefeliger S. und setzen sich daraus beim Erkalten in weißen Blättchen wieder ab, die bei 184° (F. des p-Aminophenols) unter reichlicher Entw. von schwefeliger S. schmelzen. Die Best. der schwefeligen S. (als Schwefelsäure nach Oxydation mit Bromwasser) ergab, daß der Verb. die Zus.  $10[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{SO}_3$  zukommt. — *Verb. aus Methyl-p-aminophenol*,  $6[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NH}(\text{CH}_3)]\text{H}_2\text{SO}_3$ , kleine geruch- und farblose Krystalle, die sich an der Luft nicht verändern, die beim F. der freien Base (87°) unter reichlicher Entw. von gasförmiger schwefeliger S. schmelzen, ll. in k. W. (3—5% bei 15°) sind und sich aus einer mit schwefeliger S. gesättigten Lsg., der etwa  $\frac{1}{3}$  ihres Vol. gesättigte Natriumsulfitlg. zugefügt ist, umkrystallisieren lassen. — *Verb. aus p-Phenylendiamin*,  $9[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]\cdot\text{H}_2\text{SO}_3$ , farblose, kleine Krystalle von schwachem Geruch nach schwefeliger S., luftbeständig und in k. W. gut l. (19,5% bei 15°). Sie schm. unter starker Entw. von gasförmiger schwefeliger S. bei 137° (F. der Base 147°).

Alle diese Körper haben ähnliche entwickelnde Eigenschaften wie die freien Basen, von denen sie abstammen. Um beispielsweise aus ihnen pulverförmige haltbare *photographische Entwickler* herzustellen, vermischt man etwa 1 Gewichtsteil des betreffenden Salzes mit 4 Teilen wasserfreiem schwefligsauren Natrium.

**Kl. 21f. Nr. 199040** vom 8/10. 1907. [21/5. 1908].

**Wolfram-Lampen Aktiengesellschaft, Augsburg, Verfahren zur Herstellung von Metallglühfäden für elektrische Glühlampen aus kohlenstoffhaltigen Rohfäden.** Das Verf. bezweckt die Entkohlung solcher Fäden ohne Anwendung von Kohlenstoff oxydierenden Gasen, und zwar durch Sulfurierung des Kohlenstoffs, der als *Schwefelkohlenstoff* entfernt wird. Zu dem Ende wird der zu entkohlende Faden in einer Atmosphäre aus Wasserstoff und *Schwefelwasserstoff* durch den elektrischen Strom auf Rotglut erhitzt und die Temperatur nach und nach gesteigert. Der in der sulfurierenden Atmosphäre neben Schwefelwasserstoff noch enthaltene Wasserstoff dient dazu, eventuell gebildetes Schwefelmetall sofort wieder zu Metall zu reduzieren.

**Kl. 22b. Nr. 198507** vom 19/4. 1907. [18/5. 1908].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Benzanthronreihe.** Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die *Aminoderivate des Benzanthrone und Benzanthronchinoline*, sowie die Abkömmlinge dieser Verbb. beim Behandeln mit *Kupfersalzen* in neue, stickstoffhaltige Kondensationsprodd. übergehen, die den Charakter von *Küpenfarbstoffen* besitzen u. die vegetabilische Faser in sehr echten gelben bis braunen, bezw. braunroten Tönen anfärben. Der Farbstoff aus dem *Monoaminobenzanthron* (dargestellt durch Reduktion der im Beispiel I des 8. Zusatzes Nr. 6435 zum franz. Pat. 349531 beschriebenen Nitroverb.) gibt zur empirischen Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  stimmende Zahlen und dürfte vermutlich in der Weise entstanden sein, daß zwei Mol. des Aminokörpers unter Austritt von vier Atomen Wasserstoff zu einem azinartigen Komplex zusammengetreten sind, so daß ein *N-Dihydrobenzanthronazin* vorläge. Derselbe stellt nach dem Waschen mit A., Salzsäure und schließlich mit W. ein braungelbes Pulver oder nach dem Lösen in Schwefelsäure und Ausfällen mit W. eine olivgrüne Paste dar, die in W., verd. Alkalien u. SS. unl. ist. Mit Natronlauge und Hydrosulfit gibt der Farbstoff eine *olivgrüne Küpe*, aus der Baumwolle mit olivgrüner Farbe angefärbt wird, die beim Waschen und Trocknen in ein schönes Gelb übergeht. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violettblauer Farbe und rotbrauner Fluoreszenz. In den organischen Lösungsmitteln ist er nur äußerst wl. mit gelbbrauner Farbe.

Verwendet man an Stelle des Aminobenzanthrons z. B. dessen *Bromderivat*

(erhalten durch Bromieren in Eg.-Lsg.), so gelangt man zu einem sehr ähnlichen Farbstoff. — Der Farbstoff aus *Diaminobenzanthron* (dargestellt durch Reduktion der im Beispiel V des oben genannten französischen Zus.-Pat. beschriebenen Nitroverbindung) stellt gewaschen und getrocknet ein bronzeglänzendes schwarzbraunes Pulver, bezw. einen schwarzbraunen Teig dar. Er ist in konzentrierter Schwefelsäure violettblau ohne Fluoreszenz löslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; in siedendem Chinolin löst er sich spurenweise mit braunroter Farbe. Mit Natronlauge und Hydrosulfit gibt der Farbstoff eine grünlichbraune Küpe, in der Baumwolle dunkelolivgrün angefärbt wird; beim Waschen und Trocknen geht die Farbe in ein Braunrot über. — Der aus *Monaminobenzanthronchinolin* erhaltene Farbstoff bildet, gewaschen und getrocknet, ein braunschwarzes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure schmutziggrün löst. In organischen Lösungsmitteln ist der Farbstoff ebenfalls äußerst wl., von sd. Nitrobenzol und Chinolin wird er spurenweise mit brauner Farbe aufgenommen. Mit Natronlauge und Hydrosulfit erhält man eine braunrote Küpe, in der Baumwolle mit braunroter Farbe angefärbt wird, die mit dem Waschen und Trocknen in ein schönes Braun übergeht. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus dem *Bromaminobenzanthronchinolin*. — Der aus *Triaminobenzanthron* (dargestellt gemäß dem oben genannten franz. Zus.-Pat. durch Nitrieren von Mononitrobenzanthron mittels rauchender Salpetersäure u. Reduzieren des erhaltenen *Trinitrobenzanthrons*) erhaltene Farbstoff stellt einen dunkelbraunen Teig, bezw. ein schwarzbraunes Pulver dar, das in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe und dunkelgrüner Fluoreszenz l. ist. In organischen Lösungsmitteln ist er so gut wie unl. Mit Natronlauge und Hydrosulfit gibt der Farbstoff eine rotbraune Küpe, in der die vegetabilische Faser mit violettbrauner Farbe angefärbt wird.

Kl. 42h. Nr. 198449 vom 21/6. 1907. [18/5. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193814 vom 8/6. 1905; vgl. S. 1122.)

Ferdinand Victor Kallab, Offenbach a. M., *Verfahren zur Bestimmung des Wertes einer gegebenen oder zu erzeugenden Farbe*. Das Verf. zur Best. des Wertes einer gegebenen oder zu erzeugenden Farbe mit Hilfe dreier gegeneinander verstellbarer, mit den Grundfarben Rot, Gelb, Blau in stufenweiser Abtönung versehener, durchsichtiger Platten gemäß dem Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß an Stelle der auf die drei übereinandergelegten Platten aufzulegenden, stufenweise abgetönten Grauskala drei einzelne kombinierte, in hellen Farbenabstufungen hergestellte Skalen in Rot, Gelb u. Blau benutzt werden, die beim Übereinanderlegen ein Grau ergeben, so daß sie in diesem Zustande einer einheitlichen Grauscheibe entsprechen, zum Zwecke der Feststellung der Wechselbeziehung zwischen dem Mischungsverhältnis der aus reinen Farben gemischten Farben gegenüber dem der „gebrochenen“ Farben. Unter „Brechen“ der Farben wird hier, wie im Hauptpatent, das „Abstumpfen“ reiner primärer oder sekundärer Farben durch Zusatz von Schwarz, bezw. Grau verstanden. Neben dem angegebenen Zweck wird noch ein weiterer Vorteil dahin erreicht, daß die dreiteilige Grauskala gleichsam einen sekundären App., d. h. ein Farbensystem für sich bildet. Da die Farbtöne dieser Skalen im allgemeinen wesentlich heller sind als die der drei Hauptscheiben, bei welchen die Summe der dunkelsten Farbenabstufungen ein Tiefschwarz ergibt, während hier nur ein Grau resultiert, so ist es möglich, diese kombinierte Grauskala unabhängig von dem eigentlichen Skalensystem, d. h. für sich, zu benutzen, indem man durch geeignete Verschiebung ihrer einzelnen Farbenscheiben ganz helle Mischnuancen in Erscheinung treten läßt.