

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 5.

31. Juli.

Apparate.

D. Sidersky, *Eichung von Pyknometern*. Da Pyknometer selten genau geeicht sind, und außerdem solche mit eingeriebenem Glasstöpsel mit der Zeit eine geringe Verminderung ihres Volumens erleiden, ist es nötig, sie häufig nachzuprüfen. Um die hierbei nötigen Rechnungen zu vereinfachen, gibt Verfasser eine Tabelle an, die das Volumen von 1 kg destilliertem Wasser in ccm, sowie das Gewicht von 1 l destilliertem W. bei verschiedenen Temperaturen, gewogen in Luft mit Gewichten aus Cu, enthält; außerdem bringt die Tabelle noch Werte für die Korrektur des Volumens, die durch die kubische Ausdehnung des Glases bedingt wird, indes in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 228 bis 230. 15/6.)
RÜHLE.

Neues Schmelzpunktsbestimmungsthermometer. Um das Quecksilbergefäß des Thermometers herum ist ringförmig ein Napf angeschmolzen. Dieser trägt bis zu 5 der Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen. Am Boden des Ringnapfes befinden sich mehrere Löcher, um ein schnelles Eintreten der Temperierflüssigkeit zu ermöglichen, ohne daß sich Luftblasen festsetzen, und um ein leichtes Entleeren und Reinigen des Ringnapfes zu ermöglichen. Hergestellt von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau. (Chem.-Ztg. 31. 571. 5/6.)
BLOCH.

T. J. Austin u. J. W. Mellor, *Einwirkung der Hitze auf Quarz- und Magnesia-pyrometerröhrchen*. Die Vff. haben die Veränderungen von Quarz und unglasierter Magnesia durch Hitze mikroskopisch untersucht u. finden, daß Magnesia im Gegensatz zu Quarz ganz unverändert bleibt und demnach das beste Material für Pyrometerröhrchen ist, vorausgesetzt, daß es genügend undurchlässig für solche Gase ist, welche die Pyrometerdrähte angreifen. Magnesia, welche durch Glasur undurchlässiger gemacht ist, erscheint dagegen nicht geeignet. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 380. 30/4. [5/4.*])
POSNER.

Wologdin, *Ein registrierendes Pyrometer mit feststehender photographischer Platte*. Die Enden eines LE CHATELIERschen Thermoelements sind an ein Galvanometer angeschlossen, das sich, ebenso wie ein durch ein Uhrwerk gleichmäßig um seine horizontale Achse gedrehter Spiegel, in einem Dunkelzimmer befindet. In das Dunkelzimmer wird von außen durch eine Linse ein Lichtbündel auf den rotierenden Spiegel geworfen. Dieses wird auf das Galvanometerspiegelchen und von diesem auf eine feststehende photographische Platte reflektiert. Würde der rotierende Spiegel einen Augenblick ruhen, so würde Änderung der Temperatur des Thermoelements eine Drehung des Galvanometerspiegelchens, daher eine horizontale Gerade auf der photographischen Platte ergeben. Da aber der Spiegel gleichförmig um seine horizontale Achse, also vertikal bewegt wird, resultiert auf der photographischen Platte eine Kurve, die die Änderungen der Temperatur mit der

Zeit zu verfolgen erlaubt. Dieses selbstregistrierende Pyrometer ist namentlich zur Aufnahme von Schmelz- und Erstarrungskurven verwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1212—13. 3/6*)
BRILL.

H. Siedentopf und E. Sommerfeldt, *Über die Anfertigung kinematographischer Mikrophographien der Krystallisationserscheinungen*. Die Vf. haben veränderliche mikroskopische Objekte, z. B. die scheinbar lebenden Krystalle nach LEMANN mit dem Kinematographen photographiert. Der App. ist so eingerichtet, daß während der Aufnahme eine subjektive Beobachtung möglich ist, damit der Anfang- und Endpunkt der Aufnahme willkürlich bestimmt werden und Vergeudung von Material verhütet werden kann. Die von SIEDENTOPF schon früher beschriebene Heizvorrichtung ermöglicht es, alle beliebigen Temperaturintervalle für die Aufnahme zu wählen. Das Verfahren dürfte besonders zur Unters. von Krystallisationsvorgängen, wie für biologische Prozesse Anwendung finden. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 325 bis 326. 14/6. [27/5.]
SACKUR.

Leo Arons, *Eine Amalgamlampe mit reichem Linienspektrum*. Auf Veranlassung des Vf. hat Dr. KÜCH im Laboratorium von HEBAEUS eine Quarzlampe hergestellt, die an Stelle des Quecksilbers das Amalgam von der Formel Hg_3PbBi enthält. Bei niedriger Belastung zeigt das Spektrum nur die Hg-Linien. Bei den hohen Belastungen dagegen, die nur die Quarzlampen vertragen, erscheinen auch die Spektren des Pb und Bi mit großer Intensität. Beim Zusatz von Zn und Cd zum Amalgam treten auch die entsprechenden Spektren dieser Metalle auf. Ob sich die Lampe zu technischen Zwecken eignen wird, ist noch unbestimmt, doch kann sie zu vielen wissenschaftlichen Unters. zweckmäßig verwendet werden, da sie stundenlang ohne Regulierung brennt. (Ann. der Physik [4] 23. 176—77. 28/5. [25/2.] Berlin.)
SACKUR.

E. H. Riesenfeld und H. E. Wohlers, *Die Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises mit Hilfe eines neuen Spektralbrenners und seine Verwendung als monochromatische Lichtquelle*. Der schon früher beschriebene Spektralbrenner (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2628; C. 1906. II. 1358) wird so verbessert, daß er ohne Demontierung nachgefüllt u. daher zu Dauerversuchen benutzt werden kann. Dies ermöglicht auch seine Anwendung als monochromatische Lichtquelle für polarimetrische und refraktometrische Messungen. Die Empfindlichkeit des App. ist etwas größer als die des BECKMANNschen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photo-physik u. Photochemie 5. 194—98. Juni [12/4.]
SACKUR.

A. Seyewetz u. L. Poizat, *Ununterbrochen arbeitender Apparat für die Darstellung von in der organischen Analyse verwendbarem Sauerstoff*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 501—3. 5/5. — C. 1907. I. 922.)
DÜSTERBEHN.

Gustave D. Hinrichs, *Kontinuierlich wirkender, unter konstantem Druck stehender Apparat zur Darstellung von Sauerstoff bei den Vorlesungen und für die Analyse*. (Vgl. SEYEWETZ u. POIZAT, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 86; C. 1907. I. 922 u. vorst. Ref.). Vf. verwendet seit Jahren für den genannten Zweck einen KIPPSchen App., der mit großen Stücken von gewaschenem Pyrolusit und 20—30% ig. H_2O_2 , welches vorher unter starkem Kühlen mit $\frac{1}{10}$ seines Volumens konz. H_2SO_4 gemischt worden ist, beschickt wird. Der Pyrolusit muß stets im Überschuß vorhanden sein und die mittlere Kugel nahezu vollständig füllen. 2 l Reagens von 25% liefern 1 hl O. — Um nach beendigtem Vers. den Druck im App. aufzuheben, fährt man wie folgt. Man befestigt einen Kautschukschlauch mit Hilfe eines kurzen

Glasrohres und eines Stopfens in dem Tubus der unteren Kugel; der Schlauch wird durch einen Kupferdraht in der Nähe des Halses der unteren Kugel festgehalten und in die Trichterröhre des oberen Gefäßes bis zur Einschnürungsstelle der unteren Kugel geführt. Um nun den App. zu entleeren, nimmt man den Schlauch aus dem oberen Gefäß heraus und hängt ihn in den Hals der zur Aufnahme des Reagenses bestimmten Flasche; der Schlauch wirkt wie ein Heber. Sobald die Fl. bis zum Tubus der unteren Kugel gefallen ist, bringt man den Schlauch wieder an seinen oben näher bezeichneten Platz zurück. Soll der App. gebraucht werden, so gießt man das Reagens in das obere Gefäß zurück, ohne den Schlauch von seinem Platze zu entfernen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1213—14. [3/6*.] DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Eduard Schloemann, *Zur Kenntnis des latenten Bildes*. Es ist eine seit langem strittige Frage, ob die die Platte umgebende Gasatmosphäre einen Einfluß auf das Entstehen des latenten Bildes hat. Zur experimentellen Entscheidung wurden eine Reihe Aufnahmen in einer „Gaskassette“ mittels des SCHEINERSchen Sensitometers bei Ggw. von reinem O₂, Luft und N₂ gemacht und die gleich belichteten Platten auch gleich entwickelt. Weder bei der chemischen, noch bei der physikalischen Entwicklung konnte irgend ein Einfluß des Gases auf den Schwellenwert konstatiert werden, mögen die Platten in trockenem oder feuchtem Zustande belichtet werden. Stickstoff, der aus Ammoniumnitrit dargestellt wird, ruft allerdings ein Schleiern hervor, doch beruht dies auf der Anwesenheit geringer Spuren von Stickstoffoxyden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 183—87. Juni. [12/2.] Marburg. Phys. Inst.) SACKUR.

Maurice de Broglie, *Über eine neue Eigenschaft der Flammengase*. In Fortsetzung der Unterss. über die B. von Elektrizitätszentren geringer Beweglichkeit in Gasen (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 563; C. 1907. I. 1169) wird in Flammengasen die Gegenwart elektrisch neutraler Zentren beobachtet, die sich unter dem Einfluß von Radium- oder von Röntgenstrahlen zu laden und in geladene Zentren geringer Beweglichkeit umzuwandeln scheinen. Diese neutralen Zentren werden durch Baumwollfilter zurückgehalten, durch Erhitzen zerstört. Gase, die solche neutrale Zentren enthalten, werden durch verd. Salzlsgg. viel stärker ionisiert als andere. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1153. 27/5*) BRILL.

H. Kayser, *Zu den Hypothesen über die Emissionszentren der Serienspektren*. LENARD glaubt gefunden zu haben, daß die Emissionszentren der Serien in den Spektren der Alkalien im Bogen und in der Flamme räumlich getrennt sind. (Ann. der Physik [4] 17. 197; C. 1905. II. 440.) Zur Prüfung dieser Ansicht wurden im Laboratorium des Vf. Verss. von Li Fo Ki angestellt. In einen Kohlebogen wurde Na-Salz gebracht und der Bogen mittels eines sehr lichtstarken Spektrographen photographiert. Eine Exposition von nur 0,01 Sekunden genügte, um ein asexponiertes Spektrum zu geben. Es ergab sich zwar, daß die Bilder der Hauptserie größer waren als die der Nebenserie, doch lassen sich diese Unterschiede durch Intensitätsdifferenzen erklären. Im Gegensatz zu LENARD ist durch die Photographie bewiesen, daß jeder Teil der Flamme alle Linien emittiert, aber je nach der Temperatur und Dampfdichte mit von innen nach außen abnehmender Intensität. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 181—83. Juni. [10/5.] Bonn.) SACKUR.

The Svedberg, Über die Bedeutung der Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen für die Beurteilung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Es ist schon mehrfach hervorgehoben worden, daß die BROWNSche Bewegung dem 2. Hauptsatz widerspricht. Zur Erläuterung dieses Gedankens gibt der Vf. 2 Modelle an, deren Ausführung den Transport von Wärme von tieferer auf höhere Temperatur bewerkstelligen würde. Als Voraussetzung dienen die Erfahrungstatsachen, daß die BROWNSche Bewegung zeitlich unverändert bleibt, daß die Teilchen freie elektrische Ladung tragen, und daß kleine Teilchen größere in gleichem Sinne geladene Massen in Bewegung setzen können. Dann folgt, daß derartige Systeme elektrische Wellen in die Umgebung aussenden müssen, durch deren Absorption Wärme erzeugt wird. Die entsprechende Wärmemenge muß nach dem ersten Hauptsatz innerhalb der kolloidalen Lsg. verbraucht werden und deren Abkühlung hervorrufen. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 451—68. 11/6. [März.] Upsala. Chem. Lab. Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Robert Whytlaw Gray, Die Dichte des Chlorwasserstoffs. (Vgl. GUYE, TERGAZARIAN, C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1233; C. 1907. I. 690.) Der mittlere Wert des Gewichts 1 l HCl bei 0° u. 760 mm, berechnet für den 45. Breitengrad, wurde zu 1,6397 g gefunden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 119. 29/4. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Anton Skrabal, Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypojodite und Hypobromite in stark alkalischer Lösung. Vf. gibt zunächst eine historische Übersicht der Ansichten über die Rkk., die durch Einw. der Halogene, insbesondere des Cl auf alkal. Lsgg. vor sich gehen, und berichtet sodann über eigene Verss. und sein Bemühen, sämtliche bei den Rkk. der Halogene u. Hypohalogenite zu beobachtenden Erscheinungen und Tatsachen einheitlich darzustellen. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind folgendermaßen zusammenzufassen. Die Jodatbildung aus Hypojodid in alkal. Lsg. verläuft quantitativ über Jod, und dieses reagiert mit dem in der Lsg. im Überschuß vorhandenen Hypojodit unter B. von NaJ₂O, bezw. HJ₂O „untertrijodige S.“ analog der Trijodwasserstoffsäure HJ₃ und verhält sich demgemäß wie freies J. Für die B. des Jodats ist die Zerfallsgeschwindigkeit der S. in Jodit und Jodat geschwindigkeitsbestimmend. In Übereinstimmung mit E. L. C. FORSTER wurde gefunden, daß die Geschwindigkeit der Jodatbildung der zweiten Potenz der Hypojodid- u. der ersten Potenz der Jodidkonzentration direkt und der ersten Potenz der Hydroxylionenkonzentration indirekt proportional ist. Die Rk. der Hypojodite bei kleiner Jodionkonzentration und die Hypobromite in in alkal. Lsg. verläuft ebenfalls nach der zweiten Ordnung. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der OH'- u. J-Konzentration ist unregelmäßig. Die Halogenatbildung scheint in diesen Fällen gleichzeitig teilweise nach der monomolekularen Rk., teilweise über Halogen (Hypotrihalogenit) zu erfolgen. Die Geschwindigkeiten der Hypotrihalogenit-Rkk. nehmen zu von Cl über Br zu J und verhalten sich, soweit ein Vergleich zulässig ist, wie 1:3·10⁴:3:10⁶. Auf Grund der beobachteten Erscheinungen stellt Vf. ein einheitliches Rk.-Schema auf, das alle Tatsachen einheitlich zusammenzufassen erlaubt, wie den Umstand, daß die Rk. der Hypohalogenite bald nach der ersten, bald nach der zweiten verläuft. Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Natur der Zwischenprodd., Beschleunigung der Halogenatbildung in stark alkal. Lsg. durch die Halogenide, Geschwindigkeitszunahme der Rk. der Hypohalogenite, namentlich der Hypobromite bei sehr großer Hydroxyl-

ionenkonzentration, Anfangsbeschleunigung der Halogenatbildung in frisch bereiteten Halogenlaugen, die auch dann zu beobachten ist, wenn die Konzentration der Halogenite während des Rk.-Verlaufes als konstant anzusehen ist. Das Rk.-Schema ist auf der Voraussetzung aufgebaut, daß bei der Entstehung und beim Zerfall der Hypohalogenite primär Halogenkationen gebildet werden, eine allerdings vom Vf. begründete, aber doch hypothetische Annahme, die ersetzt werden kann durch die hypothesenfreie Bezeichnung Hypohalogenit „im Entstehungszustande“ und „im „Verschwindungszustande“. Das im Original aufgestellte Schema trägt auch der Tatsache Rechnung, daß bei langsamen Rkk. die B. der beständigeren Prodd. vorherrscht, und daß, je größer die Rk.-Geschwindigkeit ist, desto leichter die nächstliegende Rk.-Stufe erreicht wird, und daß von da ab der weitere Verlauf der Rk. unter B. der beständigeren Rk.-Prodd. eine Hemmung erfährt. Durch die Rk.-Formulierung werden endlich die Rkk. der Halogene u. Hypohalogenite aus der Elektroaffinität der Halogene in einen Zusammenhang gebracht. (Monatshefte f. Chemie 28. 319—82. 11/5. [24/1.] Wien. Lab. f. analyt. Chemie.) MEUSSER.

E. Rimini und G. Malagnini, *Über einige Seleniate*. Den früheren Angaben (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 561; C. 1907. I. 86) ist hinzuzufügen: Die Lsg. des *Hydrazinseleniats* gibt, wie mit der Kupferseleniatlsg., auch ebenso mit einer *Zinkseleniatlsg.* das Doppelsalz $(N_2H_4)_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4$, weiße M., beim Erhitzen auf dem Metallblech rötliche Dämpfe ausstoßend, ohne beim Stoß zu explodieren, in W. löslicher als das früher (l. c.) beschriebene Cu-Salz. Anscheinend existiert auch noch ein entsprechendes, allerdings sehr unbeständiges Tellurdoppelsalz. (Gaz. chim. ital. 37. I. 261—66. 30/3. [Febr.] Rom.) ROTH-Cöthen.

William Ramsay, *Über das Selenhexafluorid*. Vf. tritt der von LEBEAU (S. 205) geäußerten Vermutung entgegen, wonach das von PRIDEAUX dargestellte gasförmige Prod. nur ein Selenoxyfluorid gewesen sein könne. Vf. hat die Best. der D. des Gases selbst ausgeführt und den mit der Formel eines Selenhexafluorids, SeF_6 , übereinstimmenden Wert 97,23 (Theorie für $SeOF$: 85,5, für SeO_2F_2 : 74,5) gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1196. [3/6*].) DÜSTEBEHN.

M. Dukelski, *Über Borate*. (Forts. von Ztschr. f. anorg Ch. 50. 38; C. 1906. II. 1036.) *Lithiumborate* bei 30°. Beim Studium des Gleichgewichts ergab sich die Existenz der Verbb. Li_{1-10} u. Li_{1-5-10} , sowie eines anscheinend amorphen, kolloidale Lsgg. gebenden Biborats (vgl. Figur und Tabelle des Originals). Der Wassergehalt des letzteren (gefunden 3,1—4,2 H_2O) konnte nicht genau festgestellt werden. Es besteht eine große Neigung zur B. stark übersättigter Lsgg., und die Durchführung der „Restmethode“ von SCHREINEMAKERS gelang nicht immer. Das Pentaborat kann nicht aus W. umkrystallisiert werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 45—49. 28/5. [21/3.] Kiew. Polytechnikum, Phys.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

Johann Šterba, *Über chemische Einwirkung der Kathodenstrahlen*. Vf. wollte ermitteln, wie sich *Salze der Alkalimetalle* in möglichst reinem Zustande unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen verhalten. Besonders gereinigtes *Natriumchlorid* wurde jedesmal einige Sekunden der Strahlenwirkung ausgesetzt u. nachher 5 Min. gewartet, um den thermischen Effekt auszuschalten. Das Salz zeigte sofort rein weiße Phosphoreszenz, wobei das Vakuum schlechter, das Salz ockerbraun wurde. Mit zunehmender Färbungsintensität wurde die Phosphoreszenz schwächer. Nach zweitägiger Behandlung färbte sich das am meisten bestrahlte Salz schwarzblau, u. gleichzeitig trat blaue Phosphoreszenz ein. Die am intensivsten gefärbten Kryställchen wurden ziemlich heftig von der Kathode angezogen. Bei deren Berührung

leuchteten sie hell auf und verschlechterten das Vakuum. Braungefärbtes u. blau-gefärbtes Salz zeigten mit dem Verfahren EMICHs (Monatshefte f. Chemie 22. 670; C. 1901. II. 1092) deutliche alkal. Rk. Die schwarzen Partikelchen von der Aluminiumkathode zeigten sich äußerst hygroskopisch, griffen Al an, reagierten stark alkal. Eine Pastille von NaCl zeigte analoges Verhalten. Eine dünne, auf Glimmer ausgebreitete NaCl-Schicht war nach 5-tägiger Bestrahlung fast schwarz, enthielt aber noch Cl. Am bräunlichgelben NaCl konnte sowohl Thermo- als Lyoluminescenz beobachtet werden. Auf einer im Kathodenrohr angeordneten Hg-Fläche bildete sich ein HgCl-Nd. Das belichtete Salz ergab deutlich alkal. Rk., jedoch nicht in verd., wss. Lsg., weil nach WIEDEMANN und SCHMIDT auf 1 ccm nur 0,002 mg umgewandelt worden sind. Vf. hat weiter natürliches blaugefärbtes und farbloses NaCl untersucht u. alkal. Rk. nicht festgestellt. Bei gasanalytischen Verss. wurde jedoch gefunden, daß das farblose Salz mit W. weniger H₂ entwickelte als das gefärbte. — Künstlich braun gefärbtes Salz erwies sich als lichtempfindlich (vgl. WÖHLER und KASARNOWSKI, Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 353; C. 1906. I. 13). Je intensiver das Licht u. je stärker die braune Färbung war, desto schneller erschienen die Farbänderungen. Die durch Licht verursachte Umwandlung ist nicht reversibel. Wurde durch Erwärmung auf 100° im Dunkeln die braune Farbe in Rosa umgewandelt, so ging diese wieder zurück. Im diffusen Lichte tritt beim Erwärmen die amethystviolette Färbung bald auf. In einer Platinschale nimmt der Krystall bei längerem, vorsichtigem Erwärmen die Farbe einer schwachen KMnO₄-Lsg. an, die beim Abkühlen beständig ist.

NaNO₃ aus NaCl u. HNO₃ zeigte bei Bestrahlung durch 10" eine sehr eigentümliche Bewegung, die gegen die Kathode gerichtet war und bald aufhörte. Die Krystalle verloren oberflächlich ihre Transparenz, waren hygroskopisch, reagierten alkal. und ließen salpetrige S. erkennen. Bei einem anderen Vers. ließ sich erst nach längerer, vorsichtiger Behandlung eine braune Nachfarbe erhalten. Durch weitere vorsichtige Behandlung färbten sich die bräunlichgelben Partien indigoblau, phosphorescierten gelblichgrün, zeigten Nachleuchten und wandelten die indigblaue Nachfarbe in Schwarz um. Die schwarzen Körnchen wurden von der Kathode angezogen.

Na₂SO₄ aus reinem NaCl + H₂SO₄ zeigte nach mehrfacher Bestrahlung hellblaue Phosphorescenz u. wurde später indigoblau. Die Nachfarbe der Kryställchen war rötlichviolett. Das Salz reagierte dann alkal. und löste sich in W. unter Gasentw. Beim Erhitzen verblaßte die Farbe. Geschmolzenes oder sehr stark erhitztes Na₂SO₄ zeigte erst nach mehrfacher Bestrahlung Phosphorescenz.

KCl aus KClO₄ zeigte sofort bei der Bestrahlung Phosphorescenz. Die Nachfarbe ist rotviolett. Die am meisten den Strahlen ausgesetzten Körner färbten sich vorübergehend weiß, dann von neuem rötlichviolett. Alkal. Rk. konnte sicher nachgewiesen werden.

KClO₄ zeigte in seinen Krystallen sofort blaßgrüne Phosphorescenz u. schwach gelbbraune Nachfarbe, war dann hygroskopisch, fast neutral, gab in W. Cl-Rk. mit verd. H₂SO₄ und KJ Stärkelsg., ebenso mit J₂Cd-Stärkelsg. deutliche Bläuung. Bei weiterer Strahlungswirkung trat Indigoblau und solche Phosphorescenz auf, dann wurden diese Teile schwarzblau.

Es geht aus den Ergebnissen hervor, daß alle untersuchten Verbb. chemisch verändert werden. Die Blaufärbung ist wahrscheinlich dem metallischen Na zuzuschreiben. (Monatshefte f. Chemie 28. 397–409. 11/5. [14/2.] Prag.) MEUSSER.

Arthur Richardson, *Die Reaktion zwischen Calciumcarbonat und Chlorwasser*. CaCO₃ wird durch k. Cl-Wasser nach der Gleichung von WILLIAMSON:



zers., bis 1 Tl. CaCO_3 in 30 Tln. W. gel. ist. Weiterhin entstehen CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ und $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ neben HClO , bis 40–50% CaCl_2 erreicht sind; über diesen Punkt hinaus ist CaCO_3 unl. in Cl-Wasser. Kocht man Cl-Wasser mit suspendiertem CaCO_3 , so entwickelt sich O unter B. von CaCl_2 u. $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$. (Proceedings Chem. Soc. 23. 118–19. 29/4. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

FRANZ.

N. Orlow, *Über die Verarbeitung der Monazitrückstände auf grünes Neodymchromat und auf reine Cersalze*. Nach Abscheidung des Cers aus einem rohen Gemenge von Ceriterden (Nebenprod. bei der Thoriumgewinnung) erhält man aus der Lsg. der übrigen Erden mit K_2CrO_4 gelbe oder bräunlichgelbe Ndd. von $\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3$, $\text{Pr}_2(\text{CrO}_4)_3$ u. $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$. Beim Erhitzen derselben auf beginnende Rotglut entstehen grüne oder gelblichgrüne Verb. (in SS. mit orangeroter Farbe l., in W. und Ölen unl. und ziemlich feuerbeständig. Reines (hierzu sind die Oxalate aus h. HNO_3 umzukrystallisieren) Neodymchromat ist moosgrün. Sollen in der Färberei (Öl- oder Porzellanfarben) Verwendung finden.

Vf. ändert sein Verf. zur Darst. reiner Cersalze (Chem.-Ztg. 1906. 733; C. 1906. II. 1037) dahin ab, daß er zur Lsg. des *Cerioxalats* Natriumacetat statt Ammoniumoxalat anwendet; bei dieser Modifikation ist es möglich, fast alles Ce rein abzuscheiden und die Methode technisch zu verwerten. (Chem.-Ztg. 31. 562–63. 1/6. Staraja Russa.)

GROSCHUFF.

L. Marino, *Eine rasche Methode, um direkt aus dem Cerdioxyd einige Cerosalze zu erhalten*. Hydrochinon entzieht dem Cerdioxyd ein Atom O, wobei es selbst der Hauptsache nach in Chinhydron, zum kleineren Teil in Chinon übergeht, und *Ceroxyd* entsteht. Zur Darst. von *Cerosulfat* $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nach diesem Verfahren werden gleiche Gewichtsmengen von CeO_2 und Hydrochinon mit mehr als der ber. Menge H_2SO_4 und destilliertem W. fast zum Kochen erhitzt und etwa 4–5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Kleine monokline Prismen, die im Aussehen den Angaben von KRAUS (Ztschr. f. Krystallogr. 34. 397; C. 1901. II. 15) entsprechen. Analog kann man aus 10 Teilen CeO_2 mit 7 Teilen Hydrochinon und konz. HCl das *Cerochlorid*, $2\text{CeCl}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, von LANGE (Journ. f. prakt. Ch. 82. 135) sowie von JOLIN (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 21. 533) beschrieben, gewinnen. — Diese Methode der Umwandlung von CeO_2 in z. B. Cerosulfat unter Anwendung von Hydrochinon bei Ggw. verd. H_2SO_4 wird man wohl zur Trennung des Cers von Thorium benutzen können, da das Thoriumdioxyd, wenn geglüht, in verdünnten SS. wl. ist. (Gaz. chim. ital. 37. I. 51–54. 12/2. 1907. [Aug. 1906.] Florenz. Chem. pharmazent. Inst. des Ist. di Studii superiori.)

ROTH-Cöthen.

B. Glassmann, *Zur Kenntnis der Chromate des Berylliums*. Um zu entscheiden, ob sich das Be in seinen Chromaten denen des Al, die wenig konstant sind, oder denen des Mg, die wohlcharakterisierte Stoffe sind, nähert, stellte Vf. das neutrale und das basische Be-Chromat dar. — *Neutrales Be-Chromat*, $\text{BeCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dargestellt durch Neutralisieren einer konz., wss. Chromsäurelsg. mittels BeCO_3 in der Wärme und Eindampfen. Rötlichgelbe, monokline Kristalle, die durch W. unter Abscheidung eines gelben, basischen Chromats völlig zers. werden. — *Basisches Be-Chromat*, $\text{BeCrO}_4 \cdot 6\text{Be}(\text{OH})_2$, entsteht aus dem neutralen durch Erhitzen mit W. nach der Gleichung:



oder durch Fällen einer BeSO_4 -Lsg. mit NH_4 -Chromat. Gelbes, in W. unl. Pulver, das auf Zusatz von überschüssiger Chromsäure wieder in Lsg. geht. — *Saure Be-Chromate* ließen sich nicht darstellen.

Das neutrale Chromat ist demnach dem $\text{MgCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ völlig analog, das basische Chromat ist entgegen den Angaben ATTERBERGS (Jahresber. 1873. 258; LADENBURG, Handw. d. Chem. 3. 20) stabil und von konstanter Zus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2602—4. 8/6. [13/5.] Odessa. Privatlab.) HAHN.

Albert Colson, *Über die Isomerie der Chromsulfate und über den versteckten Zustand* (état dissimulé). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 438—46. 5/5. — C. 1906. I. 217. 994; 1907. I. 936. 1021. 1022. 1485.) SACKUR.

R. Luther und Th. F. Rutter, *Zur Kenntnis der Oxydations-Reduktionsvorgänge. I. Reduktion der Chromsäure.* I. Einleitung. Bei zahlreichen Oxydationen mittels CrO_3 werden sog. „Aktivierungs-“ oder „Induktionserscheinungen“ (cf. LUTHER und SCHILOW, Ztschr. f. physik. Ch. 46. 777; C. 1904. I. 852) beobachtet. So hatten Vff. gleichzeitig mit MANCHOT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1352; C. 1906. I. 1645) gelegentlich einer Unters. der *katalytischen Eigenschaften der Vanadinsalze* gefunden, daß reduzierte Vanadinlsgg. CrO_3 zu aktivieren imstande sind. Diese Erscheinung untersuchten Vff. auch quantitativ.

II. Experimenteller Teil. Vff. maßen zunächst bei 25° die *Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff* durch Titration mit Thio-sulfat. Wie die Zahlen und Kurven des Originals zeigen, findet bei Ggw. von Vanadyl-, bezw. Vanadisalz anfangs (während der Oxydation des Vanadinsalzes) rasche Jodausscheidung statt, bei Ggw. von Vanadinsäure dagegen nicht wesentlich. Durch Messung der *Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Vanadinsäure und Jodwasserstoff* (Ggw. von Vanadisalz veranlaßt keine Induktion) bei 25° fanden Vff. die empirische Formel $dx/dt = k(I')(V^{III})(H^+)^{1/2}$, mit deren Hilfe sich berechnen läßt, daß bei der Reduktion des CrO_3 höchstens eine 1%ige Beschleunigung der Jodausscheidung durch Ggw. der Vanadinsäure stattfinden kann.

Aus besonderen Verss., bei denen zwecks vollständigerer „Ausnutzung“ des „Induktors“ (das Vanadinsalz) dieser zuletzt zugesetzt oder der „Aktor“ (CrO_3) zu einem Gemenge von „Acceptor“ (KJ) und Induktor hinzugefügt wurde, wurde der Betrag der „Induktion“ (Beschleunigung der Rk. durch das Vanadinsalz) berechnet, indem die Kurve des Reaktionsverlaufes nach Ablauf der Induktion rückwärts bis zum Zeitpunkt des Mischens extrapoliert wurde, ferner durch Division dieser Zahl mit der Konzentration des Induktors der „Induktionsfaktor“ (abgekürzt I. F.). Bei Ggw. von 4- und 3-wertigem V ist der I. F. konstant = 2 selbst bei großen Änderungen der Konzentrationen des Acceptors. Bei der Oxydation von 1 Äquivalent dieser V-Salze werden also 2 Äquivalente Jod durch induzierte Oxydation ausgeschieden. Bei Verwendung von Essigsäure und Ggw. von 3-wertigem V tritt dieselbe Induktion wie bei H_2SO_4 ein; dagegen ist die Induktion sehr klein in essigsaurer Lsg. mit einem Überschuß von Natriumacetat. Bei Anwendung von 2-wertigem V ist der I. F. stark von der relativen Konzentration des Acceptors abhängig, nähert sich indessen für große Überschüsse von KJ unzweifelhaft asymptotisch dem Werte 2.

Von MANCHOT (l. c.) ist der I. F. bei Verwendung von *Uranosulfat* als Induktor und KJ als Acceptor zu 0,5, bei dem Konzentrationsverhältnis 25 von Acceptor zu Induktor zu ca. 0,6 gefunden und angenommen worden, daß die größere Zahl durch das Hineinspielen der direkten Rk. zwischen CrO_3 und HJ zu erklären ist. Vff. finden bei dem Konzentrationsverhältnis 121 als I. F. sogar 0,74. — Noch nicht abgeschlossene Verss. mit *Chromosalzen* gaben einen I. F. von nur etwa 0,07. — Bei *schwefliger Säure* als Induktor findet keine induzierte Jodausscheidung statt, offenbar weil die Rk. zwischen Jod und SO_2 viel zu rasch ist; in verd. Lsgg. reagiert Jod mit SO_2 rascher als mit CrO_3 . — Verss. mit *Bromkalium* als Acceptor

(Indicator: Gelbfärbung von Tetrachlorkohlenstoff) gaben bei Ggw. von Vanado-, Vanadi-, Vanadyl-, Ferro-, Titanosalzen, sowie Natriumformiat Br_2 -Ausscheidung, bei Ggw. von Sulfiten, Chromo- und Uranosalzen dagegen nicht. Der I. F. für Vanadialze war etwa 0,5, für Vanadylsalze 0,7.

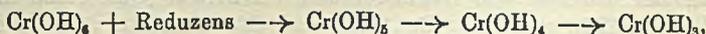
WEINLAND und FRIDRICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3784; C. 1906. I. 16) schreiben für die Darst. des *Pyridinsalzes der Chlorochromsäure*, $\text{Cr}^{\text{V}}\text{Cl}_4\text{OH}$, vor, die Lsg. von CrO_3 in rauchender HCl eine Zeitlang stehen zu lassen, ehe die Lsg. von Pyridinchlorid in rauchender HCl zugesetzt wird. Vf. finden, daß der Beginn der Ausscheidung des Pyridinsalzes in erster Linie von der seit dem Vermischen des CrO_3 und HCl verstrichenen Zeitdauer, weniger von der Zeit der Zugabe des Pyridinsalzes abhängt.

III. Theoretischer Teil. Nach der Systematik von LUTHER und SCHILOU (l. c.) kommen bei CrO_3 nur zwei Erklärungsmöglichkeiten in Frage: Die Induktionserscheinungen werden durch eine intermediäre Oxydationsstufe des Induktors [z. B. $\text{V}(\text{OH})_2$] oder durch eine des Aktors [z. B. $\text{Cr}(\text{OH})_6$] veranlaßt. Die intermediäre Oxydationsstufe (x) läßt sich aus der Gleichung I. F. = $\frac{x - \omega}{\omega - \alpha}$ im ersten,

I. F. = $\frac{x - \omega}{\alpha - x}$ im zweiten Fall berechnen (α = anfängliche, ω = schließliche

Oxydationsstufe des Induktors im ersten, des Aktors im zweiten Fall). Wenn Nebenrkk. stattfinden, ist der I. F. keine stöchiometrisch einfache Zahl. Besonders durch systematische Vergrößerung der relativen Acceptorkonzentration läßt sich ein maximaler I. F. ermitteln, der den Rechnungen zugrunde zu legen ist. Der erste Fall ist sehr wenig wahrscheinlich, da eine große Zahl intermediärer Superoxyde von ganz verschiedenem Oxydationsvermögen und zum Teil unwahrscheinlicher Zus. angenommen werden müßte. Für den zweiten Fall spricht, daß die Annahme der Zwischenstufen $\text{Cr}(\text{OH})_6$ und $\text{Cr}(\text{OH})_4$ ausreicht, daß sämtliche Induktoren, die bei HJ den I. F. 2 haben, auch bei HBr wirksam sind, daß Chromsalze eine wenn auch geringe Induktion hervorrufen, ferner die Existenz und die Eigenschaften des Superoxyds CrO_2 (MANCHOT und KRAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3512; C. 1906. II. 1709) und des WEINLAND-FRIDRICH'schen Pyridinsalzes.

Aus kinetischen Unterss. (DELURY, The Journ. of Physic. Chem. 7. 239; C. 1903. II. 181; SEUBERT und CARSTENS, Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 53; C. 1906. II. 1106) folgt, daß CrO_3 durch HJ jedenfalls nicht direkt zu $\text{Cr}(\text{OH})_6$, sondern zunächst zu $\text{Cr}(\text{OH})_6$ und $\text{Cr}(\text{OH})_4$ reduziert wird. Aus den Induktionsverss. besonders mit Vanadosalzen (Ableitung muß im Original nachgesehen werden), ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Chromsäure in der Lsg. in folgenden Stufen reduziert wird:



während die Vanadosalze primär zu Vanadialzen und dann zu Vanadinsäure oxydiert werden (ähnliches gilt für die Uranosalze). Die Zwischenstufen sind nicht etwa als Zustände, sondern als (wenn auch ephemere und labile) chemische Stoffe zu denken, da die Induktion nicht momentan abläuft, sondern sich Nachwrkkg. zeigen, die stark derart von der KJ-Konzentration abhängig sind, daß die Nachwrkg. um so kleiner ist, je größer der KJ-Gehalt.

Abgesehen von den Analogiebeziehungen des periodischen Systems, sprechen die stufenweise Reduktion der Chromsäure, die Existenz von Derivaten des 5-wertigen Cr, das Verhalten gegen SS ., resp. KMnO_4 für die Sechswertigkeit des Cr in der Chromsäure. Die Konstitutionsformel von MANCHOT läßt sich nicht mehr aufrecht erhalten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 1—30. 28/5. [22/3.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. der Univ.)

GROSCHUFF.

F. Haber und W. Maitland, *Notiz über die Potentiale des Eisens und die Passivität des Metalls*. FAUST hat für Eisen, das aus alkalischer Lsg. auf Pt niedergeschlagen war, gegen die Dezinormalelektrode ein Potential von etwa $-1,13$ Volt angegeben (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 161; C. 1907. I. 1767). Dieser Wert ist etwa $0,5$ Volt unedler als das Luftpotential von massivem Fe in Alkali. Zur Erklärung kann nur angenommen werden, daß im letzteren Falle das Fe mit einer Oxydschicht bedeckt ist. Dementsprechend gelang es, das Luftpotential durch Kochen des Metalles mit konzentriertem Alkali (11-n. NaOH) auf $-1,3$ Volt herabzudrücken. Derselbe Potentialsturz tritt bei der entsprechenden Behandlung von Metall ein, das vorher durch anodische Polarisierung passiviert worden war. Gleichzeitig konnte nach dem Kochen Eisenoxyd in der Lsg. nachgewiesen werden. Verdünnere Laugen, die ein geringeres Lösungsvermögen für Eisenoxyd haben, bringen das unedle Potential nur dann hervor, wenn das Metall durch Abschmirgeln oder kathodische Polarisierung von der Oxydschicht befreit ist. Das schwammige Eisen ist leichter aktiv zu erhalten als das passive, weil seine Oberfläche größer ist und daher nicht schon durch geringe Oxydmengen verdeckt werden kann. Die Passivität des Eisens in alkal. Lösung läßt sich also am besten durch die Oxydtheorie im Sinne von HABER u. GOLDSCHMIDT erklären (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 64; C. 1906. I. 641). (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 309—10. 7/6. [10/5.] Lab. für Elektrochemie u. phys. Chemie. Techn. Hochschule Karlsruhe.) SACKUR.

H. Buisson und Ch. Fabry, *Messungen der Wellenlängen im Eisenspektrum zur Festlegung eines Systems spektroskopischer Normalen*. Vff. vollenden ihre Messungen (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 165; C. 1906. II. 665) durch Bestimmung der Wellenlängen des Eisenbogenspektrums im Ultraviolett. Die Methode ist die früher benutzte. Die Messungen werden nunmehr auf die rote Cd-Linie (6438, 4696) als Normalwellenlänge bezogen und zusammen mit den korrigierten früheren Resultaten in einer Tabelle zusammengestellt, die im Original nachgesehen werden muß. Diese Tabelle der Wellenlängen des Eisenbogenspektrums, das leicht zu reproduzieren ist, liefert eine Basis, auf welche alle genauen spektroskopischen Bestst. bezogen werden sollten, da die ROWLANDSchen Messungen unzuverlässig sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1155—57. 27/5*) BRILL.

I. Bellucci und C. Cecchetti, *Über die Salze von Roussin*. II. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 37. I. 162—70. — C. 1906. II. 1808.) ROTH-Cöthen.

I. Bellucci und F. Carnevali, *Über die Roussinschen Salze*. Vff. haben in Fortsetzung der Unterss. von BELLUCCI und VENDITORI (Gaz. chim. ital. 35. II. 518; C. 1906. I. 218), sowie von BELLUCCI und CECCHETTI (s. vorsteh. Ref.) noch die folgenden Nitrosulfüre dargestellt: a) von *Pyridin*, $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_2\text{H}]\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. B. aus einer auf 70° erhitzten konz. Lsg. von Natriumnitrosulfür mit überschüssiger mit HCl angesäuertes Pyridinlsg. Glänzender, schwarzer, feinkristallinischer Nd., wl. in W., l. in A., Ä. und Aceton, fast unl. in Bzl. b) Von *Anilin*, $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_2\text{H}]\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. B. wie das Pyridinsalz. Nd., swl. in k., etwas löslicher in w. W., swl. in Chlf. und Bzl., ll. in A., Ä. und Aceton, l. in Nitrobenzol und Anilin. c) Von *Tetramethylammonium*, $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_2\text{H}]\text{N}(\text{CH}_3)_4$. B. aus einer auf etwa 70° erhitzten konz. Lsg. von Natriumnitrosulfür durch eine ebenso hoch erhitzte Lsg. von Tetramethylammoniumchlorhydrat. Triklone (ZAMBONINI) Krystalle (aus Aceton), unl. in k., swl. in w. W., l. in A., sl. in Aceton, unl. in Ä., Bzl. und Chlf. D^{19} . 2,056. $a : b : c = 0,8648 : 1 : 1,3125$. $\alpha = 87^\circ 29' 34''$, $\beta = 106^\circ 7' 10''$, $\gamma = 93^\circ 44' 10''$. Beobachtete Formen: $b \{010\}$, $a \{100\}$, $c \{001\}$, $m \{110\}$, $\mu \{1\bar{1}0\}$, $o \{122\}$, $q \{102\}$, $v \{1\bar{2}2\}$, $s \{1\bar{2}2\}$, $x \{012\}$. d) Von *Tetraäthylammonium*, $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_2\text{H}]\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. B. wie

das Tetramethylsalz. Triklone (ZAMBONINI) Krystalle (aus Aceton), unl. in k., swl. in w. W., wl. in A., sll. in Aceton, unl. in k. Bzl., in Ä. und Chlf. D^{10} . 1,883. $a : b : c = 1,0221 : 1 : 1,0247$. $\alpha = 85^\circ 8' 19''$, $\beta = 97^\circ 8' 2''$, $\gamma = 99^\circ 17' 41''$. Beobachtete Formen: $b \{010\}$, $a \{100\}$, $m \{110\}$, $\mu \{1\bar{1}0\}$, $o \{122\}$, $q \{102\}$, $w \{1\bar{2}2\}$, $r \{302\}$, $t \{102\}$, $v \{1\bar{4}2\}$. e) Von *o-Phenylendiamin*, $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{H}]_2\text{C}_8\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. B. aus dem entsprechenden Na-Salz durch das Chlorhydrat der Base im Überschuß. Krystalle, swl. in k., leichter l. in w. W., l. in A., Ä. und Aceton, fast unl. in Bzl. und Chlf. f) Von *Luteokobalt*, $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]_2\text{Co}(\text{NH}_3)_8$. B. aus einer konz. Lsg. des Na-Salzes durch die Lsg. des Luteokobaltchlorids im Überschuß. Schwarzbraune Krystalle (aus A. oder Aceton), wl. in k. W., l. in A., Ä. und Aceton, fast unl. in Bzl. und Chlf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 654—62. 21/4. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

I. Bellucci und S. Rubegni, *Über die saure Funktion des Nickeldioxyds*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 250—60. — C. 1907. I. 793.) ROTH-Cöthen.

A. Thiel u. A. Windelschmidt, *Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse von Nickelsalzen*. Die Vff. haben bereits früher mitgeteilt, daß sie bei der Elektrolyse von Ni aus Ammoniak- und Oxalatlg. periodische Schwankungen der Badspannung beobachtet haben (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 737; C. 1906. II. 1474). Zur näheren Unters. dieser Erscheinung diente ein Hitzdrahtgalvanometer, das zur Zelle parallel geschaltet wurde, und dessen Schwankungen in der üblichen Weise auf einer rotierenden Trommel aufgezeichnet wurden. Die Schwankungen sind in Oxalatlösung besser reproduzierbar als in der ammoniakalischen, in der ihr Auftreten an Zufälligkeiten gebunden zu sein scheint. Die Amplitude nimmt in Oxalatlg. mit wachsender Stromstärke ab; sie beträgt z. B. bei 0,5 Amp. 0,25, bei 3,7 Amp. nur 0,15 Volt. Die Schwankungen hören auf, sowie die letzte Menge des Metalls vollständig ausgefällt ist. Ihr Sitz ist, wie durch den Augenschein u. vor allem durch Potentialmessungen festgestellt werden konnte, lediglich die Anode des Bades, offenbar infolge der periodischen B. und Auflösung von *Nickelsuperoxydhydrat*. Ob es sich um eine wirkliche Potentialänderung der Anode oder um einen Spannungsabfall infolge der B. eines schlecht leitenden Überzugs handelt, soll noch untersucht werden. In der ammoniakalischen Lsg. werden wahrscheinlich die neben dem Komplex nur in geringer Anzahl vorhandenen zweiwertigen Ni-Ionen anodisch oxydiert und das ausfallende Superoxydhydrat zersetzt sich mit dem freien NH_3 unter Entw. von Stickstoff. In der Oxalatlg. ist der Mechanismus nicht so einfach zu deuten, da das anodische Verhalten von Oxalat nicht bekannt ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 317—25. 14/6. [20/4.] Münster. Chem. Inst. der Universität.) SACKUR.

H. Pélabon, *Über das Bleiselenid*. Blei verbindet sich direkt mit Se, und die resultierende Verb. vermag mit einem Überschuß an Metall oder Metalloid homogene Gemische zu bilden, deren Schmelzbarkeit Vf. untersucht hat. Ein geringer Zusatz von Se zum Pb erhöht den Punkt der beginnenden Erstarrung (im folgenden mit E. bezeichnet) beträchtlich. Während reines Pb bei 325° erstarrt, zeigt ein Gemisch von Pb mit 2% Se den E. 745° , ein solches mit 4,5% Se den E. 830° ; der End-E. dieser Gemische liegt stets bei 325° . Mit zunehmendem Se-Gehalt steigt auch der E. der Gemische regelmäßig an, und zwar bis zu einem Maximum von 1065° , welches dem F. des Bleiselenids, PbSe , mit 27,62% Se entspricht. — Diejenigen Gemische, welche auf 1 At. Pb mehr als 1 At. Se enthalten, verlieren beim Erhitzen leicht Se. Die EE. der Gemische fallen jetzt rasch mit steigendem Se-Gehalt, bis die Temperatur 673° , der Se-Gehalt 45% erreicht hat. Von diesem Punkte ab

bleibt der E. für alle Gemische mit einem Se-Gehalt über 45% konstant. Der End-E. beträgt bei allen Gemischen mit einem Se-Gehalt zwischen 27 und 45% annähernd 673°. — Steigt der Se-Gehalt über 45%, so trennt sich die Fl. in 2 Schichten, von denen die schwerere bei 673° zu erstarren beginnt, die leichtere aus reinem Se besteht. — Die Fl. mit dem konstanten E. 673° ist nicht eine Verb. $PbSe_2$, sondern eine gesättigte Lsg. von Se in $PbSe$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1159—61. [27/5.*])
DÜSTERBEHN.

Nicola Castoro, *Über die Bereitung des festen ammoniakalischen Silbernitrats*. Vf. gewinnt dieses bereits bekannte Salz in folgender Weise: Zu einer Lsg. von 5 g reinstem $AgNO_3$ in 4—5 ccm destilliertem W. fügt man allmählich konz. NH_3 , bis sich das entstehende Ag_2O nicht völlig löst, was man an der nicht völlig klaren, etwas opaleszierenden und schwach dunkel gefärbten Lsg. erkennt. Man filtriert und fügt zum Filtrat 120 ccm absol. A., worauf sich weiße, nadelförmige Krystalle abscheiden, die, abfiltriert, an der Luft sich stark reduzieren unter Abscheidung von braunem, met. Ag, aber in der alkoh. Lsg. sich einige Tage unverändert halten. Bei Anwendung von Ä. statt A. erhält man an Stelle der Krystalle nur einen amorphen Nd. des Salzes. Das Salz, dem nach HANTZSCH (Ztschr. f. anorg. Ch. 19. 104; C. 99. I. 247) die Zus. $Ag(NH_3)_2NO_3$ zukommt, dissoziiert leicht in wss. Lsg., fällt mit Cl-Ionen und gibt mit NESSLERSchem Reagens die Ammoniakrk. Weitere Unterss. über dieses Salz und ähnliche Verb. des $AgNO_3$ mit Asparagin und anderen Aminoverbb. sollen folgen. (Gaz. chim. ital. 37. I. 310—12. 30/3. [10/1.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polyt.) ROTH-Cöthen.

Masumi Chikashigé, *Über Kupfertellur*. Zur Ausführung der thermischen Analyse nach TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 303; 45. 24; 47. 289; C. 1903. II. 1355; 1905. I. 1634; 1906. I. 79) wurde Te und Cu (ca. 20 g) unter CO_2 entweder in Jenaer Glasröhren und Sandbad (bis 45% Cu) oder in Porzellanröhren u. elektrischem Kohlerohfen (von 47% Cu ab) zusammenschmolzen. Ein Teil des Te wurde aus Rückständen hergestellt, indem das Cu-haltige Te mit HNO_3 oxydiert, in HCl gel., mit SO_2 gefällt, der Nd. in h. konz. KOH gel. und nach Zusatz von etwas NH_3 durch einen Luftstrom gefällt und abermals mit HNO_3 , HCl u. SO_2 behandelt wurde; der F. (438°) war derselbe wie bei dem käuflichen Te.

Wie aus dem Diagramm des Originals hervorgeht und die mkr. Unters. bestätigte, bilden Cu u. Te zwei Verb. Cu_4T_3 (violette Säulen) und Cu_2Te (grau u. spröde). Die letztere bildet sich bei 855°, indem entweder die Schmelze mit 49,92% als Cu_2Te krystallisiert, oder (dies konnte nicht sicher entschieden werden) indem eine kleine Menge Cu mit einer Schmelze, welche nur wenig mehr Te als die Verb. enthält, bei 855° unter B. dieser Verb. reagiert. Die Schmelze von Cu_2Te ist mit flüssigem Cu nur sehr beschränkt mischbar; bei 1030° zerfällt die Cu-reichere Schmelze mit nicht mehr als 4% Te in Cu-Krystalle und die Schmelze von Cu_2Te mit 1—2% Cu. Cu_4T_3 bildet mit Te Mischkrystalle, deren Zus. von 49,9—45% Cu variiert. Bei 623° reagiert der Mischkrystall mit 45% Cu mit der Schmelze unter B. der Verb. Cu_4Te_3 , welche sich bei 365° in eine andere Krystallform umwandelt; bei 344° u. 17,3% Cu krystallisiert letztere eutektisch mit Te. Cu_4T_3 u. ihre Mischkrystalle besitzen zwei Umwandlungspunkte; der erste bei 387° wird durch Änderung der Konzentration in der Temperatur nicht merklich beeinflusst, zeigt aber trotzdem in der Zeitdauer der Haltepunkte ein scharfes Maximum bei 45% Cu, der zweite bei 351° wird durch 5% Te bis 334° erniedrigt und zeigt in der Zeitdauer das gleiche Maximum.

Mkr. läßt sich noch ein Gehalt von 0,01% Te nachweisen. Die Entfernung

des Te gelingt weder durch Umschmelzen, noch durch Schmelzen mit Cu_2O . (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 50–57. 28/5. [16/3.] Göttingen. Institut f. anorg. Chem. der Univ.)
GROSCHUFF.

Em. Vigouroux, *Über die Grenze der Silicierung des Kupfers*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 525–29. 20/5. — C. 1907. II. 24.)
DÜSTERBEHN.

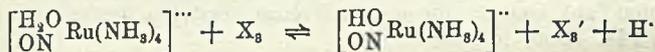
Em. Vigouroux, *Einwirkung des Siliciumtetrachlorids auf Silber und Kupfer*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 83; C. 1907. I. 935.) Beim wiederholten Erhitzen von ziemlich fein pulverisiertem Ag im Siliciumtetrachloriddampf im Mermetofen verwandelte sich das im Verlaufe der Operation geschmolzene Metall oberflächlich in AgCl , ohne aber eine Siliciumverb. zu bilden. Das Siliciumtetrachlorid wurde zum Teil zu Siliciumssequichlorid reduziert. — Wurde Cu bei ca. 1200° wiederholt mit Siliciumtetrachlorid behandelt, so trat schließlich Gewichtskonstanz ein. Das so gewonnene siliciumhaltige Kupfer hatte seine Geschmeidigkeit und Farbe behalten und wurde durch HNO_3 sehr leicht, durch die anderen Säuren und die Alkalilaugen sehr schwer oder garnicht angegriffen. Sein Gehalt an gebundenem Si betrug 2,33–2,48%. — Die Grenze der Silicierung des Cu durch überschüssiges Siliciumtetrachlorid scheint sich einem Si-Gehalt von 2,7% = Cu_{18}Si zu nähern, eine Zahl, welche eine untere Grenze vorstellen dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1214–16. [3/6.*])
DÜSTERBEHN.

Prafulla Chandra Rây, *Kupfernitrit*. Eine verd. Lsg. von *Kupfernitrit* absorbiert langsam O aus der Luft und geht hierbei in Nitrat über. Läßt man aber eine konz. Lsg. über H_2SO_4 eindunsten, so zers. sich $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ teilweise im Sinne der Gleichung: $3\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{CuO} + 4\text{NO}$. (Proceedings Chem. Soc. 23. 117. 29/4. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)
FRANZ.

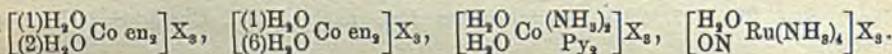
Gustave Gain, *Über einige Doppelsulfite der Hypovanadinsäure*. Zur Darst. der Doppelsalze mischt man die blaue Lsg., welche durch Behandlung von Ammoniummetavanadat mit einer gesättigten SO_2 -Lsg. entsteht (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 823; C. 1907. I. 398), mit einer Lsg. des Alkalidisulfits und verdampft die Fl. langsam über freiem Feuer oder im Vakuum. Durch Eindampfen über freiem Feuer wurden erhalten: $3(\text{SO}_2\text{V}_2\text{O}_4)(\text{SO}_2\text{K}_2\text{O}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, blaue Krystalle, $3(\text{SO}_2\text{V}_2\text{O}_4) \cdot \text{SO}_2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, schwarze Krystalle, $3(\text{SO}_2\text{V}_2\text{O}_4)(\text{SO}_2\text{Ti}_2\text{O}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, grünblaue, braunrot reflektierende Krystalle, $5(\text{SO}_2\text{V}_2\text{O}_4)(\text{SO}_2\text{Na}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, schwarze Krystalle, durch Eindunsten im Vakuum dagegen: $(\text{SO}_2\text{V}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{SO}_2\text{Rb}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hellgraues Krystallpulver, $(\text{SO}_2\text{V}_2\text{O}_4) \cdot 3(\text{SO}_2\text{Cs}_2\text{O}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, graue Krystalle, $(\text{SO}_2\text{V}_2\text{O}_4) \cdot 5(\text{SO}_2\text{Li}_2\text{O}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, hellblaues Krystallpulver. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1157–59. [27/5.*])
DÜSTERBEHN.

A. Werner, *Zur Kenntnis der Rutheniumammoniakverbindungen. Beitrag III zur Theorie der Hydrolyse*. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 468; C. 1907. I. 792.) JOLY hat gezeigt, daß das Ammoniumrutheniumchlorid folgendermaßen zusammengesetzt ist: $[\text{Ru}^{\text{NO}}_{\text{Cl}_5}](\text{NH}_4)_2$, also nitrosopentachlororuthensaures Ammoniak ist. Diese Verb. verliert bei Einw. von NH_3 nicht die Nitrosogruppe, sondern die entstehende Verb. hat folgende Zus. $\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 107. 994 u. 108. 1300). Durch die vorliegende Unters. hat sich diese Auffassung JOLYS auch für die anderen von diesem Autor dargestellten entsprechenden Salze bestätigt. Diese sind schwefelgelb u. reagieren in W. vollkommen neutral. In den Lsgg. der Halogensalze ist sämtliches Halogen durch AgNO_3 sofort

fällbar. Die Salze entsprechen folgender Konstitutionsformel $\left[\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_3$, und sind den in großer Zahl bekannten Platinammoniakten der Formel $[(\text{X}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)] \text{X}_2$, deshalb an die Seite zu stellen. Die aus den Salzen durch Ag_2O in Freiheit gesetzte Base reagiert sehr stark alkalisch. Aus der neutralen Rk. gegen Lackmus ergibt sich, daß die an Ru gekettete Hydroxylgruppe zur Bindung von H⁺ noch weniger befähigt ist, als die Hydroxylgruppen in den bis jetzt beschriebenen Hydroxometallammoniakverbb. (vgl. l. c.). Vf. hat aber gefunden, daß die Salze in mineral-saurer Lsg. leichter als in W. l. sind u. daraus beim Eindunsten oder durch Überschuß von Säure als Nitrosoaquotetramminruthensalze gefällt werden können. Die Salze haben blaßchamoisfarbige Krystalle, die schon äußerlich von den schwefelgelben Salzen der Hydroxonitrosotetramminruthensalzen leicht zu unterscheiden sind. Aus h. Lösung erhält man intensiv rotgelbe Krystalle, die beim Verreiben ebenfalls ein blaßchamoisfarbiges Pulver geben. Die Aquosalze werden durch W. und A. sehr leicht hydrolysiert, unter B. der weniger l. Hydroxonitrososalze, durch Aceton bleiben sie unzersetzt. Aus den sauer reagierenden wss. Lsgg. erhält man durch Fällung mit Metallsalzen immer nur die neutral reagierenden Hydroxosalze. Es liegt der Gleichgewichtszustand der Rk.:



im Sinne der B. von Hydroxosalzen noch mehr als bei den Diaquodipyridindiammin-kobaltisalzen. Diese sind stärker hydrolysiert als jene. In folgender Reihe nimmt die Fähigkeit der an Metall gebundenen Hydroxogruppen, sich mit Wasserstoffionen zu verbinden, stetig ab:



Die Nitrosoaquotetramminruthensalze können wie alle Aquometallammoniak-salze unter Austritt von Wasser in Verbb. übergehen, in denen ein Säurerest seine ionogene Funktion verloren hat.

Experimenteller Teil. Mitbearbeitet von A. Schaarschmidt. Darst. des Ausgangsmaterials. RuCl_3 führt man durch konz. HNO_3 in Nitrosoruthenenitrat, $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 + x\text{H}_2\text{O}$, dann durch KCl in Kaliumpentachloronitrosorutheneat, resp. Kaliumchloronitrosorutheneat über. Jenes wird in Ammoniaklsg. gel. und durch KBr in $[\text{OH} \cdot \text{ONRu}(\text{NH}_3)_4] \text{Br}_2$ übergeführt.

1. *Hydroxonitrosotetramminruthenesalze*, $[\text{HO} \cdot \text{NO} \cdot \text{Ru}(\text{NH}_3)_4] \text{X}_3$. *Bromid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_3$. Darst. durch Umkrystallisieren in 10%ig. Essigsäure aus dem vorigen; schwefelgelbe, blätterige, in W. wl. Krystalle. — *Jodid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{J}_3$. B. aus dem vorigen durch KJ , citronengelbes Krystallpulver leichter in W. l. als voriges. — *Nitrat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] (\text{NO}_3)_3$, gelbes Krystallpulver aus dem Aquonitrat durch A. — *Chlorid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Cl}_2$. B. aus Aquochlorid durch Behandlung mit A. citronengelbes Krystallpulver.

2. *Aquonitrosotetramminruthenesalze*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_3$. *Bromid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$. B. durch Einw. von konz. HBr auf eine wss. Lsg. des Hydroxosalzes blättrige, goldgelbe Krystalle. — *Nitrat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] (\text{NO}_3)_3$. Durch Eintropfen konz. HNO_3 in eine Lsg. des Hydroxobromids blättrig-kristallinischer, goldgelber

Nd. — *Chlorid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$. B. aus dem Hydroxobromid mit abgekühlter, konz. HCl u. so viel W., daß Lsg. eintritt, und Zusatz der anderthalbfachen Menge HCl, goldgelbe Krystallfitter. Durch Eindampfen der Mutterlauge entstanden lange Prismen kaliumbichromatähnlicher Farbe der gleichen Zus. Die wss. Lsg. reagiert sauer. — *Sulfat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] (\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Darst. aus Hydroxobromid und konz. H_2SO_4 unter Kühlung. Nach erfolgter Lsg. setzt man das doppelte Vol. W. und dann das doppelte Vol. A. hinzu. Der krystallinische Nd. wird in möglichst wenig W. aufgenommen. Aus der Lsg. scheiden sich rötlichgelbe Krystallnadeln, bei schnellem Abkühlen gelbweiße Nadelchen aus.

3. *Chloronitrosotetramminruthenesalze*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_2$. *Chlorid*, $\left[\text{ClONRu}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Cl}_2$. Man löst Hydroxobromid in h. W., fügt etwa das gleiche Volumen konz. HCl hinzu und dampft auf dem Wasserbade ein. Nach einiger Zeit scheidet sich ein blaßfleischfarbiges, in W. wl. Krystallpulver aus. Alle anderen Darst. vgl. Original. — Durch H_2PtCl_4 erhält man das swl. *Chloroplateat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{PtCl}_4$. — *Jodid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{J}_2$. Darst. aus der Lsg. des Chlorids in möglichst wenig warmem W. und Zusatz von KJ gelber, in W. wl., blättriger Nd. — *Nitrat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] (\text{NO}_3)_2$. Darst. aus dem Chlorid und konz. HNO_3 rötlichgelber Nd.

4. *Bromonitrosotetramminruthenesalze*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_2$. *Bromid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Br}_2$. Durch Erhitzen von Aquobromid mit einem Überschuß von HBr fleischfarbiges, in W. unl. Krystallpulver. Durch Umkrystallisieren aus wenig W. kleine, orangefarbene Krystalle, die in W. wl. sind. — *Jodid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{J}_2$, wl. orangefarbenes Krystallpulver. — *Nitrat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] (\text{NO}_3)_2$. Darst. aus dem Bromid u. konz. HNO_3 kleine, bräunlichrote Krystalle. — *Sulfat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{SO}_4$. Darst. durch Umsatz des Bromids mit Ag_2SO_4 bräunlichgelbes, in W. l. Krystallpulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2614—28. 8/6. [16/5.])
MEUSSER.

Maurice Drapier, *Untersuchung der Metallegierungen*. Vf. bespricht ganz allgemein, wie die physikalischen Untersuchungsmethoden bei den Metallegierungen den chemischen zu Hilfe kommen können, so die mkr. Unters. unter gleichzeitiger Einw. chemischer Mittel, die Best. der elektrischen Leitfähigkeit, der elektromotorischen Kraft, der Schmelzkurven, der Erstarrungskurven, des Magnetismus, die Unters. der Erscheinungen bei Zug und Schlag und die Best. der Härte und beweist dies aus der Literatur am Beispiel des Stahls. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 179—98. Mai. [7/2.])
LEIMBACH.

W. Guertler, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen*. (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 397; C. 1907. I. 326.) II. Der Zusammenhang zwischen der Konstitution und dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit. Zur Vervollständigung der früheren Betrachtungen wird auch der Einfluß der Temperatur auf den Verlauf der Leitfähigkeitskurven besprochen. Das vorhandene experimentelle Material, obwohl weit dürftiger als über die Leitfähigkeit selbst, reicht zur Aufstellung erster allgemeiner Beziehungen durchaus hin. Manche inhomogen zusammengesetzte Legierungen schließen sich (in Übereinstimmung mit der Theorie

der Stromverteilung) der Linearität des elektrischen Widerstandes, manche der der Leitfähigkeit besser an. Für reine Metalle gilt angenähert, daß der spezifische Widerstand derselben beim absoluten Nullpunkt verschwindet und proportional der absoluten Temperatur wächst. Nach den Gleichungen:

$$\frac{W_{100} - W_0}{W_0} = \alpha \cdot 100 + \beta \cdot 100^2 = \frac{P_s}{100} \quad \text{und} \quad P_a = \frac{100 P_s}{100 + P_s}$$

(W_{100} Widerstand bei 100° , W_0 bei 0° , α u. β Konstanten) läßt sich die %ige Zunahme des Widerstandes (P_s) zu 36,63, die %ige Abnahme der Leitfähigkeit (P_a) durch Erhöhung der Temperatur von 0 auf 100° zu 26,80965 berechnen, doch sind die an den reinen Metallen beobachteten Werte stets größer (P_a zwischen 27 und 31, P_s zwischen 37 u. 45). Aus den Angaben in der Literatur (Cd-Zn, Cd-Sn, Cd-Pb, Zn-Sn, Sn-Pb) ergibt sich: Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes mischkrySTALLfreier Legierungen ist dem der reinen Metalle gleich. Ist der Temperaturkoeffizient gleich 27 oder größer, enthält die Legierung (magnetische ausgenommen) keine Mischkristalle. Der Widerstand aller dieser Legierungen muß beim absoluten Nullpunkt verschwinden. Räumlich lassen sich die Beziehungen zwischen Widerstand, Konzentration, absol. Temperatur durch eine flache Schraubenfläche darstellen.

Wegen des Fehlens an zusammenhängenden Unterss. vollständiger Reihen läßt sich nur bei wenigen Legierungen mit Mischkristallen (Ag-Au, Ag-Cu, Ag-Pt, Ag-Pd, Sn-Bi, Cu-Ni, Cu-Co, Cu-Mn) der Verlauf der Kurven mit einiger Genauigkeit feststellen, doch gestattet das Gesetz von MATTHIESSEN, wonach allgemein in jeder binären Legierung die nach der Mischungsregel berechnete Leitfähigkeit sich zu der beobachteten verhält wie der nach der Mischungsregel berechnete Temperaturkoeffizient (letzterer hat bei fast allen Metallen den Wert 29 ± 2) zu dem beobachteten, auch vereinzelte Angaben heranzuziehen. Die von MATTHIESSEN angegebenen Ausnahmen sind nur scheinbar, da die betreffenden Legierungen Verbb. enthalten u. den Berechnungen dann die Werte für die Verbb. zugrunde zu legen sind. Es ergab sich: Die Erniedrigung des Temperaturkoeffizienten ist der der Leitfähigkeit gleich. Die Kurven des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit binärer Legierungen, die eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden, fallen von den Werten der reinen Komponenten zuerst sehr steil ab und haben gegen die Mitte zu ein sehr flaches Minimum. Bei begrenzter Mischbarkeit im kristallisierten Zustand entsprechen den Sättigungskonzentrationen zwei Knicke in der Kurve des Temperaturkoeffizienten, zwischen denen die Kurve geradlinig wie bei Gemengen reiner Kristalle verläuft. Die absol. beobachtete Zunahme des Widerstandes mit der Temperatur ist der berechenbaren gleich. Zu dem nach der Mischungsregel berechenbaren Widerstand tritt ein von der Temperatur unabhängiger, der auch beim absoluten Nullpunkt bestehen bleibt, additiv hinzu. In räumlicher Darst. überlagert dieser den berechenbaren in Form eines Tonnengewölbes. Auf irgend eine Weise ruft also der Umstand, daß in einem solchen Mischkristall zwei verschiedene Mol- (oder Atom-)arten vorhanden sind, einen elektrischen Widerstand hervor. Bei begrenzter Mischbarkeit erscheint im Raumiagramm das Tonnengewölbe durch ein flaches Dach, dessen Erhebung über der unteren Schraubenfläche konstant bleibt, abgeplattet. Da alle reinen Metalle einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzen, sollte auch bei Legierungen kein negativer Temperaturkoeffizient auftreten. Jedoch haben Cu-Ni- und Cu-Mn-Legierungen (sowie Manganin) bei höheren Temperaturen negative Koeffizienten.

Ebenso wie den Mischkristallen ein spez. Mischkristallwiderstand zukommt, so haben auch die Metallverbb. einen spez. „Verbindungswiderstand“, der den Kompo-

nenten an sich nicht eigen ist, sondern in der Verb. dadurch hervorgerufen wird, daß verschiedene Atome im Mol. vorhanden sind.

Ausnahmslos entspricht die Gestalt der Kurven des Temperaturkoeffizienten genau der Gestalt der Kurven der elektrischen Leitfähigkeit. Um Aufschlüsse über die Konstitution einer Legierungsreihe zu erhalten, genügt es, mit beliebig gestalteten Proben (auch pulverförmigen) Widerstandsmessungen in willkürlichem Maße bei 0 u. 100° zu machen u. nach der Gleichung: $P = \frac{W_{100} - W_0}{W_{100}}$ eine Kurve zu berechnen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 58—88. 28/5. [24/3.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Henry B. Ellis, *Reaktion zwischen Titanetetrachlorid und Äther*. Läßt man alkohol- und wasserfreien Äther unter Eiskühlung zu Titanetetrachlorid tropfen, so entsteht eine gelbe, krystallinische M., welche wahrscheinlich die Additionsverb. der reagierenden Stoffe ist und der Zinntetrachloridverb. entspricht. Siliciumtetrachlorid verbindet sich nicht mit Äther. Die Substanz wird bei ca. 30° flüssig und erstarrt beim Abkühlen fast völlig wieder. Bei der fraktionierten Dest. geht zuerst etwas Äther, HCl und eine geringe Menge einer gelben, krystallisierende M. über; bis 60° destilliert eine große Menge eines krystallisierenden Öles; weitere Destillate werden bei 160° u. 170—196° erhalten, welches orange Krystalle, F. ca. 70°, bildet. Der braune Rückstand enthält 34,4% Ti und 18% Cl. (Chem. News 95. 241. 24/5. London. Polytechn. Chem. Lab.) FRANZ.

J. Hamonet, *Neue Methode zur Synthese der diprimären, eine ungerade Zahl von Kohlenstoffatomen enthaltenden Verbindungen: Dimethoxyheptan-1,7*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{OCH}_3$. Handelt es sich um die Synthese von diprimären Verb., welche eine ungerade Anzahl von C-Atomen enthalten, so kann man das ältere, auf der Rk. $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{MgX} + \text{XCH}_2\text{OR}' = \text{MgX}_2 + \text{RO}(\text{CH}_2)_{n+1}\text{OR}'$ beruhende Verf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 975; C. 1904. I. 1400) wie folgt abkürzen. Läßt man an Stelle des Halogenmethyläthers einen Ameisensäureester auf das Mg-Derivat $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{MgX}$ einwirken, so erhält man bei der Zers. des Reaktionsprod. durch W. einen s. Glycerindiäther, $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{CHOH}(\text{CH}_2)_n\text{OR}$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1244; C. 1906. I. 332). Dieser Glycerindiäther geht bei der Einw. von PCl_5 in den chlorierten Diäther, $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{CHCl}(\text{CH}_2)_n\text{OR}$, und dieser durch Ersatz des Cl durch H in den diprimären Diäther, $\text{RO}(\text{CH}_2)_{n+1}\text{OR}$, über, welcher $(2n + 1)$ C-Atome enthält, wenn der Halogenpolymethylenäther n C-Atome enthalten hat. Diese Synthese ist bei dem Heptantriol-1,4,7-dimethylin und Dimethoxychlorheptan, $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CHCl} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{OCH}_3$ (l. c.), ausgeführt worden.

Die Substitution des Cl in Dimethoxychlorheptan durch H wurde, da ein Mg-Derivat dieser Verb. nicht erhalten werden konnte, dadurch erreicht, daß man auf die mit HCl-Gas versetzte äth. Lsg. Natriumdraht einwirken ließ. Das *Dimethoxyheptan-1,7* bildet eine sehr bewegliche Fl. von ziemlich angenehmem Fruchtgeruch, Kp. 189—190°, D^{18} 0,860. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1217—19. [3/6.*]) DÜSTERBERN.

Lespleau, *Über die Methyläther der Allyl- und Propargylcarbinole*. Mit Hilfe des Allylmagnesiumbromids gelingt es, die Methyläther des Allylcarbinols, Brom-1- und Brom-2-butenols-4 und Butin-1-ols-4 darzustellen. Man versetzt 12 g Mg in Ggw. von Ä. tropfenweise mit 6 g Allylbromid, trägt, wenn die Rk. nachgelassen

hat, 4 g Chlormethyläther und 6 g Allylbromid ein, wiederholt diesen Zusatz so oft, bis insgesamt 60 g Bromid und 40 g Chloräther zur Rk. gebracht worden sind, und zers. die M. mit W. Es resultiert ein Gemisch von 4,5 g Diallyl und 14 g des ungesättigten Äthers $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, welches durch fraktionierte Dest. nicht völlig getrennt werden kann. Man behandelt es daher mit Brom und zerlegt es alsdann leicht in Diallyltetrabromid, F. 60° , Kp_{13} . 180° , und den Äther $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, Kp_{13} . $90-91^\circ$, Kp_{25} . $101-102^\circ$, Kp_{760} . $209-211^\circ$ unter Zers., D $^\circ$ 1,811. Dieser Äther geht bei der Einw. von HBr in das zugehörige Dibrombutanol vom Kp_{10} . 130° über, verliert unter dem Einfluß von Zinkstaub und A. sein Brom und liefert bei der Behandlung mit Na-Äthylat ein Gemisch aus nahezu gleichen Teilen *Brom-1-butenol-4-methyläther*, $\text{CHBr} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, Kp_{760} . $149-151^\circ$, D $^\circ$ 1,358, und *Brom-2-butenol-4-methyläther*, $\text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, Kp_{760} . $142-143^\circ$, D $^\circ$ 1,356. Bei der Einw. von wss. oder noch besser von alkoh. Kalilauge gehen die beiden Brombutenoläther in *Butin-1-ol-4-methyläther*, $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, Kp_{760} . $86-87^\circ$, D $^\circ$ 0,8579, über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1161-62. [27/5.]) DÜSTERBEHN.

R. Kremann, *Über die Verseifung der Ester mehrsauriger Alkohole. Bemerkung zu den Mitteilungen von J. Meyer.* (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 186; C. 1907. I. 1776.) MEYER hat beobachtet, daß die Verseifung des Glykoldiacetats durch H $^+$ -Ionen scheinbar monomolekular verläuft, und daß die Partialgeschwindigkeiten der Verseifung der ersten und zweiten Äthylgruppe sich wie 2 : 1 verhalten. Diese Tatsache steht mit dem allgemeinen Ergebnisse von ABEL in Übereinstimmung (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 558; C. 1906. II. 1374), daß bei der Verseifung mehrwertiger Ester die Zerfallsgeschwindigkeiten der einzelnen Zwischenstufen sich verhalten wie die Anzahl der noch vorhandenen verseifbaren Gruppen. Auch frühere Verss. des Vfs. über die Verseifung von *Glykoldiacetat* u. *Triacetin* durch Alkalien bestätigen diesen Schluß. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 307. 7/6. [7/5.] Graz.) SACKUR.

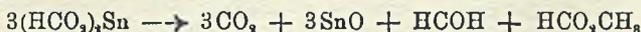
G. Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen.* V. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 37. I. 266-310. — C. 1907. I. 91. 238.) ROTH-Cöthen.

M. Delacre, *Über das „Pinakon des Pinakolins“ von Friedel und die Konstitution des gewöhnlichen Pinakolins.* Es soll entschieden werden, ob das bei der Reduktion von Pinakolin mit Na neben dem sekundären Pinakolinalkohol erhaltene *Pinakolinpinakon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2$, symmetrisch oder dissymmetrisch ist. Zu seiner B. werden 600 g sorgfältig gereinigtes Pinakolin, Kp_{745} . $105,4-105,9^\circ$, in 400 ccm Ä. mit 360 g Na reduziert. Ausbeute 526 g rektifizierter Alkohol und 58 g Pinakolinpinskon. Daneben wurde noch eine Fl., Kp . $200-225^\circ$, erhalten. Der Kp . des Pinakolinpinskons liegt wahrscheinlich zwischen 255 und 258° , der F. der Krystalle aus Ä. bei ca. 73° . Bei seiner Oxydation entsteht Pinakon. Bei eintägigem Erhitzen des Pinakolinpinskons mit seinem Gewicht Essigsäureanhydrid auf 200° entsteht als Hauptprod. das *Acetat des sekundären Pinakolinalkohols*, Kp . $135-150^\circ$, das, am Rückflußkühler mit KOH erhitzt, den *Alkohol*, Kp . $120-121^\circ$, F. -2° , liefert. Das *Phenylurethan* des Alkohols schm. bei $77-78^\circ$. Neben dem Acetat entsteht mit Essigsäureanhydrid *Pinakolin*, Kp . $100-125$, das normalerweise einen bei $-4,4^\circ$ erstarrenden *Alkohol* liefert, der mit Acetylchlorid ausschließlich acetyliert wird. Mit Acetylchlorid sowohl, als mit PCl_5 erhält man aus Pinakolinpinakon eine Fraktion der wahrscheinlichen Zus. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$, eine Fl. von schwachem, aber sehr charakteristischem Geruch, die energisch Br fixiert. Daneben entstehen aber auch niedriger sd. Prodd., so mit PCl_5 eine Verb., Kp . $111,2-112,1^\circ$, E. -16° , mit ca. $29,2\%$ Cl. Aus der Art der Spaltung des Pinakolinpinskons mit Essigsäureanhydrid

geht hervor, daß es dissymmetrisch ist wie der Pinakolinalkohol. Weiter läßt sich über seine Konstitution nichts Bestimmtes sagen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 535—43. 20/5. [2/4.] Gent.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Über das Tetramethyldioxyaceton*, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COH}(\text{CH}_3)_2$. In der Absicht, das Pentamethylglycerin, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot\text{COH}(\text{CH}_3)_2$, darzustellen, ließ J. Lemaire auf Veranlassung des Vfs. 1 Mol. Mesoxalsäureäthylester auf 5 Mol. CH_3MgBr in Ggw. von Ä. einwirken, erhielt aber an Stelle der erwarteten Verb. Tetramethyldioxyaceton, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COH}(\text{CH}_3)_2$, weiße Nadeln, F. 117—118°, Kp. 238—240°, l. in W. und A., weniger leicht in Ä. etc. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1200—2. [3/6.*]; 1396. [17/6.*]) DÜSTERBEHN

Martin Goldschmidt, *Ameisensaures Zinnoxidul und seine Destillationsprodukte*. Man erhält Stannoformiat, wenn man frisch aus SnCl_2 -Lsg. mit Soda gefälltes und ausgewaschenes $\text{Sn}(\text{OH})_2$, ohne es zu trocknen, in verd. Ameisensäure (30—40%iger) löst und die Lsg. nicht über 60°, am besten im Vakuum, bis zur eben beginnenden Krystallisation eindampft. Das Salz bildet weiße, monokline, wasserfreie Krystalle, die in w., mit Ameisensäure angesäuertem W. viel löslicher sind als in k. W.; es rötet in neutralem Zustand Lackmus und zieht O aus der Atmosphäre an unter B. von basischen Zinnoxidverb. Es ist in der Hitze sehr leicht zerlegbar, und spaltet sich beim Kochen der sauren Lsg. in Ameisensäure und SnO ; das trockene Salz bräunt und schwärzt sich schon beim Erhitzen auf dem Wasserbad durch B. von schwarzem SnO . Zwischen 100 u. 180° ist die Zers. eine vollkommene nach der Gleichung: $(\text{HCO}_2)_2\text{Sn} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SnO} + \text{HCOH}$. Formaldehyd bildet sich jedoch nur zum geringen Teil als solcher (als Paraformaldehyd), der Hauptteil kondensiert sich zu ringförmig entweichendem *Ameisensäuremethylester*, so daß die Zers. nahezu quantitativ nach der Gleichung:

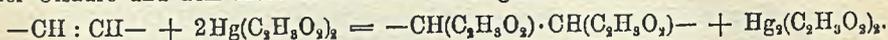


erfolgt. Da der Ameisensäuremethylester sehr leicht verseift wird unter B. von Methylalkohol, die Ameisensäure selbst technisch aus Rauchgasen hergestellt wird, so ist durch das Zinnformiat auch ein Mittel zur Darst. von *Methylalkohol aus Rauchgasen* gegeben. (Chem.-Ztg. 31. 608. 15/6. Dresden.) BLOCH.

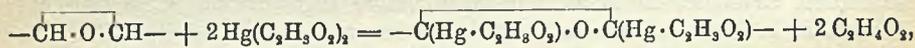
F. Bodroux und F. Taboury, *Umwandlung der Ester der α -Bromfettsäuren in die Ester der α -Jodfettsäuren*. (Vgl. BODROUX, C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1597; C. 1905. II. 229.) Wie der Chloressigester reagieren auch der Bromessigester und die α -Bromfettsäureester überhaupt mit MgJ_2 unter B. der α -Jodfettsäureester. Man trägt in die äth. MgJ_2 -Lsg., erhalten durch Einw. von Jod auf Mg in Ggw. eines großen Überschusses an Ä., den Halogenester rasch ein, behandelt das Reaktionsprod. nach 30 Minuten mit W., schüttelt die äth. Schicht bis zur Entfärbung mit Hg und rektifiziert im Vakuum. — *Jodessigester*, Kp₂₅. 85—86°, D²⁰. 1,762. — *α -Jodpropionsäureäthylester*, Kp₂₈. 85°, D¹⁷. 1,662. — *α -Jodbuttersäureäthylester*, Kp₂₁. 100—101°, D¹⁷. 1,570. Diese Jodverb. sind wenig beständig und zers. sich unter dem Einfluß von Licht und Wärme rasch unter Abspaltung von Jod. Bei gewöhnlicher Temperatur stoßen sie stark reizende Dämpfe aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1216—17. [3/6.*]) DÜSTERBEHN.

Alexandre Leys, *Reaktion des Oleins und Mercuriacetats in essigsaurer Lösung*. (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 262; C. 1907. I. 1784.) Die B. des Mercuroacetats schwankt bei ein und derselben Menge Fett mit der Erhitzungsdauer und der Menge an vorhandenem Mercuriacetat. In Ggw. eines genügenden

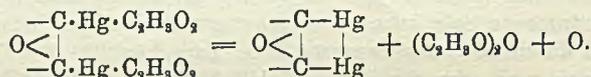
Überschusses von Mercuriacetat nimmt die B. von Mercurioacetat mit steigender Erhitzungsdauer fortwährend zu, wobei jedoch die eigne Zers. des Mercuriacetats bei längerem Erhitzen der Lsg. zu berücksichtigen ist. — Die Haupttrk. zwischen der Ölsäure und dem Mercuriacetat ist die folgende:



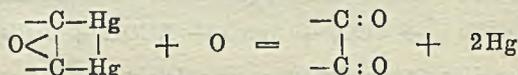
Unter dem Einfluß des sd. Eg. zers. sich diese Ester in Essigsäureanhydrid u. eine Glycidsäure: $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)- = (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{O} + -\overline{\text{CH} \cdot \text{O}} \cdot \text{CH}-$, wodurch die Bräunung der Fl. ihre Erklärung findet. — Das von der Ölsäure fixierte Hg entspricht keiner bestimmten Verb.; die Fixierung steigt mit der Erhitzungsdauer bis zu einem Maximum, um sodann wieder abzunehmen. Diese Hg-haltigen Prodd. sind braune Sirupe, deren Farbe und Krystallisationsneigung um so ausgeprägter sind, je länger die Erhitzungsdauer war; sie sind ll. in Bzl., CS_2 , Aceton u. Eg., langsam l. in sd. absol. A. und scheiden beim Auflösen in einer Lsg. von HgCl_2 in Alkohol oder Aceton sogleich, bezw. nach einer gewissen Zeit, Hg_2Cl_2 ab. Die Fixierung des Hg durch die Ölsäure dürfte im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:



worauf eine teilweise Umwandlung erfolgt:



Die langsame Zers. des Hg-baltigen Prod. an der Luft dürfte in analoger Weise:



verlaufen. Das Diketon läßt sich durch Phenylhydrazon nicht isolieren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 543—48. 20/5. Paris. Städt. Lab.) DÜSTERBEHN.

Felix Ehrlich, *Über das natürliche Isomere des Leucins*. 2. Mitteilung. Konstitution u. Synthese des Isoleucins (α -Amino- β -methyl- β -äthylpropionsäure). Zur Gewinnung des Isoleucins (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1809; C. 1904. I. 1645) ist man vorläufig allein auf die Strontianenzuckerungen angewiesen, da aus anderen valinreichen Eiweißstoffen (Casein, Ovalbumin, Horn, Schlamm, Hefeeiweiß u. a.) ein reines Isoleucin nicht zu gewinnen ist. Diese Aminosäure bildet nämlich ein in Methylalkohol genau so leicht lösliches Kupfersalz wie das Isoleucin u. hindert infolge ihrer Tendenz, mit Isoleucin Mischkrystalle zu bilden, stets die völlige Reindarst. des letzteren. Eine ungefähre Abtrennung von Isoleucin aus valinreichen Eiweißstoffen gelingt in der Weise, daß die Isoleucin-Valingemische zunächst mit Barytwasser unter Druck erhitzt, wie üblich in die Kupfersalze verwandelt, diese mit k. Methylalkohol geschüttelt oder mit A. ausgekocht wurden, wobei das Kupfersalz des zum Teil umlagerten Isoleucins langsam in Lsg. geht, während die Kupferverb. des racemischen Valins fast vollständig ungel. zurückbleibt; doch erleidet das Isoleucin bei dem Verf. stets bestimmte Veränderungen, und es wird in nur geringer Ausbeute erhalten. — Erhitzt man *d*-Isoleucin vorsichtig auf 200°, so spaltet sich CO_2 ab, und es bildet sich *d*-Amylamin, $\text{C}_5\text{H}_9 > \overset{*}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, ($K_{\text{p}25}$, bei 94—96°; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -2,56^\circ$; sein salzsaures Salz

schm. bei 174—175° u. ist optisch-inaktiv). Neben dem Amylamin bildet sich ein zweiter in alkoh. Lsg. schwach rechtsdrehender Körper, der in Nadeln kristallisiert, schm. bei 280°, sd. gegen 320° unzersetzt; nach Zus. (C₁₂H₂₁N₃O₂) u. Mol.-Gew. offenbar ein Diketopiperazinderivat (*Isoleucinimid*). Ähnelt in seinen Eigenschaften sehr seinem Isomeren, dem Leucinimid. Diese Befunde, wie der frühere, daß die Phenylisocyanatverb. des Isoleucins ein Hydantoinderivat liefert, ließen den sicheren Schluß zu, daß das Isoleucin eine α -Aminosäure mit zwei asymmetrischen C-Atomen und identisch ist mit einer der vier möglichen optisch-aktiven Modifikationen der α -Amino- β -methyl- β -allylpropionsäure, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \overset{*}{\text{C}}\text{H} \cdot \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$. Ein weiterer Be-

weis für diese Konstitution ist, daß Isoleucin durch Vergärung mit Zucker u. Hefe in d-Amylalkohol übergeführt werden konnte. Der vollständige Konstitutionsbeweis des Isoleucins gelang durch seine Synthese vom d-Amylalkohol aus, der zunächst durch Oxydation in den rechtsdrehenden d-Valeraldehyd verwandelt u. durch Anlagerung von Blausäure u. NH₃ daran und Verseifung des zunächst entstandenen Valeroaminonitrils in ein Prod. übergeführt wird, das zu ungefähr gleichen Teilen aus zwei stereoisomeren α -Aminomethyläthylpropionsäuren, dem Isoleucin u. einem durch sterische Umlagerung daraus entstandenen Körper, dem *Allo-Isoleucin*, besteht.

Ein fast gleich zusammengesetztes Gemisch dieser beiden Substanzen erhält man beim Behandeln des natürlichen d-Isoleucins mit Barytwasser unter Druck. Die ursprüngliche Rechtsdrehung verschwindet dabei, und nach ca. 20-stünd. Erhitzen ist eine schwache, konstant bleibende, schwache Linksdrehung der wss. Lsg. des Isoleucins eingetreten. Wie die Unters. zeigte, verläuft die Umlagerung des Isoleucins nicht vollständig, sondern es stellt sich, nachdem ca. die Hälfte umgelagert ist, ein Gleichgewicht mit dem neuen Isomeren, dem Allo-Isoleucin, her. Dieses bildet sich durch sterische Umlagerung der an einem der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome (und zwar an dem α -Kohlenstoffatom) des Isoleucins befindlichen Gruppen. — Vergärt man ein Gemisch von Isoleucin und Allo-Isoleucin bei Ggw. von Zucker mit Hefe, so führt diese nur das Isoleucin in d-Amylalkohol über, während das Allo-Isoleucin fast unangegriffen nach der Gärung zurückbleibt. So gewinnt man aus dem vom d-Valeraldehyd aus erhaltenen synthetischen Prod. einen Körper, der in allen seinen Eigenschaften mit der aus dem natürlichen Isoleucin durch Behandlung mit Barytwasser und nachfolgender Vergärung dargestellten Aminosäure genau übereinstimmt. Krystallform und Löslichkeit des Iso- und Allo-Isoleucins, wie ihrer Salze ist genau die gleiche, das optische Drehungsvermögen ist hingegen wesentlich verschieden. Das d-Isoleucin dreht in wss. und salzsaurer Lsg. rechts, das Allo-Isoleucin in beiden Lsgg. links, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Salzsäure = — 36,95°, in wss. Lösung = — 14,4°. d Isoleucin schmeckt deutlich bitter, Allo-Isoleucin dagegen süß. — Die Nomenklatur betreffend, wäre das Allo-Isoleucin genauer mit dem Namen d-Allo-Isoleucin, bezw. d'-Allo-Isoleucin zu bezeichnen. Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß das Isoleucin die erste bisher mit Sicherheit bekannte natürliche Aminosäure mit 2 asymm. C-Atomen ist, von denen das eine durch Verzweigung der C-Kette gebildet wird. Diese Konfiguration bedingt eine gewisse Beständigkeit der optischen Aktivität des Isoleucins in allen seinen Derivaten wie in seinen Abbauprodukten.

Experimenteller Teil. d-Amylamin aus d-Isoleucin. 12 g reines d-Isoleucin wurden im Fraktionierkolben mit kleiner Flamme vorsichtig direkt erhitzt; bei ca. 140° beginnt unter CO₂-Entw. die Abspaltung eines farblosen Öls, dessen Hauptmenge zwischen 200—220° übergeht. Das Destillat (8 g) wurde nach Zusatz von NaOH mit Wasserdampf destilliert. Die wss. Lsg. des Amins gab mit HCl angesäuert zur Trockne verdampft einen krystallinischen in k., absol. A. l. Rückstand; aus dem salzsauren Salz mit KOH frei gemacht und durch Dest. über

Na gereinigt. Das aktive Amylamin (Ausbeute 5 g), farbloses, scharf ammoniakalisch riechendes Öl (Kp₇₆₀. 94–96°) hat $D^{17,5}$. 0,7542, $[\alpha]_D^{22} = -2,56^\circ$, enthielt also ca. 56% des Racemkörpers beigemischt. Gibt mit NESSLERS Reagens eine weiße, emulsionsartige, in farblose Kryställchen übergehende Fällung. — Platinchlorid-doppelsalz, $(C_6H_{11}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, goldgelbe, rhombische Blättchen, zers., ohne zu schmelzen, bei 240°. — Schwefelsaures d-Amylamin, $(C_6H_{13}N)_2H_2SO_4$, glänzende, farblose Blättchen, ll. in W., schwerer l. in A., beständig. Bei 260° Bräunung, zers., ohne zu schmelzen, gegen 295°. — Salzsäures d-Amylamin, weiße, äußerst hygroskopische Krystallmasse; F. (bei 100° getrocknet) 174–175°. Auch in konz. Lsgg. optisch-inaktiv. — Isoleucinimid, $(C_6H_{11}NO)_2$. Die nach Abspaltung des Amylamins hinterbleibende, bei 320° sd. Fl. erstarrt beim Abkühlen zu einer strahligen Krystallmasse; wurde durch Waschen mit Ä. gereinigt (2,3 g). Krystallisiert aus A. in feinen Nadelchen; sintert von 275° an, schmilzt unter Gelbbraunfärbung bei 280–281°. Die alkoh. Lsg. dreht schwach rechts. Fast unl. in W., Ä., CS₂, Lg.; ll. in Eg., A., Methyl-, Amylalkohol, schwerer l. in Bzl., Toluol, Aceton, Essigester. Von Chlf. leicht aufgenommen. Von k., konz. H₂SO₄ leicht gel., daraus durch W. unverändert fällbar. Erst beim längeren Kochen mit HCl geht es in Lsg. ; das daraus gewonnene Prod. (wahrscheinlich ein Gemisch dem Leucylleucin isomerer Isoleucinisoleucine) schmilzt bei 256–257°. — d-Alloisoleucin aus d-Isoleucin. 5 g reines Isoleucin wurden in $\frac{1}{2}$ l h. gesättigter Barytsg. eingetragen, die Fl. 20 Stdn. im Autoklaven auf 180° erhitzt. Nach Entfernung des Baryts beim Eindampfen gewonnene und aus A. umkrystallisierte Substanz schm. bei 270–271°, $[\alpha]_D = 0,10^\circ$ (l = 2), Löslichkeit in W. von 20° 1 : 24,96. In 20%iger HCl $[\alpha]_D^{20} = +4,41$ ($p = 4,66$). Die Reindarstellung des d-Alloisoleucins aus dem vorliegenden Gemisch gelang durch Vergärung mit Hefe in Ggw. von Zucker. — Das d-Alloisoleucin krystallisiert, wie das d-Isoleucin in farblosen, dünnen Blättchen, u. Mk. keilförmig zugespitzte Stäbchen oder Platten, F., im geschlossenen Röhrchen, 280–281°, unter Schäumen. 1 Tl. löst sich in 34,2 Tln. W. von 20°. 0,2855 g d-Alloisoleucin in W. gel. 9,7615 g Lsg. %-Gehalt 2,92. Drehung im 2 dm-Rohr bei 20°, Na-Licht $-0,83^\circ$ $[\alpha]_D^{20} = -14,21^\circ$. 0,4892 g d-Alloisoleucin in 20%iger HCl gel. 10,7097 g Lsg. %-Gehalt 4,57. D. 1,094. Drehung im 2 dm Rohr bei 20°, Na-Licht $-3,68^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -36,80^\circ$. — Synthese des Isoleucins. *d-Valeraldehyd*. Zur Darst. des optisch-aktiven Valeraldehyds wurden 100 g optisch-aktiver Amylalkohol bis zum beginnenden Sieden erhitzt, in die sd. Lsg. vorsichtig eine Lsg. von 57 g Natriumdichromat, 80 g konz. H₂SO₄ in 300 g W. eingetropft, das Sieden etwa $\frac{1}{2}$ Stde. fortgesetzt, das übergehende Destillat in konz. Natriumdisulfitlg. aufgefangen und der aus der Bisulfitverb. freigemachte Valeraldehyd durch wiederholte Destillation gereinigt (Kp₇₆₀. 90–92°), Ausbeute ca. 15 g. α_D^{20} des frisch destillierten Valeraldehyds im 0,5 dm-Rohr = $+8,84^\circ$, D^{20} . 0,8068, also $[\alpha]_D^{20} = +21,91$ und für den reinen d-Valeraldehyd $[\alpha]_D^{20} = +23,56^\circ$. Scharf getrocknet, unter vollständigem Luftabschluß ist er lange Zeit haltbar; an der Luft geht er unter Abnahme von Drehung sehr bald in die d-Valeriansäure über. — Zur Synthese eines Gemisches von d-Isoleucin und d-Alloisoleucin wurden 15 g optisch aktiver Valeraldehyd in 200 ccm Ä. gel., mit 12 g feingepulvertem Cyankalium und darauf tropfenweise unter häufigem Umschütteln und Kühlung mit 15 ccm HCl (D. 1,19) versetzt. (Ähnliches Verf. bewährte sich auch bei der Darst. des rac. Leucins.) Die vom Salzlückstand dekantierte äth. Lsg. hinterließ nach Verdunsten im Vakuum ca. 22 g eines Öls, das mit 30 ccm 10%igem alkoh. NH₃ vermischt, 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb, dann die Lsg. unter Kühlung mit 100 ccm konz. HCl versetzt, nach 24 Stdn. nach weiterem Zusatz von 200 ccm verd. HCl auf dem Wasserbad erwärmt, dann 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, im Vakuum eingedampft; der so

erhaltene gelbliche Krystallrückstand wurde wiederholt mit k., absol. A. ausgezogen. Der alkoh. Extrakt liefert ca. 12 g fast rein weißes Rohprod. der Leucine, woraus 10 g methylalkohollösliches Cu-Salz von der Zus. und Eigenschaften des Isoleucinkupfers dargestellt wurden. Die aus dem Cu-Salz isolierte Aminosäure (7,5 g) erwies sich in allen ihren Eigenschaften als ein Gemisch von d-Isoleucin und d-Alloisoleucin. — Die Reingewinnung des d-Alloisoleucins und die Überführung des d-Isoleucins in d-Amylalkohol aus dem synthetischen Gemisch gelingt nach demselben Verf. wie beim umgelagerten natürlichen d-Isoleucin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2538—62. 8/6. [26/4.] Berlin. Inst. f. Zuckerindustrie.) RONA.

H. N. Morse, J. C. W. Frazer u. F. M. Rogers, *Der osmotische Druck von Glucoselösungen in der Nähe des Gefrierpunktes des Wassers*. Vf. zeigen, daß Glucoselsgg. sich analog wie Rohrzuckerlsgg. (vgl. S. 41) verhalten, da sie in der Nähe des E. des Lösungsmittels osmotische Drucke ausüben, welche die für dieselben Temperaturen berechneten Gasdrucke erheblich übersteigen. Die ermittelten osmotischen Drucke weichen von den berechneten Gasdrucken in ungefähr demselben Grade ab, wie die beobachteten EE. solcher Lsgg. (mol. Depression 1,92) von den mit Hilfe des Wertes 1,85 berechneten. Auf Grund dieser Folgerung erscheint es nun von Wichtigkeit, die osmotischen Drucke der Lsgg. solcher Substanzen zu messen, bei denen die beobachtete molekulare Gefrierpunktserniedrigung ca. 1,85 beträgt. Es ist im voraus anzunehmen, daß solche Lsgg. in der Nähe des E. des W. osmotische Drucke ausüben werden, die mit den berechneten Gasdrucken mehr übereinstimmen, als die von Glucose und Rohrzucker. Zum Schluß weisen Vf. auf die Unrichtigkeit der verbreiteten Anschauung hin, daß der osmotische Druck schneller und genauer nach der Gefrierpunktsmethode bestimmt werden könne, als durch direkte Messungen. (Amer. Chem. Journ. 37. 558—95. Juni. [27/3.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

E. Fouard, *Über die kolloidalen Eigenschaften der Stärke*. In Fortsetzung seiner früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 501; C. 1907. I. 1029) bestimmte Vf. die *Wirkung von Säuren und Basen auf die Koagulationsgeschwindigkeit einer 5%igen Stärkelösung*. Er fand das Gesetz von HARDY und PERRIN bestätigt, daß bei gleicher H'-Konzentration die gleiche koagulierende Wrkg. auftritt. Die koagulationsbeschleunigende Kraft wächst bis zu einer Grenzkonzentration, oberhalb deren eine Gerinnung nicht mehr eintritt; je stärker die S. dissoziiert ist, desto geringer ist diese Grenzkonzentration. Bringt man auf 100 cem Stärkelslg. 4 mg H', was folgenden Säuremengen entspricht:

HCl: 4,05, HBr: 4,10, HNO₃: 4,15, HClO₃: 4,25, CCl₂CO₂H: 4,30, H₂SO₄: 4,70,
CCl₃CO₂H: 8,25, H₃PO₄: 24,5, H₃AsO₄: 32,7 mg,

so ist bei allen die Gerinnungsgeschwindigkeit die gleiche. Ein Überschuß von Ionen und Neutralmolekeln wirkt aber der Gerinnung entgegen.

In ähnlicher Weise ergab sich bei Basen eine Verminderung der Koagulationsgeschwindigkeit, abhängig von der OH'-Konzentration. Die verzögernde Wrkg. des KOH ist am stärksten; dann folgen Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, NH₃. Baryt bildet eine Ausnahme, da er stärker als Kalk dissoziiert ist und im Gegensatz zu den anderen Basen und den Barytsalzen bei geringem Zusatz plötzliche Gerinnung zeigt, die bei weiterem Zusatz wieder schwindet und u. erst bei höherer Konzentration stabil wird. Wasserzusatz bewirkt Auflösung.

Die Koagulierungszeiten nehmen bei sinkender Säurekonzentration zu, bei sinkender Alkalikonzentration ab. Schwache SS., wie CO₃, H₃BO₃, organische SS.,

Siliciumwolframsäure u. Phosphorwolframsäure, die auf Eiweiß stark koagulierend wirken, sind auf Stärke ohne Einfluß.

In W., dessen H⁺- und OH⁻-Konzentration gleich ist, wird reine Stärke in lösliche verwandelt, während die lösliche allmählich in die geronnene übergeht. Die äußerst geringen Mengen der H⁺ in W. und in Alkalien, bei denen noch Gerinnung eintritt, lassen die Wrkgg. der Diastase und der Toxine bezüglich der Quantität des katalytischen Stoffes weit hinter sich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1306—68. 17/6.) LÖB.

H. Guillemand, *Über die Alkylierung der Metalicyanide*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences C. 1907. I. 1186.) Nachzutragen ist folgendes. *Cadmiumcyanid* bildet mit C₄H₆J bei 120° eine geringe Menge von Carbylamin, zwischen 120 und 150° ein Gemisch von Nitril u. Carbylamin und oberhalb 150° ausschließlich Nitril. — Mit Kaliumsulfocyanat bildet das *Quecksilbercyanid* weder Carbylamin, noch Nitril; es entwickelt sich Cyan, u. gleichzeitig destilliert eine geringe Menge einer Fl. von den Eigenschaften der Isocyanäureester. — Im Anschluß hieran erörtert Vf. die Konstitution der Cyanide u. kommt dabei zu folgenden Schlüssen. Die Metalicyanide sind als Isocyanide zu betrachten. Unter dem Einfluß von Alkylierungsmitteln bilden sie Carbylamine, die sich indessen leicht isomerisieren, wenn die Rk. nicht einer gewissen Anzahl von Bedingungen entspricht. Auf diese Weise verschwindet bei den Cyaniden der Begriff der Tautomerie, und nur die Erscheinungen der Isomerie bleiben bestehen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 530—35. 20/4.) DÜSTERBEHN.

F. Carlo Palazzo und E. Carapelle, *Über die Konstitution der Cyansäure*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 184—98. — C. 1906. II. 1723.) ROTH-Cöthen.

F. Carlo Palazzo und A. Tamburello, *Über einige Derivate der Fulminsäure*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 1—45. — C. 1907. I. 26.) ROTH-Cöthen.

Luigi Mascarelli u. Ugo Ascoli, *Über die Existenz von Additionsprodukten zwischen aromatischen Nitroderivaten und Quecksilberhalogensalzen*. Die Arbeit enthält die von MASCARELLI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 459; C. 1906. II. 1832) angekündigten Bestst. HgCl₂ ist in Äthylurethan, E. 47,3°, Kp. 183,5°, monomolekular und ergab kryoskopisch n. Zahlen für das Mol.-Gew., gef. 254—257, ber. 271. — *p*-Nitrotoluol, CH₃C₆H₄NO₂, ergab in Äthylurethan kryoskopisch die Zahlen 138—139, ber. Mol.-Gew. 137. Die Verb. zwischen Sublimat und *p*-Nitrotoluol ist in Äthylurethan vollständig in die Komponenten gespalten. Vf. teilen sodann graphisch und tabellarisch die von ihnen gefundenen Daten der Sättigungskurven von a) *Nitrobenzol* mit HgCl₂ und HgBr₂, von b) *p*-Nitrotoluol mit HgCl₂ u. HgBr₂, c) *m*-Nitrotoluol und d) *o*-Nitrotoluol mit HgCl₂ und HgBr₂, e) *p*-Nitranisol mit HgCl₂ und HgBr₂, sowie f) α -Nitronaphthalin mit HgCl₂ und HgBr₂ mit. (Gaz. chim. ital. 37. I. 125—43. 7/3. 1907. [Aug. 1906.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

R. Ciusa u. C. Agostinelli, *Über die Additionsverbindungen der Derivate des Trinitrobenzols mit einigen aromatischen Stickstoffsubstanzen*. II. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 37. I. 214—18. — C. 1906. II. 1249.) ROTH-Cöthen.

R. Ciusa, *Chemische Wirkungen des Lichtes*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 201—3. — C. 1906. II. 1054.) ROTH-Cöthen.

R. Ciusa, *Über die Bildung und über das Verhalten des Thiobenzanilids*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 203—8. — C. 1907. I. 28.) ROTH-Cöthen.

J. Bishop Tingle und Marshall P. Cram, *Darstellung der Anilinderivate der Bernstein- und Phthalsäure*. Succinanil, $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} > \text{NC}_6\text{H}_5$ (vgl. MENTSCHUTKIN,

LIEBIGS Ann. 162. 166), entsteht in praktisch quantitativer Ausbeute, wenn ein Gemisch aus 45 g der S. und 40 g Anilin im Paraffinbade in einer kleinen Retorte 3—4 Stdn. lang auf 140—150° erhitzt und das entstandene Anil nach erfolgter Einw. schnell über freier Flamme destilliert wird. Zur Überführung in Succinanilsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (MENTSCHUTKIN, l. c.), ist 10—15 Minuten langes lebhaftes Kochen mit wenig überschüssigem Kalkwasser erforderlich. — Succinanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$ (vgl. LAURENT und GERHARDT, LIEBIGS Ann. 68. 29, MENTSCHUTKIN, l. c.), kann leicht durch 5-tägiges Erhitzen von 50 g Succinanilsäure mit 40 g Anilin auf 180° am Rückflußkühler erhalten werden. Ausbeute 24,8% der Theorie.

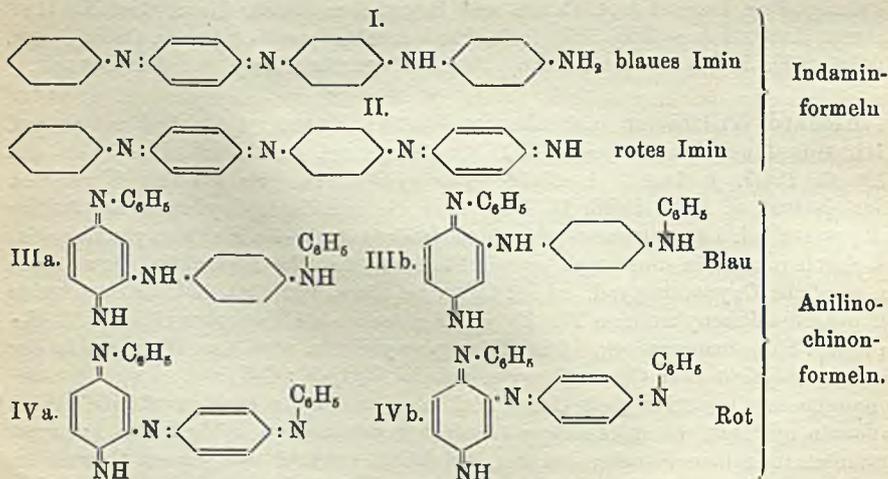
Phthalanil (F. 203—206°) (vgl. ZINCKE und COOKSEY, LIEBIGS Ann. 255. 375) wurde durch 2-tägiges Erhitzen von 200 g Phthalsäure, 112 g Anilin und 500 g Eg. dargestellt. — Phthalanilsäure (F. 164°) entsteht, wenn 10 g Phthalsäure und 14,6 g Anilin (ca. 2,25 Mol.) 22 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen werden. Beim Schmelzen geht es in Phthalanil über. — Phthalanilid, F. 232—233°, wurde nach der von ROGOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1442; C. 97. II. 275) angegebenen Methode aus Phthalylchlorid und Anilin dargestellt. Verss., es auf analogem Wege wie Succinanilid darzustellen, führten nicht zu befriedigenden Resultaten, weil das Anilid ziemlich unbeständig ist und besonders auch bei Ggw. von freiem Anilin leicht in Phthalanil übergeht. — Phthalylchlorid wurde durch 8-stdg. Erhitzen äquimol. Mengen Phthalsäureanhydrid und PCl_5 auf 120—170° dargestellt. POCl_3 wurde dann bei gewöhnlichem Druck abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck ($K_{p_{130}}$, ca. 47°) destilliert. Dem Umstande, daß das Rohprod. unter vermindertem Druck destilliert wurde, schreiben es Vff. zu, daß ein von isomeren Substitutionsprod. und Phthalyltetrachlorid, deren Abscheidung Schwierigkeiten bereitet (vgl. CLAUS und HOCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1187, GRAEBE, LIEBIGS Ann. 238. 329), freies Prod. erhalten wurde. (Amer. Chem. Journ. 37. 596—609. Juni 1907. [Dez. 1906.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Richard Willstätter und Charles Watson Moore, *Über Anilinschwarz. I.* (XIII. Mitteilung über Chinoide; XII. Mitteilung; vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1432; C. 1907. I. 1498.) 1. Chinonphenyldiimin. Nach CARO (Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 1896. II. 119) führt die gemäßigte Oxydation des Anilins in k., wss.-alkal. Lsg. zu einem chinoiden Derivat des p-Aminodiphenylamins, das sich durch Säuren in einen unl. grünen Farbstoff, das alte Emeraldin, verwandelt; das nämliche Oxydationsprod. erhielt CARO bei Einw. von PbO_2 auf die Suspension von p-Aminodiphenylamin in W. Es war demnach als Chinonphenyldiimin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NH}$, anzusprechen. Das Chinonphenyldiimin wird von W. schon in der Kälte hydrolysiert zum Chinonphenylmonoimin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$. Unter den Bedingungen der Oxydation nach CARO wird aus dem Diimin etwa gerade die Hälfte Monoimin gebildet, im molekularen Gemisch krystallisieren beide Imine homogen zusammen in gelben Nadeln; bei der Reduktion entsteht aus diesem CAROSchen gemischten Imin ungefähr gleich viel p-Oxy- und p-Aminodiphenylamin. — Das Chinonphenyldiimin erhält man bei Einw. von trockenem Ag_2O auf die äth. Lsg. des p-Aminodiphenylamins; es ist bräunlichgelb, die Phenylgruppe hat also die Farbe erheblich vertieft; man kann es aus den wss. Lsgg. in den ersten Minuten unversehrt aussalzen, dann beobachtet man den Übergang in das gemischte Imin von CARO.

2. Polymerisation des Chinonphenyldiimins. Auch das Chinonphenyldiimin polymerisiert sich bei Einw. von SS. oder beim Aufbewahren des Chlorhydrats zu einem dunkelgrünen, emeraldartigen Prod., das die Vff. als *Emeraldin* bezeichnen, und das im reinen Zustand blau ist und die Formel $C_{34}H_{20}N_4$ hat. Die blaue Emeraldinbase (Azurin) läßt sich zu einem roten Chinonimin $C_{34}H_{16}N_4$ oxydieren, beide Imine geben bei der Reduktion dieselbe Leukobase $C_{34}H_{22}N_4$, die nicht weiter reduziert werden kann.

3. Sauerstoffderivate des Emeraldins. Auch die polymeren Imine der Emeraldinreihe können (wie Chinonphenyldiimin in -monoimin) in Verbb. übergehen, in denen ein :NH durch :O ersetzt ist. Bei der Oxydation des Emeraldins in Benzollsg. durch PbO_2 tritt neben dem roten Imin eine ähnlich gefärbte, schwächere Base auf, die nicht mit $1/10$ -n. H_2SO_4 reagiert u. so vom roten Emeraldinderivat abgetrennt werden kann. Dieses Nebenprod. der Formel $C_{34}H_{17}ON_3$ gehört einer Reihe an, die mit den Emeraldinbasen korrespondiert. Es läßt sich zu einer Leukobase $C_{34}H_{21}ON_3$ reduzieren, die durch Ag_2O zuerst zu einem blauen Imin, dem eigentlichen Analogon des Emeraldins, dann wieder zum roten Imin oxydiert wird. Die Vff. bezeichnen diese Verbb. als erste Reihe von O-Derivaten des Emeraldins. — Läßt man auf eine äquimolekulare Mischung von p-Oxy- und p-Aminodiphenylamin H_2O_2 einwirken, so entsteht das Salz einer Base $C_{24}H_{19}ON_3$, also wiederum Emeraldin mit 1 Atom O an Stelle von NH. Die Base ist auch zu einem H-ärmeren, roten Imin oxydierbar und liefert eine Leukobase. Diese drei Verbb. sind äußerst ähnlich mit den vorher genannten, aber wohl nicht mit ihnen identisch, und die Vff. beschreiben sie als zweite Reihe von O-Derivaten des Emeraldins. — CAROS gemischtes Imin muß bei der Polymerisation ein solches O-haltiges Emeraldin geben.

4. Konstitution der Emeraldine. Bei der Polymerisation des Chinonphenyldiimins muß die :NH-Gruppe eines Moleküls in den Kern eines zweiten eingreifen. Möglich bleiben dann 2 Auffassungen für Emeraldin und sein rotes Oxydationsprod.:



So gut in allem übrigen gerade die Anilinochinonformeln den Beobachtungen gerecht werden und auch die O-haltigen Derivate mit der Gruppe C:O an Stelle von C:NH erklären, so wird das Ausbleiben einer Azinringschließung doch besser durch die Indaminformeln erklärt. Eine Entscheidung ist vorläufig nicht zu treffen.

V. Polymerisation der Emeraldinbasen zum Schwarz. Emeraldin gilt

bis jetzt als Zwischenglied des Anilinschwarzprozesses. Tatsächlich ist nicht es selbst, sondern nur sein rotes Oxydationsprod., $C_{24}H_{18}N_4$, imstande, sich unmittelbar in Schwarz umzuwandeln. Das rote Imin polymerisiert sich beim Schmelzen, beim Kochen mit SS., beim Stehenlassen mit verd. SS. in der Kälte, beim Kochen mit W. und besonders bei kurzem Erhitzen mit W. im Einschlußrohr zu unl. schwarzen Prodd., welche die Vf. als *Polymerisationsschwarz* bezeichnen. Emeraldin selbst wird, wenn Polymerisation eintritt, zu gleichen Teilen in seine Leukobase und in das polymere Derivat des H-ärmeren Imins gespalten. — Die Präparate des Anilinschwarz zeigen je nach den Bedingungen des Entstehens Unterschiede in der Löslichkeit, in der Farbe der Lsgg. und in der Zus. Das beim Erhitzen mit W. im Rohr entstehende Polymerisationsschwarz hat die Zus. $(C_6H_{4,5}N)_x$. Es ist sehr ähnlich dem Anilinschwarz von A. MÜLLER (C. 71. 228), NIETZKI (Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfließes 58. 227. [1879]) und von GUYARD (Bull. Soc. Chim. Paris 25. 58. [1876]), aber nicht identisch mit ihm. Noch weiter als dieses eine Polymerisationsschwarz vom MÜLLERschen Anilinschwarz abweicht, differieren voneinander die auf verschiedene Weise aus dem roten Emeraldininim gebildeten polymeren Prodd. Aber auch die nach verschiedenen Vorschriften gewonnenen Sorten von Anilinschwarz kann man nicht für identisch halten, es gibt eine ganze Anilinschwarzgruppe.

Den Satz SCHOLLS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3426; 40. 934; C. 1903. II. 1278; 1907. I. 1133) bestätigend, führt auch bei den hier beschriebenen Derivaten die teilweise Umwandlung der chromophoren Gruppen in auxochrome eine Farbvertiefung herbei. Chinonphenyldiimin wird durch Polymerisation halbchinoid, dabei wird Gelb zum Dunkelblau. Die Oxydation des Emeraldins zum doppelt chinoiden Imin bewirkt Aufhellung von Blau zu Rot. Das rote Imin wird wieder halbchinoid bei der Polymerisation zum Schwarz, seine Farbe geht dabei über in tiefstes Violett, das Molekül von Anilinschwarz stellt eine vertiefende Wiederholung der halbchinoiden blauen Emeraldinbase dar.

In bezug auf die *Konstitution des Anilinschwarz* ergeben sich nachstehende Folgerungen: Die Formel, bisher als $(C_6H_5N)_{2-5}$ angenommen, muß in Anbetracht des Hervorgehens aus Emeraldin ein einfaches Multiplum von C_{24} enthalten. Da sich nicht Emeraldin, $C_{24}H_{18}N_4$, selbst, sondern die Base $C_{24}H_{18}N_4$ in Schwarz umwandelt, so erscheint auch Anilinschwarz als $(C_6H_{4,5}N)_x$, worin x mindestens gleich 8 ist, entsprechend der einfachsten möglichen Formel: $C_{48}H_{36}O_8$. Die Mittelwerte von NIETZKIS Analysen widersprechen diesen Annahmen nicht, und die eigenen Analysen der Vf. stimmen besser für $(C_6H_{4,5}N)$, worüber sie später mitteilen werden.

Experimenteller Teil. (Vgl. auch den theoretischen Teil.) *p-Benzochinonmonomethyldiimin* (*Chinonmonomethyldiimin*), $C_7H_7N_2 = HN : C_6H_4 : NCH_3$; aus Methyl-*p*-phenyldiamin in sd Gasolinlg. mit getrocknetem PbO_2 . Farblose, dünne Prismen, F. 64–67°, sehr unbeständig; läßt sich aus der Lsg. in PAe. mit W. oder verd. H_2SO_4 vollständig ausschütteln; gibt mit äth. HCl ein grünliches, dann farbloses Additionsprod.; färbt saure Lsgg. von Anilin u. Dimethylanilin, sowie alkal. Phenollsg. tiefblau, gibt mit Brenzcatechin einen blauvioletten Nd.; färbt die Haut blauschwarz. — Sulfat, farblose Prismen, ll. in W.; gibt beim Erwärmen *p*-Benzochinon. — *Chinonmonophenylinin*, $C_{13}H_{10}N_2 = HN : C_6H_4 : N \cdot C_6H_5$; hellgelbe, zugespitzte Prismen (aus Lg. vom Kp. 60–70° oder besser aus Hexan), F. 88–89°; ll. in A., die Lsg. zers. sich in einigen Stunden, zll. in Ä., wl. in W. (ca. 300 Tln. bei Zimmertemp.); färbt die Haut dunkel. Gibt beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 (D. 1,12) Chinon, beim Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat *p*-Nitrosodiphenylamin. — $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl$, braun, l. in W. mit rotbrauner Farbe. — *Imin von Caro*, $C_{13}H_{10}N_2 + C_{12}H_9ON$; goldgelbe Nadelchen, F. 73–74°; bei oftmaligem Krystalli-

sieren aus Hexan läßt sich daraus Chinonphenyldiimin isolieren; die äth. Lsg. gibt mit SnCl_2 u. HCl *p-Oxydiphénylamin* (Krystalle aus Lg., F. 69–70°) und *p-Aminodiphénylamin* (Krystalle aus Lg., F. 74–75°). — *Chinonphenylmonoimin*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}$; rote Prismen (aus Hexan), F. 100–101°.

Reihe des Emeraldins. *Emeraldinbase* (*Bischinonphenyldiimin*; *Azurin*); $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4$. B. durch Polymerisation von Chinonphenyldiimin, s. theoret. Teil; entsteht auch aus *p-Aminodiphénylamin* in saurer Lsg. mit FeCl_3 oder am reinsten mittels H_2O u. mit FeSO_4 als Katalysator. Zur Reindarst. oxydiert man die Leukobase in Acetonlsg. mit Ag_2O . Blaue, mkr. Rosetten zugespitzter Prismen (aus Hexan), krystallisiert aus Bzl. mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallbenzol, das beim Erhitzen auf 80°, dann 120° weggeht. F. ca. 165°; ll. in Aceton u. Chlf., l. in ca. 150 Tln. h. A. mit blauer Farbe, swl. in Ä., l. in ca. 150 Tln. k. Bzl., swl. in h. Hexan, in den beiden letzten mit kirschroter Farbe, die auf Zusatz von etwas A. blau wird, die Lsg. in Ä. u. Chlf. ist rötlichviolett, l. in Anilin mit blauer Farbe, die beim Erhitzen in Violett und Rötlichviolett übergeht u. beim Erkalten wiederkehrt, l. in konz. H_2SO_4 mit carminroter Farbe. Gibt mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 in indifferenten Lsg. das *Sulfat* (grüne Flocken), wird von H_2SO_4 (D. 1,12) unter B. von Chinon gespalten. — $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$, blaugrüne Flocken, wl. in W. mit grüner Farbe, gibt an Ä. die freie Base ab. — Aus der Base entsteht beim Erhitzen mit W. auf 150–170° neben einem Schwarz die *Leukobase des Emeraldins*, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$; zur Darst. reduziert man Emeraldin mittels SnCl_2 u. HCl , Sn u. HCl oder besser durch Verreiben mit Phenylhydrazin. Flockig krystallinischer Nd. von mkr. Prismen (aus A. + Phenylhydrazin), F. unscharf 185°, sl. in k. Aceton, fast unl. in Ä., wl. in h. A. u. Bzl., oxydiert sich langsam, schneller in der wss. Suspension mit wenig NaOH oder in indifferenten Lsg. mit Ag_2O oder PbO_2 , bei überschüssigem Ag_2O oder PbO_2 entsteht das rote Imin $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$. — HCl -Salz, wl. — Zinnchlorürdoppelsalz, swl. — Sulfat, unl.

Lösungsmittel	Anilinschwarz	Polymerisationsschwarz
Schwefelsäure .	Sehr schwer löslich mit rotstichig violetter Farbe.	Sehr schwer löslich mit rotstichig violetter Farbe.
Phenol . . .	Beim Verreiben und gelinden Erwärmen schwer löslich mit tiefblauer Farbe. Bei stärkerem Erhitzen wird die Flüssigkeit weniger gefärbt; beim Abkühlen wird sie blaugrün.	Äußerst schwer löslich, färbt blau an, wird beim Erhitzen violett, beim Erkalten wieder blau.
Anilin . . .	Sehr schwer löslich mit violetter Farbe beim Erwärmen.	Äußerst schwer löslich mit violetter Farbe.
Nitrobenzol .	Beim Erwärmen schwer löslich, tiefblaue Farbe. Beim Erhitzen weniger gefärbt, röter.	Beim Erwärmen schwer löslich, etwas violetter. Beim Erhitzen ebenso.
Naphthalin . .	Schwer löslich mit rötlichvioletter Farbe.	Schwer löslich mit rotvioletter Farbe.

— *Rotes Imin* $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$; Darst. aus der Emeraldinbase in k. benzolischer Lsg. mit trockenem PbO_2 . Rote, seidglänzende Nadelchen (aus Bzl.), F. 195–196° unter Polymerisation, swl. in Ä. u. sd. Hexan, wl. in b. A. und Aceton, ll. in b. Bzl. und k. Chlf.; die Farbe dieser Lsgg. ist tief gelbstichig rot; ll. in Anilin mit blautichig roter Farbe, die beim Erhitzen in Rötlichviolett umschlägt und beim Erkalten noch blauer violett wird; zers. sich beim Kochen mit 2-n. H_2SO_4 unter Chinonbildung. — $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4 + 3\text{HCl}$; dunkelblaue, flockige Fällung, enthält Cl

aromatisch gebunden. Sulfat, grüne Flocken. — *Polymerisationsschwarz*, $(C_6H_{4,5}N)_x \cdot (C_{18}H_{30}N_8)_?$; unl. in den gewöhnlichen Solvenzien, wird von SO_2 nicht verändert und von H_2SO_4 (D. 1,12) nicht angegriffen, gibt mit Bichromat und H_2SO_4 Chinon. — $(C_{14}H_{18}N_4 \cdot HCl)_x$, grünlichschwarz. — *Polymerisationsschwarz* gibt bei langem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine *Acetylverb.* Dunkelgrau, unl. in Anilin u. H_2SO_4 . — Über die Löslichkeit des Polymerisationsschwarz und die Löslichkeit des Anilinschwarz, vgl. obenstehende Tabelle.

Das Polymerisationsschwarz, das man aus dem roten, fein verteilten Imin bei stundenlangem Kochen mit W. unter Rückfluß erhält (vgl. S. 395), ist viel löslicher in H_2SO_4 , Anilin, Phenol etc.

Erste Reihe von Sauerstoffderivaten des Emeraldins. *Erstes rotes Imin* $C_{34}H_{17}ON_8$ (vgl. S. 394). Dunkelrotbraune, bronzegläänzende, zweiseitig zugespitzte, mkr. Nadeln (aus Bzl.), F. 216—217°, sl. in Chlf. und h. Bzl., ll. in k. Bzl., swl. in Ä. und sd. Hexan, zll. in h. A., zwl. in sd. Aceton; die Lsgg. in indifferenten Solvenzien sind tief gelblichrot; ll. in Anilin mit tieferer Farbe, die beim Kochen violett u. beim Abkühlen rein blau wird, l. in konz. H_2SO_4 mit rein- und tiefblauer Farbe; reagiert etwas mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , polymerisiert sich beim Erhitzen mit W. auf 150—170° zu einem *O-haltigen Polymerisationsschwarz*, das wl. in konz. H_2SO_4 mit rein blauer Farbe, fast unl. in Anilin ist und nur ein wenig violett anfärbt. — Sulfat des Imins; blaugrün, zers. sich beim Erwärmen unter B. von Chinon. — Das Imin gibt in Benzollsg. mit Phenylhydrazin in Benzollsg. die *Leukobase* $C_{34}H_{31}ON_8$, mkr. Prismen (aus Lg.), F. unscharf 194—195°, sl. in Aceton, wl. in A. und Bzl., fast unl. in Ä. und PAe., reagiert nicht mit $\frac{1}{10}$ -n. Säuren; gibt mit Luftsauerstoff das halbchinoide, blaue Imin, das sich mit Ag_2O zum roten Imin weiter oxydiert; die Acetonlsg. gibt mit W. u. NaOH ein dunkelblaues Pulver.

Zweite Reihe von Sauerstoffderivaten des Emeraldins. *Blaues Imin* $C_{24}H_{10}ON_8$ (vgl. S. 394). Man löst je 5 g p-Oxy- und p-Aminodiphenylamin zusammen mit 50 ccm HCl in 1 l h. W., kühlt auf 15—20°, versetzt mit 64 g H_2O_2 von 3% und gibt 0,25 g $FeSO_4$ -Lsg. zu. Rosetten blauer Nadelchen (aus Hexan), F. 148—149°, sl. in b. A. und Bzl., in Aceton und Chlf., zll. in Ä., swl. in h. Hexan, die Lsgg. sind rein blau, die äth. und benzolische Lsg. ist blauviolett, die Lsg. in Eg. ist grün, die Lsg. in Anilin kalt blau, wird beim Kochen violett und nach dem Erkalten wieder blau; wird von W. bei 150° teils reduziert zur zweiten Leukobase $C_{24}H_{21}ON_8$, teils polymerisiert zu einem unl. Schwarz; gibt, gelöst in k. Bzl., mit PbO_2 das zweite rote *Imin* $C_{24}H_{17}ON_8$, hellrote, lanzett- und wetzsteinförmige Blättchen mit kupferigem Glanz (aus Bzl.), F. 222—223°, sl. in Chlf. mit etwas blautichiger, tieferer Farbe, zwl. in sd. A., swl. in Ä., l. in konz. H_2SO_4 zunächst mit rötlichvioletter Farbe, die dann blauviolett wird; $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 reagiert nicht. — Sulfat; blaugrün, bildet schon in der Kälte Chinon. — *Zweite Leukobase* $C_{24}H_{31}ON_8$; aus dem blauen Imin $C_{24}H_{10}ON_8$ oder dem zweiten roten Imin $C_{24}H_{17}ON_8$ in Benzollsg. und Phenylhydrazin oder besser krystallisiert aus dem blauen Imin $C_{24}H_{10}ON_8$ beim Erhitzen mit W. auf 150°. Silberglänzende Blättchen, F. 198 bis 200°, wird vom O der Luft, namentlich bei Ggw. von Alkali, leicht oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2665—89. 8/6. [27/4.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechnikums.)

BLOCH.

Fr. Fichter u. W. Bernoulli, *Die elektrolytische Reduktion des p-Toluolsulfchlorids*. Bei der Reduktion des *p-Toluolsulfchlorids* in alkoholischer Salzsäure entsteht zuerst *p-Toluolsulfinsäure*, welche sich rasch in das Disulfoxyd umlagert. Setzt man jedoch das von den Höchster Farbwerken als Wasserstoffüberträger empfohlene violette Titanchlorid zu, so entsteht an Nickeldrahtelektroden in guter Ausbeute p-Tolylmercaptan. Dieses geht beim Stehen in Disulfid über, das aus-

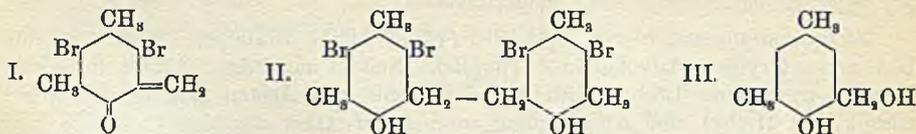
krystallisiert u. abfiltriert werden kann. Das entsprechende Reduktionsprod. der Benzolreihe kann auch ohne den Zusatz von Titanchlorid erhalten werden, wenn man *Benzolsulfochlorid* ohne Alkohol in doppelt normaler H_2SO_4 bei 80° reduziert. Bei der p-Toluolverb. ist A. als Lösungsmittel nicht zu umgehen, doch kann durch kräftige Rührung an Bleikathoden aus konz. Lsgg. ebenfalls im wesentlichen das Mercaptan erhalten werden. Unter den günstigsten Bedingungen ist die Stromausbeute nahezu quantitativ. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 310—12. 7/6. Chem. Inst. Univ. Basel. Abt. 1.) SACKUR.

Paul Cohn und Robert Plohn, *Über Kondensationen von Epichlorhydrin mit Phenolen*. Durch Vereinigung von Phenol mit Epichlorhydrin erhält man nicht, wie LINDEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2145) angibt, sondern krystallisierenden *Phenolglycidäther*, welcher mit dem von LIPPMANN aus Phenolnatrium und Epichlorhydrin erhaltenen *Epioxyphenylhydrin*, $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}} \cdot CH_2$, identisch ist. Zur Darst. werden molekulare Mengen Phenol in der

doppelten entsprechenden Menge NaOH gel., die molekulare Menge Epichlorhydrin zugesetzt, 1 Stunde turbinert und 24 Stdn. stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle werden aus A., Lg. u. PAe. umkrystallisiert; F. 82° ; Mol.-Gew. 156, 166, ber. 150. Dieselbe Substanz erhält man, wenn Epichlorhydrin, Phenol und wss. NaOH 1 : 1 (je 1 Mol.-Gew.) zusammengegeben werden, ferner beim 10 Min. langen Kochen von 1 oder 2 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-Gew. Epichlorhydrin u. $NaOC_2H_5$ in alkoh. Lsg. und endlich auch aus Dichlorhydrin, Phenol und Alkali: In eine noch warme Lsg. von 60 g KOH in 100 g geschmolzenem Phenol werden allmählich 70 g Dichlorhydrin eingetragen und auf dem Wasserbade erhitzt. Es wird mit Ä. extrahiert; der Ätherrückstand erstarrt nach der Behandlung mit Wasserdampf, wobei 40 g Phenol übergehen. Entgegen den Angaben von RÖSSING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 64) entsteht dabei also nicht *Diphenolglycerinäther*; letzterer ist bisher überhaupt nicht erhalten worden. Durch Kochen mit Acetylchlorid in Benzollsg. wird der Phenylglycidäther nicht verändert, ebensowenig durch Erhitzen mit p-Toluidin für sich oder in alkoh. Lsg. in der Bombe auf 180° (vgl. COHN u. FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3034; C. 1904. II. 1212). — Werden äquivalente Mengen Tribromphenol, NaOH und Epichlorhydrin geschüttelt und 24 Stdn. stehen gelassen, so bildet sich *Tribromphenolglycidäther*, $C_6H_3O_3Br_3$, F. 85° . Analog entsteht mit p-Kresol der *p-Kresolglycidäther*, weiße Krystalle aus Bzl. und aus A., F. 88° . LINDEMANN hielt die Substanz irrtümlich für *Di-p-kresolglycerinäther*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2597—2602. 8/6. [17/5.] Wien. Chem. Lab. des technolog. Gewerbemuseums.) MEISENHEIMER.

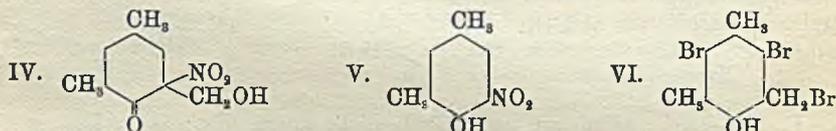
K. Fries und K. Kann, *Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride*. (21. Mitteilung.) *Über o-Pseudohalogenide und o-Methylenchinone aus o-Oxymenthylalkohol*. ZINCKE und HEDENSTRÖM haben kürzlich (LIEBIGS Ann 350. 269; C. 1907. I. 804) über die Bromierung von o-Kresol berichtet. Die dort dargestellten Abkömmlinge des o-Oxybenzylbromids zeigen große Ähnlichkeit mit denen des p-Oxybenzylbromids und sind echte Pseudobromide, doch verlaufen die typischen Rkk. langsamer als bei den p-Verbb. Die vorliegende Arbeit bezweckt das Studium der bei diesen Rkk. als Zwischenprodd. angenommenen *o-Methylenchinone*. Es gelang, ein solches Prod., das *2,6-Dibrom-1,3-xylo-4,5-methylenchinon* (I.) zu isolieren, das sich durch auffallende Indifferenz gegen die verschiedensten Reagenzien auszeichnet. Bei der Reduktion liefert es *Tetrabrom-o,o'-dioxydimesityl* (II.). Es gelang dagegen nicht,

das einfache *Xylo-o-methylenchinon* zu isolieren, da sich dasselbe sehr schnell zu einer trimolekularen Verb. polymerisiert. Außerdem wurde das Verhalten des *o-Oxymesitylalkohols* (III.) und seines Dibromderivats gegen salpetrige S. untersucht.



Anstatt des erwarteten Chinitrols (IV.) oder des durch einfache Oxydation entstehenden Aldehyds entsteht unter Abspaltung der Carbinolgruppe das *Nitroxylenol* (V.), wahrscheinlich durch nachträgliche Spaltung des Chinitrols.

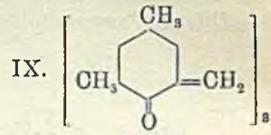
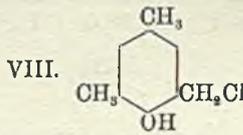
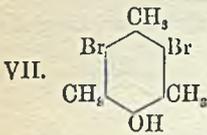
Dibrom-o-oxymesitylpseudobromid, $C_9H_9Br_2O$ (VI.). Entsteht beim Eingießen



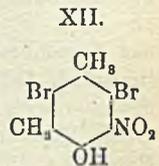
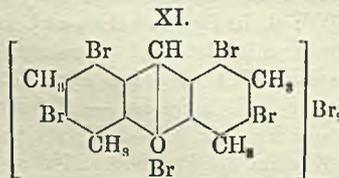
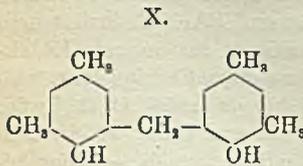
von 6 Tln. Brom in eine sd. Lsg. von 1 Tl. *o-Oxymesitylalkohol* in 5 Tln. Chlf. Nadelchen aus Bzl. + Bzn. F. 149—150°; ll. in Methylalkohol u. Aceton, zll. in Bzl., Chlf. u. Eg., zwl. in Bzn. Liefert mit wss. Alkali oder Soda eine hochschm. Verb., wahrscheinlich ein Polymeres des weiter unten beschriebenen Dibrom-*o-methylenchinons*. — *Dibrom-o-acetoxymesitylbromid*, $C_{11}H_{11}Br_2O$. Aus vorstehendem Bromid mit Essigsäureanhydrid u. wenig H_2SO_4 . Derbe Kryställchen aus Methylalkohol. F. 130°; ll. in Bzl. und Bzn., zwl. in Eg. und Methylalkohol. — *Dibrom-o-oxymesitylalkohol*, $C_9H_9Br_2O_2$. Aus dem Pseudobromid (10 g) beim Kochen mit 150 ccm Aceton und 70 ccm W. Nadeln aus Bzn. F. 146°; zll. in Bzl., zwl. in Bzn., ll. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Ist im Gegensatz zu dem weiter unten beschriebenen, bromfreien *o-Oxymesitylalkohol* gegen Alkali beständig. — *Dibrom-o-oxymesitylmethyläther*, $C_{10}H_{13}Br_2O_2$. Aus dem Pseudobromid beim Kochen mit Methylalkohol. Nadelchen aus Methylalkohol. F. 66°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Dibrom-o-oxymesitylacetat*, $C_{11}H_{13}O_4Br_2$. Beim Kochen des Pseudobromids mit Eg. u. Natriumacetat. Krystallwarzen aus Bzn. F. 98 bis 99°; ll. in Chlf., Bzl., Eg. u. A., zwl. in Bzn. Verhält sich gegen Soda u. Alkali wie das Pseudobromid. — *Dibrom-o-acetoxymesitylacetat*, $C_{13}H_{14}O_4Br_2$. Aus dem Pseudobromid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Prismen aus PAe. F. 99—100°; ll. in Eg. und Bzl., zwl. in Bzn. und PAe. Reduziert man das Pseudobromid in Ä. mit Zink und Salzsäure, so entsteht das normale Reduktionsprod. *Dibrommesitol* (VII.), daneben aber *Tetrabrom-o-dioxydimesityl* (II.), von denen ersteres ll., letzteres wl. in Eg. ist. — *Tetrabrom-o-dioxydimesityl*, $C_{15}H_{15}Br_4O_2$. Derbe Kryställchen aus Eg. F. 261—262°; zll. in A., Bzl. und Chlf.; wl. in Bzn. Entsteht auch beim Kochen des Pseudobromids im Bzl. mit Zinkstaub. — *Diacylverb.*, $C_{22}H_{22}O_4Br_4$. Entsteht mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 . Krystalle aus Bzl. F. 245°. — *Dibrommesitol*, $C_9H_{10}Br_2O$. Nadeln aus Bzn. F. 157°. — *Acetylverb.*, $C_{11}H_{11}Br_2O_2$. Krystalle aus Bzn. F. 103°. — *2,6-Dibrom-1,3-xylo-5,4-methylenchinon*, $C_9H_8Br_2O$ (I.). Aus 10 g *Dibrom-o-oxymesitylbromid* in 40 ccm Ä. + 100 ccm Bzn. beim längeren Schütteln mit 100 ccm einer 10%igen Natriumacetatlsg. Derbe, schwefelgelbe Prismen aus Bzn. F. 168°; ll. in Bzl., zwl. in Bzn. u. Eg., wl. in Methylalkohol. Beständig gegen wss. Alkali, l. in konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe. Aus der Lsg. fällt W. ein weißes, amorphes Prod. Bei langem Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen amorphe, hochschm. Prodd. Wird

von sd. Eg., A. etc. nicht verändert. HBr wirkt nicht ein. Löst man 5 g der Verb. in 100 ccm Ä. und reduziert mit Zinkstücken und konz. HCl, so entsteht *Tetrabrom-o-dioxydimesityl*, $C_{18}H_{18}Br_4O_2$ (II). Derbe Kryställchen aus Bzn. F. 261 bis 262°.

o-Oxymesitylpseudochlorid, $C_9H_{11}ClO$ (VIII). Beim Einleiten von HCl in eine Lsg. von *o*-Oxymesitylalkohol in 4 Tln. Bzl. Nadeln aus PAe. F. 58°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Liefert mit wss. Aceton den Mesitylalkohol zurück, mit Methyl- und Äthylalkohol anscheinend Äther des Mesitylalkohols, mit Reduktionsmitteln amorphe Körper. Das entsprechende Xylomethylenchinon konnte nicht erhalten werden. Beim Schütteln der äth. Lsg. mit 10%iger Sodalsg. entsteht ein *polymeres Xylo-o-methylenchinon*, $C_{27}H_{30}O_8$ (IX). Weiße Nadeln aus Bzl. +



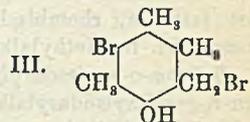
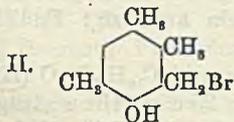
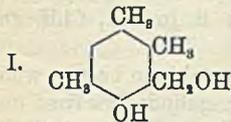
Bzn. F. 198—199°. Wird von wss. Alkali nicht angegriffen; ll. in Bzl., zwl. in Eg. und A., wl. in Bzn. Kocht man 5 g *o*-Oxymesitylalkohol mit 100 ccm 3%iger Natronlauge, so entsteht *Di-as-m-xylenolmethan*, $C_{17}H_{22}O_2$ (X). Nadeln aus Bzn. F. 146°; zll. in Eg., Bzl., Chlf., zwl. in Bzn. — *Diacetylverb.*, $C_{21}H_{24}O_4$. Entsteht mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. F. 86—87°. Dasselbe Dixylenolmethan entsteht auch aus 10 g *as-m*-Xylenol in 40 ccm A. mit 8 ccm 35%iger Formaldehydlsg. und 25 ccm konz. HCl. Versetzt man 5 g Dixylenolmethan in 50 ccm Chlf. mit 15 g Brom, so erhält man neben Dibrom-*o*-oxymesitylbromid ein *Perbromid*, $C_{17}H_{18}Br_8O$, wahrscheinlich ein Xanthoniumderivat von der Formel XI. Rote, blauschillernde, flache Nadeln. F. 190°. Fast unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Versetzt man eine Lsg. von *o*-Oxymesitylalkohol in 15 Tln. Eg. mit einem großen Überschuß von Natriumnitrit, so entstehen gleichzeitig *5-Nitro-1,3,4-xylenol* (V.) (mit Wasserdämpfen flüchtig) und ein *Nitroxxylenolalkohol* (unflüchtig). Erstere Verb. $C_8H_9NO_6$ hat den F. 78°. Die zweite Verb. $C_9H_{11}NO_4$ bildet Nadeln vom F. 97° aus Methylalkohol oder Bzn. Na- u. K-Salz sind ll. in W. und intensiv rot gefärbt. — *Diacetylverb.* $C_{13}H_{18}NO_6$. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. F. 74°. Behandelt man Dibrom-*o*-oxymesitylalkohol mit salpetriger S., so entsteht unter Verdrängung der Carbinolgruppe *Dibromnitroxxylenol*, $C_8H_7Br_2NO_8$ (XII). Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 158°; sll. in den meisten



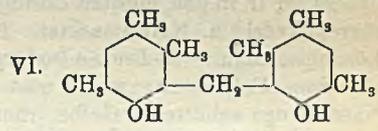
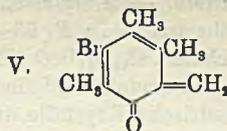
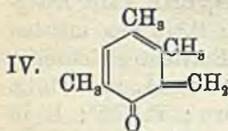
Lösungsmitteln. NH_4 Salz, tiefrot, wl. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_9Br_2NO_4$. Krystalle aus verd. Eg. F. 90°. (LIEBIGS Ann. 353. 335—56. 18/5. [27/2.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Th. Zincke u. C. v. Hohorst, *Über o-Pseudobromide und o-Methylenchinone aus o-Oxyisodurylalkohol*. (22. Mitteilung.) Der *o*-Oxyisodurylalkohol (*4-Pseudo-cumenol-3-carbinol*) (I) liefert normal reagierende Pseudobromide (II. u. III.). Dieselben zeichnen sich dadurch aus, daß sie leicht die entsprechenden *o*-Isodurylen-

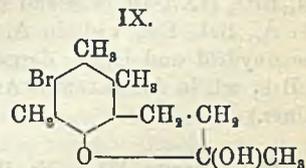
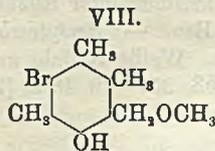
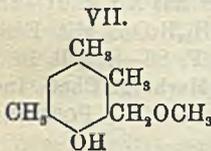
chinone (IV. und V.) neben deren Polymeren liefern. Die *o*-Methylenchinone erwiesen sich auch hier als sehr indifferente Körper und zeigen vor allen Dingen im Gegensatz zu den *p*-Methylenchinonen kein Additionsvermögen. Die *o*-Methylenchinone können danach bei den Umwandlungen der *o*-Pseudobromide nicht als Zwischenprodukte angenommen werden.



o-Oxyisodurylalkohol (4-Pseudocumenol-3-carbinol) (I.). Aus 12 g Pseudocumenol und 10 ccm 35%ig. Formaldehydsg. mit 5 g Kalk in 30–40 ccm W. bei 50°. Weiße Nadeln aus Bzn., F. 91–92°. Liefert mit Natriumnitrit Nitroverb., die noch nicht näher untersucht sind. — *Diacetylverb.* $C_{14}H_{18}O_4$. Mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 dargestellt. Farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol; F. 50–51,5°; II. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Kocht man *o*-Oxyisodurylalkohol mit 10 Tln. 5%ig. Natronlauge, so entsteht *o*-Dipseudocumenolmethan, $C_{10}H_{14}O_2$ (VI.). Dieselbe Verb. entsteht auch aus 2,8 g Pseudocumenol in 10 ccm A., 2 g 35%ig. Formaldehydsg. und 6 ccm konz. Salzsäure. Weiße Nadeln aus Bzl.; F. 171–172°; II.



in Ä. und Aceton, zwl. in A., Bzl. und Eg., wl. in Bzn. Liefert mit Alkali ein wl. Salz. Liefert mit Brom ein tiefrotes *Perbromid*, das sich in h. Aceton farblos löst. — *Diacetylverb.*, $C_{23}H_{28}O_4$. Mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 dargestellt. Blättchen aus A.; F. 130–131°; II. in Ä. und Aceton, zwl. in A. und Bzl. Leitet man in eine Lag. von 5 g Oxyisodurylalkohol in 50 g Bzl. oder in 25 g Eg. HBr ein, so entsteht *o*-Oxyisodurylpseudobromid, $C_{10}H_{13}BrO$ (II.). Weiße Nadeln aus Bzn.; F. 107–107,5°; II. in Ä., Bzl., Eg., zwl. in Bzn. Liefert mit h. W. unter Abspaltung von Formaldehyd *o*-Pseudocumenolmethan. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht die vorher beschriebene *Diacetylverb.* des Oxyisodurylalko-



hols. Mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 entsteht die *Acetylverb.* des Pseudobromids, $C_{15}H_{15}BrO_2$. Weiße Nadeln; F. 127–128°; II. in Aceton und Bzl., zwl. in Ä., A., und Eg., wl. in Bzn. — *o*-Oxyisodurylpseudochlorid, $C_{11}H_{13}ClO$ (analog II.) entsteht analog. Weiße Nadeln; F. 99–100°; II. in Ä., Bzl. und Eg., zwl. in Bzn. — *Acetylverb.* des Pseudochlorids, $C_{13}H_{15}ClO_2$. Weiße Nadeln; F. 116–117°. — *o*-Oxyisodurylmethyläther, $C_{11}H_{15}O_2$ (VII.), entsteht beim Kochen des Pseudobromids mit 10 Tln. Methylalkohol. Farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol; F. 44–45°; II. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. *Acetylverb.* Fl. — *o*-Oxyisodurylacetat, $C_{13}H_{15}O_3$, entsteht aus dem Pseudobromid (5 g) beim Kochen mit Eg. (10 g) und Natriumacetat (1 g). Weiße Nadeln aus Bzn. oder verd. Eg.; F. 57–58°; II. in

A., Bzl., Eg. und Bzn. — *o*-Isodurylenchinon, $C_{10}H_8O$ (IV.), entsteht gleichzeitig mit ihrem Polymeren beim Schütteln von 10 g Pseudobromid in 100 ccm Ä. mit 3%ig. Natronlauge. Gelbe, anscheinend monokline Prismen aus Methylalkohol; F. 128—129°; ll. in Ä., Bzl., zwl. in Bzn. u. A. Wenig reaktionsfähig. In konz. H_2SO_4 mit tieferer Farbe und unter B. amorpher Prodd. l. Wandelt sich in Lsg. im Sonnenlicht in harzige Prodd. um. — *Polymeres o*-Isodurylenchinon, $(C_{10}H_8O)_n$. Fast farblose, rhombische Tafeln aus Bzn.; F. 173—174°; ll. in Bzl., Chlf. und Aceton, wl. in Methylalkohol.

6-Brom-*o*-oxyisodurylpseudobromid, $C_{10}H_{13}Br_2O$ (III.). Entsteht am besten, wenn man 5 g *o*-Oxyisodurylalkohol in 25 ccm HBr-gesättigtem Eg. gelinde erwärmt und nach einiger Zeit 4 ccm Brom zusetzt. Weiße Nadeln aus Bzn.; F. 111—112°; ll. in Ä., A., Chlf., Aceton, zwl. in k. Bzn. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{14}Br_2O_2$. Mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 . Nadeln oder Blättchen aus Bzn.; F. 135—136°; ll. in Ä., A., Bzl., zwl. in Bzn. — *6*-Brom-*o*-acetoxyisodurylacetat, $C_{14}H_{17}BrO_4$. Aus dem Pseudobromid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. Weiße Nadeln aus Bzn.; F. 88—88,5°; ll. in Ä., A., Bzl., zwl. in Bzn. — *6*-Brom-*o*-oxyisodurylacetat, $C_{12}H_{16}BrO_3$. Aus dem Pseudobromid beim Kochen mit Eg. und Natriumacetat. Rhombische Tafeln aus Bzn.; F. 91—92°; ll. in Ä., A., Bzl., zwl. in Bzn., unl. in Alkali. — *6*-Brom-*o*-oxyisodurylmethyläther, $C_{11}H_{15}BrO_2$ (VIII.). Aus dem Pseudobromid beim Kochen mit Methylalkohol. Weiße Nadeln mit Bzn.; F. 94—94,5°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{17}BrO_3$. Mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. Nadeln aus Bzn.; F. 63—64°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *6*-Brom-*o*-isodurylenchinon, $C_{10}H_{11}BrO$ (V.). Entsteht gleichzeitig mit dem Polymeren, wenn man 10 g Pseudobromid in 100 ccm Ä. mit 3%ig. Natronlauge schüttelt. Gelbe, rhomboedrische Krystalle aus Bzn.; F. 155°; ll. in Bzl. und Chlf., zwl. in Ä., wl. in Bzn. und A. Sehr indifferent. In äth. Lsg. im Sonnenlicht geht es anscheinend in ein *bimolekulares Brom-o-isodurylenchinon*, $(C_{10}H_{11}BrO)_2$?, über. Weiße Nadelchen aus Aceton; F. 142—142,5°; ll. in Bzl. und Chlf., unl. in Alkali. — *Trimolekularcs Brom-o-isodurylenchinon*, $(C_{10}H_{11}BrO)_3$. Gelblichweiße Nadeln aus Bzl.-Bzn.; F. 255—257°; wl. in den meisten Lösungsmitteln außer Bzn. Ganz indifferent. Kocht man 10 g Pseudobromid mit 100 ccm Aceton und 25 ccm W., so entsteht *6*-Brom-*o*-oxyisodurylalkohol, $C_{10}H_{13}BrO_2$, u. ein Acetonkondensationsprod. Ersterer bildet weiße Nadeln aus Bzl.; F. 128—129°; ll. in Ä., A., Eg.; zwl. in Bzl., wl. in Bzn., l. in Alkali. Liefert mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 die oben beschriebene Diacetylverb. Das *Acetonkondensationsprodukt*, $C_{18}H_{17}BrO_2$ (IX.), ist in Alkali unl. Prismen oder Rhomboeder aus A.; F. 81—82°; ll. in Ä., Bzl., Eg., zwl. in A. und Bzn. — *Acetylverb.*, $C_{18}H_{19}BrO_3$. Mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 dargestellt. Weiße Nadeln aus A.; F. 86—87°; ll. in Ä. und Bzl., wl. in A. (LIEBIGS Ann. 353. 357—79. 18/5. [27/2.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Chr. Jensen, *Über die Fluorescenz einiger salicylsaurer Präparate unter der Einwirkung der β - und γ -Strahlen des Radiums*. Durch Zufall hat der Vf. gefunden, daß *Salipyrin* unter der Einwirkung von Radium stark fluoresciert. Das gleiche Verhalten zeigen ähnlich konstituierte Verbb., besonders die salicylsauren Salze der Metalle. Zur quantitativen Unters. der Fluorescenzfähigkeit wurden mit der betreffenden Substanz bestrichene Kartonstreifen im Dunkeln mit einem Bariumplatinocyanürstreifen als Normale photometriert und auf einer Millimeterskala so lange verschoben, bis sie mit diesem gleiche Helligkeit zeigten. Aus dem Abstände des Mittelpunktes der Flächen von dem Radiumpräparat konnte dann die relative Helligkeit berechnet werden. Wider Erwarten konnte diese Methode bei einiger Übung u. gut ausgeruhtem Auge mit recht großer Genauigkeit angewendet werden.

Der durchschnittliche Messungsfehler betrug nicht mehr als etwa 1%. Es ergab sich, daß *Salipyrin*, *Salicylamid* und die *salicylsauren Salze* des Ba, Cd, Sr u. Zn das stärkste Fluoreszenzvermögen von allen untersuchten Stoffen besitzen, u. zwar übertrifft Salipyrin das Bariumplatincyannür um etwa das 4,8-fache. Die Fluoreszenz wird im wesentlichen durch die β -Strahlen hervorgerufen, die α -Strahlen waren abgeblendet. Die durch Röntgenstrahlen erzeugte Fluoreszenz geht der durch β -Strahlen erzeugten nicht parallel. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 187—94. [5/3.] Hamburg. Phys. Staatslab.) SACKUR.

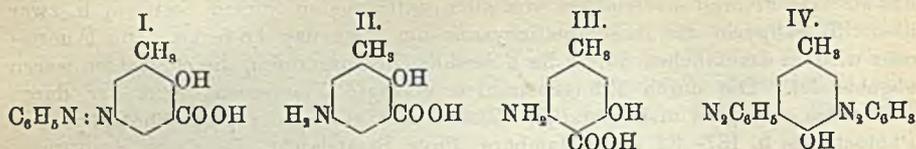
S. Bondi, *Synthese der Salicylursäure*. Zwecks Aufbau der *Salicylursäure* aus Salicylsäure und Glykokoll wurde zunächst das Hydrazid u. Azid der Salicylsäure nach STRUVE u. RADENHAUSEN (Journ. f. prakt. Ch. 52. 227) dargestellt; das Acid läßt sich nun in alkal. Lsg. mit Glykokoll nach folgender Gleichung verbinden:



Salicylsäurehydrazid, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CONH}\cdot\text{NH}_2$. — 30,4 g frisch dest. Salicylsäureester (Kp. 117°) werden mit 14,7 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt; nach 2¼ Stunden beginnt die Krystallisation, und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem harten Krystallkuchen. Ausbeute 30 g. Aus 95%igem A. umkrystallisiert, F. 147°. — *Salicylursäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. — 3 g Salicylsäurehydrazid werden in 20 ccm n.-HNO₃ in 50 ccm W. gel., durch tropfenweises Zufügen von 20 ccm n. NaNO₂-Lsg. in die eisgekühlte Lsg. entsteht das Azid der Salicylsäure. Dasselbe besteht aus Krystallblättchen von zu Tränen reizendem Geruch. Das feuchte Azid wird portionenweise in eine gekühlte Lsg. von 1,6 g Glykokoll in 20 ccm n. NaOH u. 50 ccm W. eingetragen. Nach weiterem Zufügen von 23 ccm n. NaOH tritt völlige Lsg. ein. Die mit Ä. ausgeschüttelte Fl. wird mit H₂SO₄ angesäuert, mit Essigester ausgeschüttelt. Aus dem Essigester fallen beim längeren Stehen Krystalle von einer nach Umkrystallisieren aus A. bei 230—231° schmelzenden Substanz; diese ist wl. in A., Essigester, Aceton, Ä., Bzl., Chlf. — Der Essigester wird durch Absaugen von diesen Krystallen getrennt, abdestilliert, der Rest im Vakuum getrocknet. So erhält man 2,5 g einer sich fettig anführenden, farblosen Krystallmasse. Zur Reinigung wurde die alkoh. Lsg. (1 g in 3 ccm A.) mit 30 ccm h. Bzl. gemischt und gekocht. Beim Abkühlen gewinnt man lange, seidenglänzende, beim Zerreiben stark elektrisch werdende Nadeln. F. bei 170°, bei 165° beginnt zu sintern. Die trübe Schmelze wird erst bei 171 bis 172° völlig klar. Ll. in A., Methylalkohol, Essigester, Aceton. Wl. in k., gut l. in sd. W. Geht beim Erhitzen mit W. in das hochschm. Prod. über. — Wl. in Bzl., Ä., PAe., Chlf. — *Ag-Salz der Salicylursäure*, aus sd. W. umkrystallisiert, feine, kurze Nadeln. In den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln fast unl. Einige Stunden mit HCl gekocht, erhält man die reine Salicylsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 170—76. 20/6. [19/5.] Wien. Med.-chem. Lab. d. Wiener allgem. Poliklinik.) RONA.

Ernesto Puxeddu und Enrico Macconi, *Azoderivate einiger Kresotinsäuren*. In Fortführung der Unterss. von PUXEDDU (Gaz. chim. ital. 36. II. 87; C. 1906. II. 1058) haben Vff. neue Azoderivate der Kresotinsäuren dargestellt, die leicht rein zu erhalten waren. Sie sind l. in verd. Alkalien, besonders in der Wärme, unl. in W. und in verd. Mineralsäuren, l. in H₂SO₄ und organischen Solvenzien und geben mit Phenylhydrazin die entsprechenden Aminooxysäuren. Abgesehen von dem Benzolazo- u. p-Toluolazoderivat der o-Kresotinsäure sind die neuen Azoverbb. auffallenderweise kl. in Alkalicarbonaten. Die Struktur der Azoverbb. bedarf noch in mancher Hinsicht der Aufklärung.

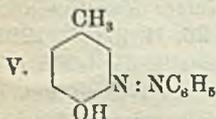
Experimenteller Teil. *Benzolazoderivat der o-Kresotinsäure*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$ (Formel I.). Man behandelt 20 g Anilin mit 60 ccm rauchender HCl, diazotiert mit



55 ccm 20%ig. $NaNO_2$ u. gießt die Diazolsg. in 30 g o-Kresotinsäure, F. 164—165°, in 180 ccm 20%ig. NaOH. Gelbrote Schuppen, F. 199°, ll. in A., Ä., Chlf., l. in verd. Alkalien u. Alkalicarbonaten, l. in H_2SO_4 ; reagiert energisch mit rauchender HNO_3 , färbt konz. HCl rot und gibt, in absolut äth. Lsg. mit $FeCl_3$ eine weinrote Färbung, die auf Zusatz von neuem Ferrisalz sich bräunt. Na-Salz, aus der Lsg. der S. in verd. NaOH beim Durchleiten von CO_2 . Nadelförmige, prismatische Krystalle, F. über 300°, unl. in Alkalicarbonaten, l. in Alkalien. Mit überschüssigem Phenylhydrazin liefert die S. (5 g) die entsprechende Aminoxyssäure (Formel II.), F. unter Zers. gegen 267°, nach NIETZKI u. RUPPERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3476) F. über 300°. — *o-Toluolazoderivat der o-Kresotinsäure*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$. B. Wie die entsprechende Benzolazoverb., ausgehend vom o-Toluidin. Gelbgrünes Pulver (aus A.), u. Mk. sehr feine Krystalle, bei 210° schm. u. bei 212° sich zers., l. in organischen Solvenzien, unl. in verd. HNO_3 . Liefert mit Phenylhydrazin die schon beschriebene Aminoxyssäure. Das isomere *p-Toluolazoderivat* bildet ein gelbrotes Pulver (aus verd. A.), F. 195°, das entsprechende β -Naphthylazoderivat ein braunes, fast schwarzes Pulver, $C_{18}H_{14}O_3N_2$, F. 229°, fast unl. in Alkalicarbonaten.

Benzolazoderivat der m-Kresotinsäure, $C_{14}H_{12}O_3N_2$. B. Man diazotiert 10 g Anilin in 30 ccm konz. HCl nach vorheriger Kühlung mit 33 ccm 20%ig. $NaNO_2$ u. gibt die Diazolsg. zu einer Lsg. von 15 g m-Kresotinsäure, F. 176—177°, in 90 ccm 20%ig. NaOH. Dunkelgelbe, prismatische Nadelchen (aus A.), F. 216°, unl. in W., ll. in organischen Solvenzien, besonders in A., l. in verd. Alkalien, etwas l. in Carbonaten. Na-Salz, $C_{14}H_{11}N_2O_3Na$, prismatische Nadelchen, F. über 300°, l. in organischen Solvenzien. Mit Phenylhydrazin liefert die S., allerdings langsamer als das o-Isomere, die bereits von NIETZKI u. RUPPERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3476; C. 91. I. 59) beschriebene entsprechende δ -Aminosäure (Formel III.), weiße M., F. 266°. Das homologe *o-Toluolazoderivat der m-Kresotinsäure*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$, bildet ein gelbliches Pulver, F. 212°, l. in Alkalien, etwas l. in Carbonaten (Na-Salz, gelbgraue M.), das entsprechende *p-Derivat*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$, kleine, rote Nadeln (aus verd. A.), F. 225°, l. in A., Bzn., Ä. und das β -Naphthylazoderivat, gelbgrünes, amorphes Pulver, F. 237°. Mit Phenylhydrazin liefern diese Azoverbb. sämtlich das entsprechende δ -Aminoderivat.

Einw. des Diazoniumsalzes auf die p-Kresotinsäure. Man behandelt 20 g Anilin mit 10 ccm HCl und diazotiert mit 105 ccm 20%ig. $NaNO_2$ u. gießt die Diazolsg. in 30 g p-Kresotinsäure, F. 150—151°, in 180 ccm 20%ig. NaOH. Man erhält so a) ein *Diazo-p-kresol*, $C_{19}H_{16}ON_4$, wohl der Formel IV. tiefrote, nadelförmige Prismen, F. 180°, l. in organischen Solvenzien, l. in verd. Alkalien mit Rotviolettfärbung; färbt sich mit konz. HCl blau, u. b) *Monoazo-p-kresol* (Formel V.), gelbe Schuppen (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 131), F. 107—108°, ll. in A., Chlf. und Bzn. (Gaz. chim. ital. 37. I. 63—62. 12/2. 1907. [18/9. 1906.] Cagliari. K. pharmazeut. Univ.-Inst.)



ROTH-Cöthen.

Ernest Fourneau, *Über die Oxyaminosäuren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences

138. 766; C. 1904. I. 1195.) *Phenyldimethylaminomilchsäure*, $C_{11}H_{16}O_3N \cdot H_2O = C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot COOH$, durch 24-stdg. Erhitzen von 42 g Phenylchlormilchsäure mit 150 ccm einer 25%ig. Lsg. von Dimethylamin in Bzl. u. Entfernen des gebildeten Dimethylaminchlorhydrats durch Aceton, Würfel aus 90%ig. A., beginnt bei 145° zu schm., wird bei 150° unter Gasentw. wieder fest und zers. sich dann völlig gegen 205°, unl. in Chlf. und Aceton, swl. in A., zl. in W., reagiert Lackmus gegenüber neutral. Na-Salz, Nadeln aus absol. A., F. 144°. $Cu \cdot C_{11}H_{16}O_3N$, hellblaue Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser, verwandelt sich bei längerem Kochen der wss. Lsg. oder beim Trocknen vor 100° in das unl., dunkelblaue, wasserfreie Salz. — Chlorhydrat des *Methylesters*, $C_{12}H_{18}O_3NCl$, durch Esterifizierung der S. mittels Holzgeist und HCl-Gas, Nadeln aus Aceton + absol. A., F. 175° unter Zers., ll. in W. und A. — Chlorhydrat des *Äthylesters*, $C_{13}H_{20}O_3NCl$, Nadeln, F. 197°. $C_{13}H_{20}O_3NCl \cdot AuCl_3$, dunkelgelbe Blättchen aus sd. W., F. 162°, wl. in W., ll. in A. Pt-Salz, zl. in W., zers. sich bei 203°, ohne zu schm. Der aus dem Chlorhydrat durch Ag_2O in Freiheit gesetzte freie Äthylester siedet unter 24 mm Druck unzers. bei 170–171°. Das aus dem Chlorhydrat des Äthylesters u. Benzoylchlorid in Ggw. von $NaHCO_3$ dargestellte *Benzoylderivat*, $C_{30}H_{44}O_4NCl$, krystallisiert aus A. + Ä. in Nadeln, F. 172–173°, l. in A., wl. in Aceton und W., und zeigt anästhesierende Wrkg.

Läßt man Dimethylamin in Benzollsg. in unzureichender Menge auf *Phenylchlormilchsäureäthylester* einwirken, so erhält man ein Gemisch von Phenyldimethylaminomilchsäuredimethylamid, Phenylchlormilchsäuredimethylamid u. Phenylglycidsäureäthylester, während bei der Einw. von überschüssigem Amin lediglich das erste der drei Prodd. entsteht. — *Phenylchlormilchsäuredimethylamid*, $C_{11}H_{14}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CHO \cdot CHCl \cdot CON(CH_3)_2$, große Blättchen aus verd. A., F. 140°, unl. in Ä. u. kaltem W., wl. in kaltem Bzl., l. in A., unl. in SS. u. Alkalien, sehr beständig gegen letztere, geht beim Erhitzen mit Dimethylamin im Rohr auf 130° in Phenyldimethylaminomilchsäuredimethylamid über. — *Phenyldimethylaminomilchsäuredimethylamid*, $C_{13}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$, Nadeln aus W., F. 148°, ll. in A. u. Chlf., wl. in Ä. u. W., bläut Lackmuspapier, krystallisiert unter gewissen Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen aus Ä. in großen, zentimeterlangen Krystallen mit 1 Mol. W., welches bei gewöhnlicher Temperatur entweicht. $C_{13}H_{20}O_3N_2 \cdot HCl$, prismatische Krystalle aus A. + Ä., F. 210°. Pt-Salz, orangefarbene Nadeln aus A., F. 118°, ll. in W., wl. in A. $C_{13}H_{20}O_3N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, kanariengelbe Krystalle aus verd. A., F. 81°, zersetzt sich oberhalb 110°, swl. in W., ll. in A. — *Benzoylderivat*, $C_{30}H_{44}O_4N_2$, Tafeln aus Aceton, F. 156°, unl. in W., l. in Chlf. und sd. A. Das Chlorhydrat des Benzoylderivats bildet lange Krystallbüschel von bitterem Geschmack und stark saurer Rk., F. 200° unter Zers., das Pt-Salz hellrote Blättchen, F. 180°. — Der *Phenylglycidsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot O \cdot CH} \cdot COOC_2H_5$, bildet sich in beträchtlicher Menge neben Phenylchlormilchsäuredimethylamid u. wenig Phenyldimethylaminomilchsäuredimethylamid, wenn nur 1 Mol. Amin auf 1 Mol. Ester genommen wird. Durch Einw. von überschüssigem Amin geht der Glycidester vollständig in Phenyldimethylaminomilchsäuredimethylamid über.

In analoger Weise entsteht aus Diäthylamin und Phenylchlormilchsäureester *Phenyldiäthylaminomilchsäurediäthylamid*, Nadeln aus Ä. + PAe., F. 92–93°, leichter l. als das Dimethylaminoderivat, bezw. *Phenylchlormilchsäurediäthylamid*, Nadeln aus Ä. + PAe., F. 149°.

Aus Monomethylamin und Phenylchlormilchsäureäthylester erhält man *Phenylmethylaminomilchsäuremethylamid*, $C_{11}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH(NHCH_3) \cdot CO \cdot NHCH_3$, Nadeln aus Aceton, F. 153°, swl. in Bzl., unl. in PAe., ll. in h., swl. in k. Aceton, ll. in h. A. u. Chlf. $C_{11}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl + H_2O$, Krystalle aus A., erweichen

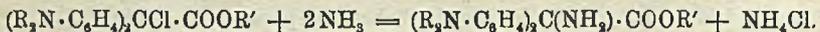
bei 192°, schm. gegen 215° unter Zers., l. in W. Als Nebenprod. entsteht *Phenylchlormilchsäuremethylamid*, Nadeln aus A. + Ä., F. 141°. — *Jodmethylat*, Prismen, F. 205° unter Zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 549—58. 20/5. Untersuchungs-lab. d. Firma POULENC FRÈRES.) DÜSTERBEHN.

B. Ciusa, *Einwirkung von Hydroxylamin auf die Ketone vom Typus RCH:CH:CH:CO·R*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 209—13. — C. 1906. II. 1842.) ROTH-Cöthen.

Henri de Béville, *Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die cyclischen Alkylidenketone*. (Vgl. HALLER u. BAUER, C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 971; C. 1906. I. 1827.) Durch die Publikation von KOHLER (Amer. Chem. Journ. 37. 369; C. 1907. I. 1538) veranlaßt, berichtet Vf. über die vorläufigen Ergebnisse seiner Verss. Aus C_2H_5MgJ u. aktivem Benzyliden-m-methylcyclohexanon erhielt Vf. ein krystallinisches *Prod.*, $C_{18}H_{22}O$, F. 135° u. eine farblose, angenehm riechende *Flüssigkeit* vom Kp_{10} . 160—162°, welcher wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{20}$ zukommt, aus n. Propylmagnesiumjodid und Benzyliden-m-methylcyclohexanon die beiden *Verbb.* $C_{17}H_{24}O$, weiße Nadeln aus Holzgeist, F. 84°, u. $C_{17}H_{22}$, Fl., Kp_{14} . 180 bis 184°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1221—22. [3/6.*]) DÜSTERBEHN.

James Ernest Marsh und Robert de Jersey Fleming Struthers, *Dijodcampher*. Bei der Einw. von *alkal. Mercurijodidjodkalium* auf *Campher* entsteht ein *Mercuriderivat des Camphers*, unl. in W., l. in A., das mit Jod in Mercurijodid und *Dijodcampher* übergeht. Letzterer bildet gelbe Krystalle, F. 108°, l. in A., Bzl., Chlf., PAe. und ist in Chlf. rechtsdrehend; er ist in fester Form beständig, wird aber in Lsg. durch Licht unter Abspaltung von Jod zers. (Proceedings Chem. Soc. 23. 119. 29/4. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

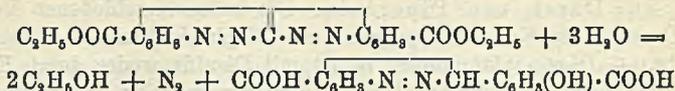
A. Guyot, *Synthese der Auramine mit Hilfe der Oxalsäureester*. Versetzt man die indigoblauen Lsgg. der neutralen Salze der *Tetraalkyldiaminodiphenylglykolsäureester* (S. 143) mit NH_3 , so fällt nicht das korrespondierende freie Hydrol, sondern ein *Tetraalkyldiaminodiphenylaminoessigester* aus:



Diese neuen *Verbb.* sind nichts anderes als exocarboxylierte Leukauramine. Sie lösen sich wie die Leukauramine in Eg. mit intensiv blauer Farbe und kondensieren sich mit den tertiären aromatischen Aminen unter Austritt von NH_3 zu *Triphenylmethanderivaten*. So entsteht durch kurzes Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von Dimethylanilin und Tetramethyldiaminodiphenylaminoessigester in Eg.-Lsg. auf dem Wasserbade in quantitativer Ausbeute *Hexamethyltriaminotriphenylaminoessigester* (S. 144). Durch Oxydation der diesen Tetraalkyldiaminodiphenylaminoessigestern zugrunde liegenden freien SS. in schwach alkal. Lsg. mit verd. Ferricyankaliumlsg. erhält man augenblicklich die korrespondierenden *Auramine*. Zur Oxydation ist Ferricyankalium der von ALBRECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1408) vorgeschlagenen HNO_3 vorzuziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1219 bis 1220. [3/6.*]) DÜSTERBEHN.

H. Duval, *Über einen neuen Bisazotypus*. Der *Diaminodiphenylmethandicarbonsäureäthylester* (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 341; C. 1906. I. 936), erhalten durch Reduktion der korrespondierenden Nitroverb. mit $SnCl_2$ in alkoh. Lsg., diazotiert sich n. in stark saurer Lsg. und bei niedriger Temperatur, bildet dagegen, wenn die Fl. nicht genügend sauer, oder die Temperatur nicht niedrig genug ist, eine Bisazoverb., den *Bisazodiphenylmethandicarbonsäureäthylester* von der Formel:

$C_6H_5OOC \cdot C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \cdot N : N \cdot C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$; gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 280° unter Zers., swl. in den organischen Lösungsmitteln. Durch Erhitzen mit 25%ig. H_2SO_4 auf 150° wird der Ester gemäß der Gleichung:



in *Azodiphenylmethanoxydicarbonsäure*, hellgelbe Nadeln aus Pyridin, unl. in den organischen Lösungsmitteln und den Mineralsäuren, durch Erhitzen mit HCl im

Rohr auf 150° in *Azodiphenylmethanchlordicarbonsäure*, $COOH \cdot C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot Cl \cdot COOH$, verwandelt. Na-Amalgam reduziert die Azodiphenylmethanoxydicarbonsäure zur korrespondirenden, farblosen Hydrazoverb., welche bei der Einw. von HgO die Azoverb. regeneriert, C_6H_5J ist ohne Wrkg. auf die letztere, Essigsäureanhydrid überführt sie in ein Monoacetylderivat.

Azodiphenylmethanoxydicarbonsäureäthylester, Nadeln aus Bzl., F. 204°, unl. in NH_3 , den Alkalicarbonaten und Mineralsäuren, l. in den Ätzalkalien, färbt sich mit $FeCl_3$ blau. — *Acetylderivat des Azodiphenylmethanoxydicarbonsäureesters*, F. 218°, färbt sich mit $FeCl_3$ nicht. — *Azodiphenylmethanchlordicarbonsäureäthylester*, F. 151° (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1222—24. [3/6.*]) DÜSTERBEHN.

Hans Th. Bucherer und Franz Seyde, *Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen*. (IV. Mitteilung.) Nach der Disulfitmethode (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 70. 345; C. 1904. II. 1501) läßt sich Benzylamin aus benzylierten α -Naphthylaminsulfosäuren frei von Nebenprodd. u. in guter Ausbeute darstellen; Dibenzylamin ist anscheinend unter Verwendung von α -Naphthylaminsulfosäuren nicht erhältlich. Für die Gewinnung von Piperazin empfiehlt sich die Anwendung der entsprechenden ll. Dinaphthylsulfosäuren. — Die Darst. arylsubstituierter β -Naphthylamine mittels der Sulfitmethode unter Verwendung von β -Oxynaphthoesäure erwies sich als einer großen Ausdehnung fähig u. ist auch in solchen Fällen durchführbar, in denen die bisherigen Methoden wegen der erforderlichen hohen Temperaturen versagen. — Durch die Anwendung der Sulfitrk. zur Konstitutionsaufklärung von Naphthalinderivaten wurde die Richtigkeit der bisherigen Annahmen über die Beziehungen zwischen Nigrotinsäure, Dioxynaphthalinsulfosäure G u. Aminonaphtholsulfosäure γ gezeigt.

Experimentelles. Darst. von Benzylamin. *1,4-Naphthylaminsulfosäure* kondensiert sich in Sodalsg. mit 1 Mol. Benzylchlorid bei 90—95° zu *Benzyl-1-naphthylamin-4-sulfosäure*, $C_{17}H_{15}O_2SN$; büschelige Krystalle (aus h. verd. H_2SO_4) oder weißgelbe Nadelchen (aus viel h. W.). Das Na-Salz bildet weiße Nadeln. — In Na-Acetatlg. führt die Rk. in der Hauptsache ebenfalls zu Benzyl-naphthionsäure; nebenbei erfolgt geringfügige Abspaltung der Sulfogruppe und B. von *Dibenzyl- α -naphthylamin*, $C_{24}H_{21}N$; weiße Nadeln (aus h. A.); die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. $C_{24}H_{21}N \cdot HCl$, weißes, krystallinisches, durch W. zersetzliches Pulver. — *1,4,7- und 1,4,8-Naphthylaminindisulfosäure* liefern mit 1 Mol. Benzylchlorid in Sodalsg. *1,4,7- u. 1,4,8-Benzyl-naphthylaminindisulfosäure*, die rein nicht erhältlich sind. — Dibenzyl-naphthylaminsulfosäure ist durch Einw. von $2\frac{1}{2}$ Mol. Benzylchlorid auf Naphthionsäure in sd. Acetatlg. nicht darstellbar, ebensowenig die Dibenzyl-derivate der 1,4,7- und 1,4,8-Naphthylaminsulfosäure. — Die Umkoechung der benzylierten Naphthylaminsulfosäuren erfolgt durch längeres Erhitzen mit 15 Mol. Disulfit, bis durch Kombination mit p-Nitrodiazobenzol keine Abnahme des Ausgangsprod. u. keine Zuuahme der Naphtholsulfosäure mehr beobachtet wird. Benzyl-naphthion-

säure gibt 70%, 1,4,7-Benzyl-naphthylamin-disulfosäure 77,4%, die 1,4,8-Verb. 74,4% Benzylamin. Die benzylierten Disulfosäuren lassen sich in kürzerer Zeit (7 Stdn.) umkochen als die schwerer l. Benzyl-naphthylamin-monosulfosäure (12 Stdn. bei 125° im Autoklaven).

Verss. zur Darst. von Piperazin. Die unter verschiedenen Bedingungen versuchte Darst. eines Kondensationsprod. aus Naphthionsäure und Äthylbromid gelang nicht. — *Di- α -naphthylpiperazin* ist mit Disulfit weder durch Erhitzen am Rückflußkühler, noch im Rohr auf 125–150° in Piperazin- u. α -Naphthol spaltbar. Sehr geringe Mengen von *Piperazin* entstehen durch Spaltung der aus Dinaphthylpiperazin mit Monohydrat erhältlichen Sulfosäure mit Disulfit im Rohr bei 140–160°.

Darst. arylierter β -Naphthylamine. Durch 15 stdg. Kochen von 39 g β -Naphthol-6,8-disulfosäure mit 10,8 g p-Phenylendiamin, 100 ccm W. und 120 ccm 36%iger Disulfitlösung entsteht *p-Aminophenyl- β -naphthylamin-6,8-disulfosäure*, $C_{16}H_{14}O_6N_2S_2$; gelbliche, mkr. Nadelchen (aus W.), sll. in h., weniger l. in k. W. $Na \cdot C_{16}H_{14}O_6N_2S_2$, Krystalle (aus verd. HCl). — Mit p-Aminophenol entsteht analog *p-Oxyphenyl- β -naphthylamin-6,8-disulfosäure*, $C_{16}H_{13}O_7NS_2$. $Na \cdot C_{16}H_{13}O_7NS_2$, weißgelbe Nadelchen (aus h. konz. HCl), sll. in W. Auch das neutrale Na-Salz ist sll. in W. — β -Naphthol-3,6-disulfosäure reagiert infolge der hindernden Wrkg. der o-ständigen Sulfogruppe auch bei 125–150° im Autoklaven nicht mit Anilin oder p-Phenylendiamin u. Disulfit. β -Naphthol-6-sulfosäure gibt mit $\frac{1}{2}$ Mol. p-Phenylendiamin u. Disulfit ein Prod., dessen Zus. zwischen Di- u. Mononaphthyl-p-phenylendiamin liegt. — *Acetyl-p-aminophenyl- β -naphthylamin-6-sulfosäure*, $C_{18}H_{18}O_4N_2S$, aus p-Aminophenyl- β -naphthylamin-6-sulfosäure u. Acetanhydrid bei 50–60°; ll. in W.; gibt mit p-Nitrodiazobenzol einen violetten, unbeständigen Azofarbstoff. $Na \cdot C_{18}H_{18}O_4N_2S$, blautichig, krystallinisches Pulver.

2-Oxy-3-naphthoesäure reagiert im Gegensatz zu β -Naphthol sehr leicht mit aromatischen Aminen und Disulfit unter Abspaltung des Carboxyls. Durch 6- bis 8-stdg. Erhitzen von 25 g in Alkali gel. β -Oxynaphthoesäure mit 25 g p-Toluidin u. 250 g 36%ig. Disulfit auf dem Wasserbad erhält man *p-Tolyl- β -naphthylamin*, $C_{17}H_{16}N$; weiße, glänzende Blättchen (aus h. A.), F. 102–103°; die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. — Analog entstehen: *m-Tolyl- β -naphthylamin*, $C_{17}H_{15}N$; weiße Nadelchen (aus A.-W.), F. 67–68°; ll. in h., weniger l. in k. A. mit blauer Fluorescenz; ll. in Bzl., Aceton, Lg., Ä. — *o-Tolyl- β -naphthylamin*, $C_{17}H_{15}N$; büschelige Säulchen (aus Lg.), F. 105°; sll. in Bzl., Aceton, Ä., Chlf., A., Lg. HCl-Salz; Krystalle, l. in A. mit blauer Fluorescenz. — *m-Xyl- β -naphthylamin*, $C_{18}H_{17}N$; durchsichtige, rhombische Säulen (aus Lg.), F. 40°; sll. in organ. Lösungsmitteln. HCl-Salz, mkr. rhombische Tafelchen, l. in A. mit blauer Fluorescenz. — *p-Methoxyphenyl- β -naphthylamin*, $C_{17}H_{15}ON$; weiße, lanzettförmige (aus A.) oder rhombische (aus h. Lg.) Blättchen, F. 104°; ll. in Bzl., Ä., h. A. u. h. Lg., weniger l. in k. A. u. Lg.; die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. — *o-Methoxyphenyl- β -naphthylamin*, $C_{17}H_{15}ON$; kugelig angeordnete Blättchen (aus h. A.-W.), F. 68°; sll. in organ. Lösungsmitteln. HCl-Salz, krystallinisch, l. in A. — *p-Äthoxyphenyl- β -naphthylamin*, $C_{18}H_{17}ON$; glänzende, weiße Blättchen (aus Lg.), F. 95°; ll. in Bzl., Aceton, Chlf., h. A. und Lg., weniger l. in k. Lg. u. A.; die alkoh. Lsg. fluoresciert blau.

m-Aminotolyl- β -naphthylamin, $C_{17}H_{16}N_2$; rötliches Krystallpulver (aus viel h. Lg.), F. 95°; sll. in Bzl., A., Ä., Aceton, swl. in k., besser l. in h. Lg. HCl-Salz, weiße, an der Luft violett werdende Nadelchen (aus h. verd. HCl), F. 205° unter Zers. — *p-Aminophenyl-2-aminonaphthalin*, $C_{16}H_{14}N_2$; glänzende Nadelchen (aus Lg. oder Bzl.-Lg.), F. 94°; sll. in Bzl., Aceton, Ä., A., in letzterem mit blauer Fluorescenz; swl. in k., besser l. in h. Lg.; etwas l. in h. W. — $C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl$, aus der Base u. verd. HCl; farblose, beim Aufbewahren grün werdende Nadelchen (aus W.), F. gegen 240° unter Zers.; etwas l. in sd. W. — $C_{16}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, entsteht durch Ein-

eiten von HCl in die Bzl.-Lsg. der Base; F. 240°; ll. in w. W., beim Erkalten scheidet sich das Monohydrochlorid aus. Ll. in A. mit blauer Fluorescenz; färbt sich beim Aufbewahren grün. — *Acetyl-p-aminophenyl-β-naphthylamin*, $C_{18}H_{16}ON_2$, aus der Base und Acetanhydrid in wss. A. bei 50°; strahlige Stäbchen (aus Bzl.), F. 160°; l. in A. — Die Darst. der entsprechenden Diacetylverb. gelang nicht. — Wendet man bei obigen Verss. statt der β -Oxynaphthoesäure β -Naphthol an, so erfolgt Kondensation nur, wenn man tagelang am Rückflußkühler erhitzt und durch Zusatz von NaCl bei Siedetemperatur auf 103–104° bringt.

Anthranilsäure gibt mit in A. gel. 2,3-Oxynaphthoesäure u. Disulfit *Naphthyl-anthranilsäure*, $C_{17}H_{13}O_3N$; Nadelchen (aus A.), F. 203°. — 5-Aminosalicylsäure gibt β -Naphthyl-5-amino-o-oxycenzoesäure, $C_{17}H_{13}O_3N$; gelbe Nadeln (aus A.) oder viereckige, mkr. Blättchen (aus h. Bzl.), F. 176°; ll. in A., Bzl., Aceton, wl. in Lg.; fast unl. in k. W. — Aus Metanilsäure: *Phenyl-β-naphthylamin-3'-sulfosäure*, $C_{16}H_{13}O_3NS$; ll. in W., swl. in A.; gibt mit Cu-Acetat ein in W. wl. Cu-Salz. Na· $C_{16}H_{13}O_3NS$, weiße, skulenförmige Nadelchen (aus W. und A.). — Aus Sulfanilsäure: *Phenyl-β-naphthylamin-4'-sulfosäure*, $C_{16}H_{13}O_3NS$, liefert ein hellgrünes, wl. Cu-Salz. Na· $C_{16}H_{13}O_3NS$, krystallinisches Pulver, ll. in wss. A., wl. in W. — *Pararosanilin* und *Safranin* geben mit β -Oxynaphthoesäure ein Gemisch verschieden naphthylierter Fuch sine, bezw. Safranine.

Der Verlauf der Sulfitrk. hängt von dem β -Naphthylderivat u. von dem Amin ab. Günstige Ausbeuten liefern die p-subst. Amine, während die o-substituierten zur B. öligler Prodd. neigen u. schlechtere Ausbeuten geben. — Im Gegensatz zur β -Oxynaphthoesäure verändert sich ihr Ester beim Erhitzen mit Disulfitlg. nicht u. liefert infolgedessen auch mit Aminen u. Disulfit keine arylsubstituierten β -Naphthylamin-carbonsäureester. Mit Ammoniumsulfid u. NH_3 im Rohr bei 125° gibt er β -Oxynaphthoesäureamid, $C_{11}H_9O_2N = C_{10}H_8(OH)(CO \cdot NH_2)$; gelbe, glänzende Blättchen (aus h. A.), F. 215–16°; ll. in Alkali mit gelber Farbe; l. in h., unl. in k. Sodalg.

Die technische 2,8-Dioxynaphthalin-3-carbon-6-sulfosäure (*Nigrotinsäure*) enthält ziemlich viel 2-Oxy-3-naphthoe-6-sulfosäure und liefert infolgedessen mit p-Toluidin u. Disulfit u. a. *p-Tolyl-β-naphthylamin-6-sulfosäure*. Man reinigt die Nigrotinsäure durch Erhitzen der schwach sauren Lsg. mit überschüssigem p-Toluidin; beim Erkalten krystallisiert dieses mit den Verunreinigungen aus, während das p-Toluidinsalz der Säure (rhombische Täfelchen) in Lsg. bleibt u. in das saure Na-Salz (hellgelbes, krystallinisches Pulver) übergeführt wird. Die gereinigte S. gibt mit p-Toluidin und Disulfit wenig *p-Tolyl-2-amino-8-naphthol-6-sulfosäure* (p-Tolyl- γ -säure), $C_{17}H_{15}O_4NS$; mkr. Nadelchen. — Mit Disulfit liefert Nigrotinsäure eine mit der durch Verschmelzen von G-Salz entstehenden identische *Dioxynaphthalinsulfosäure*, mit NH_3 u. Ammoniumsulfid im Autoklaven bei 140–150° *2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 249–93. 26/4. Dresden. Lab. f. Farbenchemie und Färbereitechnik d. Techn. Hochsch.) BLOCH.

Mario Betti, *Chemische Konstitution und Rotationsvermögen*. Zur Aufklärung der schon vielfach untersuchten Frage über Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Drehungsvermögen hat Vf. das von ihm in seine optisch-aktiven Bestandteile gespaltene β -Naphtholbenzylamin, $CH(C_6H_5)(NH_2)(C_{10}H_7OH)$ (vgl. Gaz. chim. ital. 36. II. 392; C. 1906. II. 1614) benutzt, da es eine einfache Konstitution besitzt, dabei ein hohes Drehungsvermögen zeigt, Gruppen von sehr verschiedener M. neben dem asym. C enthält und mit aromatischen Aldehyden leicht Verb. vom Typus $CH(C_6H_5)(N:CHR)(C_{10}H_7OH)$ ergibt. Von letzteren wurden durch einfaches kurzes Erhitzen der alkoh. Lsgg. gleicher Mol. des β -Naphtholbenzylamins, $[\alpha]_D = +58,9^\circ$, und des betreffenden Aldehyds (letzterer etwas im Überschuß) dargestellte Verb. der Base mit a) *Benzaldehyd*, weiße, glänzende Nadeln, F. 158°

(r-Verb. schm. bei 150°), $[\alpha]_D = +110^\circ 72'$, b) *Cuminaldehyd*, $C_{10}H_{10}ON$, lange, feine Nadeln, F. 155–156°, $[\alpha]_D = +196^\circ 97'$, c) *Salicylaldehyd*, gelbe Nadelchen, F. 164° (r-Verb. schm. bei 174°) $[\alpha]_D = -15^\circ 65'$, d) *p-Oxybenzaldehyd*, $C_{10}H_{10}O_2N$, F. 181–182°, $[\alpha]_D = +297^\circ 31'$, e) *Methylsalicylaldehyd*, $C_{11}H_{12}O_2N$, kleine weiße Nadeln, F. 152°, $[\alpha]_D = +243^\circ 60'$, f) *Anisaldehyd*, $C_{10}H_{10}O_2N$, Nadeln, F. 137 bis 139°, $[\alpha]_D = +314^\circ 48'$, g) β -*Oxynaphthaldehyd*, $C_{16}H_{14}O_2N$, gelbliche Kryställchen, F. 218°, $[\alpha]_D = -232^\circ 34'$, h) β -*Methyloxynaphthaldehyd*, strohfarbene Krystalle, F. gegen 145°, $[\alpha]_D = +133^\circ 42'$, i) *Protocatechualdehyd*, strohgelbe Nadelchen (nicht ganz rein), F. 149°, $[\alpha]_D = +159^\circ 57'$, k) *Vanillin*, weiße Nadelchen, $[\alpha]_D = +318^\circ 55'$, u. l) *Piperonal*, $C_{10}H_{10}O_3N$, weiße Krystalle, F. 187°, $[\alpha]_D = +259^\circ 57'$. Die polarimetrischen Bestst. geschahen durchweg bei etwa 20° in Bzn.-Lsgg. im 200 mm-Rohr.

Die gefundenen Werte für $[\alpha]_D$ entsprachen durchaus nicht, wie es ja auch in anderen Fällen festgestellt wurde, den nach GUYE (Ann. Chim. et Phys. [6] 25 145) berechneten. Auffallend ist, daß die Derivate des Salicylaldehyds und des p-Oxybenzaldehyds, trotzdem sie Substituenten der gleichen M. enthalten, den größten Unterschied im Drehungsvermögen zeigen. Eine große Differenz beobachtet man auch zwischen der Salicyl- und Methylsalicylverb., die gar nicht im Einklang mit der geringen Gewichtszunahme durch Eintritt der Methylgruppe steht. Der Einfluß des freien Hydroxyls in o-Stellung auf die Rotation zeigt sich bei einem Vergleich der Oxy- und Methyloxynaphthaldehydverb. Ein freies Hydroxyl in m- u. p-Stellung übt anscheinend keinen so großen Einfluß auf das Drehungsvermögen aus, wie man aus den Werten für $[\alpha]_D$ von p-Oxybenz-, Anis-, Protocatechualdehydverb., von Vanillin und Piperonal ersieht. Jedenfalls geht aus den Unters. hervor, daß der chemische Charakter der Substituenten von größtem Einfluß auf das Drehungsvermögen ist. Auch scheint, ähnlich wie die Äthylenbindung, die Doppelbindung —N:C— eine starke Erhöhung des Drehungsvermögens der aktiven Körper zu bedingen. (Gaz. chim. ital. 37. I. 62–68. 12/2. 1907. [Okt. 1906.] Florenz. Inst. di Studi superiori.)

ROTH-Cöthen.

A. Reyhler, *Die Einwirkung von Trimethyltrisulfon auf Formaldehyd*. Das Na-Salz des Trimethyltrisulfons, $Na \cdot C_3H_5O_3S_3$, reagiert in wss. Lösung infolge Hydrolyse alkal. Bei der Einw. von überschüssigem Formaldehyd entsteht nicht ausschließlich die Verb. $H_2(C_3H_2O_3S_3) \cdot (CH_2OH)_2$, sondern es tritt ein Gleichgewichtszustand zwischen dieser Verb., freiem Formaldehyd, unverändertem Trisulfon(?) u. Verb. von 1 Mol. Trisulfon mit 1 u. 3 Mol. Formaldehyd ein. Wahrscheinlich erfolgen auch Polymerisationen; die Lsgg. verhalten sich wie kolloidale und gelatinieren auf Zusatz von Elektrolyten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 417–22. 20/4.; Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 149–52. April. [10/3.])

BLOCH.

Arthur George Perkin und William Popplewell Bloxam, *Indican*. (Vorläufige Mitteilung.) Eine wesentlich bessere Ausbeute an *Indican* als nach dem Verf. von HOOGEWERFF und TER MEULEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 19. 166; C. 1900. II. 874) erhält man, wenn man die lufttrockenen Blätter von Indigofera Sumatrana mit Aceton extrahiert, den Extrakt zum Teil eindampft und mit P.Ae. verd., wobei unreines Indican als Sirup gefällt wird; man nimmt mit W. auf, filtriert und engt im Vakuum ein. So gewinnt man ca. 50% des Acetonauszuges als krystallisiertes Glucosid. Da der Prozeß vollständig in der Kälte durchgeführt werden kann, ist die Ansicht SCHUNCKS (Chem. News 82. 176; C. 1900. II. 1022), daß das krystallisierte Indican ein Umwandlungsprod. des amorphen sei, nicht haltbar. Dasselbe Glucosid ist in den Blättern von Indigofera arrecta enthalten; seine Gewinnung aus diesen ist wegen der Ggw. des Kämpferitrius und einer

zuckerähnlichen Verb. $C_9H_{12}O_6$, Prismen aus A., F. 186—187°, schwierig. Indican schm. lufttrocken bei 57—58°, im Vakuum getrocknet bei 100—101°, erstarrt dann aber bei weiterem Erhitzen wieder und schm. schließlich bei 176—177°; es hat bei konstantem Gewicht in feuchter Luft die Zus. $C_{14}H_{17}O_6N + 2\frac{1}{3}H_2O$. (Proceedings Chem. Soc. 23. 116—17. 29/4. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Th. Zincke, *Über Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte.* (5. Mitteilung.) (C. 1905. II. 1434.) Th. Zincke u. Fr. Schreyer, *Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Pyridinfarbbasen.* Die aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid entstehenden Farbbasen von der allgemeinen Formel: $ArN=CH-CH=CH-CH=CH-NH\cdot Ar$ werden durch Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von Arylamin leicht zers. Diese Rk. (vgl. (LIEBIG'S Ann. 333. 321; C. 1904. II. 1150) wurde jetzt näher untersucht, lieferte aber nur bei der *p* Chloranilinverb., $C_6H_4ClN=CH-CH=CH\cdot CH=CH-NHC_2H_5Cl$, befriedigende Resultate. Es zeigte sich, daß die neben *p*-Chloracetanilid entstehende Verb. $C_{13}H_{12}NClO_2$ nicht die früher angenommene Konstitution besitzen kann. Sie zeigt das Verhalten eines Aldehyds und muß daher die Formel: $OCH-CH=CH-CH=CH-N(C_2H_5O)C_6H_4Cl$ haben. Die Acetylgruppe läßt sich aus dieser Verb. abspalten, die Darst. der zugrunde liegenden Stammsubstanz: $OCH-CH=CH-CH=CHOH$ gelang dagegen nicht.

Verb. $C_{13}H_{12}NClO_2$. 10 g salzsaures Dichlordianilid (l. c.) werden mit 5 g Natriumacetat u. 20 ccm Essigsäureanhydrid einige Stunden stehen gelassen. Fast farblose Tafeln oder Blättchen aus Bzl. Bzn. F. 126°, ll. in Bzl., Eg., zwl. in A., swl. in Bzn. u. Ä. Leicht zersetzlich. Reagiert mit Arylaminen, indem der Sauerstoff der Aldehydgruppe durch den Arylaminrest ersetzt und gleichzeitig der *p*-Chloracetanilidrest verdrängt wird. So entsteht mit Anilin das früher beschriebene Dianilid. Phenylhydrazon, $C_{19}H_{16}N_2OCl$, entsteht in Eg. Hellgelbe Blättchen. F. 175° unter Zers., wl. in Eg., swl. in den meisten anderen Lösungsmitteln. Zers. sich am Licht. Löst man 1 g der Verb. $C_{13}H_{12}NClO_2$ in 5 Tln. Methylalkohol oder Aceton und setzt unter Kühlung 2 ccm 5%ig. Natriummethylatlg. zu, so entsteht unter Abspaltung der Acetylgruppe die Verb. $C_{11}H_{10}NOCl = OCH-CH=CH-CH=CH-NHC_2H_5Cl$. Hellgelbe Blättchen oder rötlichgelbe Nadeln, welche im auffallenden Licht blau erscheinen. F. 109° unter Zers., zll. in Eg., Bzl., A., wl. in Aceton. Verhält sich gegen Anilin ebenso wie die Verb. $C_{13}H_{12}NClO_2$. Phenylhydrazon, $C_{17}H_{16}N_2Cl$. Entsteht in Eg. Hellgelbe Blättchen. F. 119° unter Zers. Bräunt sich am Licht und in der Wärme. (LIEBIG'S Ann. 353. 380—85. 18/5. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

M. Marchionneschi, *Über die Löslichkeit von Morphin in Äther.* Die Angaben in der Literatur über die Löslichkeit von Morphin in Ä. lauten sehr verschieden. Diesbezügliche Vers. des Vf. ergaben: Krystallisiertes Morphin, $C_{17}H_{19}O_3N, H_2O$, zeigt in gewöhnlichem, einfach mit NaOH und dann mehrmals mit W. gewaschenem dest. Ä., bei einer Temperatur von 5,5° im Mittel von 5 Bestst. eine Löslichkeit von 0,049‰. In gereinigtem, über Na destilliertem Ä. ergab krystallisiertes Morphin bei 2 Bestst. eine Löslichkeit von 0,263‰ (im Mittel), entsprechend den Angaben in BEILSTEIN'S Handbuch der organischen Chemie, Bd. 3, S. 896. Wasserfreies Morphin besitzt in gereinigtem, über Na destilliertem Ä. bei 5,5° eine Löslichkeit von 0,56‰ (= 0,595 für krystallisiertes Morphin) als Mittel von 5 Bestst. Fügt man zur Lsg. des Morphins in wasserfreiem Ä. etwas W., so scheidet sich alsbald krystallisiertes Morphin ab. (Boll. Chim. Farm. 46. 389—91. Mai. [März.] Siena. Allgem. Chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen,

M. Busch, *Zur Kenntnis des sogenannten „Dihydrötetrazins“*. (Vgl. CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1470; C. 1907. I. 1802.) Vf. hält es auf Grund seiner bei den Aminourazolen (Urazinen) gemachten Erfahrungen für erwiesen, daß die fraglichen Dihydrötetrazine (l. c.) gleich den Urazinen in die Reihe der *Aminotriazole* zu stellen sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2093—95. 11/5. [17/4.])

BLOCH.

Francis G. Benedict und Thomas B. Osborne, *Die Verbrennungswärme vegetabilischer Proteine*. Vf. untersuchten eine ganze Reihe pflanzlicher Proteine, die in möglichst reinem Zustande dargestellt worden waren, in bezug auf die Verbrennungswärme. Die Unterss. wurden in der BERTHELOT-ATWATERschen Bombe ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

	C	H	N	S	O	Cal. per g
Amandin	51,30	6,90	18,90	0,43	22,47	5543
Corylin	50,72	6,86	19,03	0,83	22,56	5590
Excelsin	52,23	6,95	18,26	1,09	21,47	5737
Edestin	51,36	7,01	18,65	0,88	22,10	5635
Globulin (aus Baumwollsam.)	51,71	6,86	18,30	0,62	22,51	5596
Vignin	52,64	6,95	17,25	0,42	22,74	5718
Glycinin	52,01	6,89	17,47	0,71	22,92	5668
Legumin	51,72	6,95	18,04	0,39	22,90	5620
Phaseolin	52,57	6,97	15,84	0,33	24,29	5726
Conglutin (blaue Lupine) . .	51,13	6,86	18,11	0,32	23,10	5475
Conglutin α (gelbe Lupine) .	51,75	6,96	17,57	0,62	23,10	5542
Conglutin β (gelbe Lupine) .	49,91	6,81	18,40	1,67	23,21	5359
Vicilin	52,29	7,03	17,11	0,17	23,40	5683
Legumelin	53,31	6,71	16,08	0,97	22,93	5676
Gliadin	52,72	6,86	17,66	1,03	21,73	5738
Glutenin	52,34	6,83	17,49	1,08	22,26	5704
Globulin (Weizen)	51,03	6,85	18,30	0,69	23,13	5358
Hordein	54,29	6,80	17,20	0,85	20,86	5916
Bysin	55,03	6,67	16,26	0,84	21,20	5807

Es erhellt aus diesen Zahlen, daß die Verbrennungswärme für diejenigen Proteine am höchsten ist, deren Zusammensetzung den höchsten Kohlenstoffgehalt und den niedrigsten Sauerstoffgehalt aufweisen. (Journ. of Biol. Chem. 3. 119—33. [16/3.] Wesleyan Univ. Chem. Lab. u. Lab. der Connecticut Agricultural Experiment Station. Mai 1907.)

BRAHM.

Alonzo Englebert Taylor, *Die Synthese von Protein durch die Einwirkung von Trypsin*. Zu seinen Synthesen mit Hilfe von Fermentreaktionen benutzte Vf. im Gegensatz zu früheren Verss. freie Aminosäuren oder deren Carbonate. Das zu den Spaltungen benötigte Trypsin gewann Vf. aus der Leber von *Schizothaerus Nuttallii* in Form eines sehr wirksamen Glycerinextraktes. Als Ausgangsmaterial zu den Spaltungsverss. diente Protaminsulfat, das durch Verarbeitung von *Roccus linatus* erhalten wurde. Vf. schließt aus seinen Verss., daß es ihm gelungen ist, aus einer Lsg. der durch Hydrolyse des Protamins entstandenen freien Aminosäuren oder deren Carbonate durch Kondensation, bedingt durch Trypsinwrkg., wieder zu dem Ausgangsmaterial, dem Protamin, zu gelangen. Die Aminosäurels. war steril. (Journ. of Biol. Chem. 3. 87—94. [12/3.] [24/4.] California Univ. Heast. Lab. of Pathology. Mai 1907.)

BRAHM.

T. Brailsford Robertson, *Mitteilung über die Synthese von Protein durch die*

Einwirkung von Pepsin. Vf. glaubt, aus seinen Verss. den Schluß ziehen zu können, daß der als Paraneucin beschriebene Körper ein Gemenge von wenigstens 2 Substanzen ist, von ähnlichen Eigenschaften, aber verschiedenem Phosphorgehalt. Durch Digestion mit Kalkwasser läßt sich aus Paraneucin mit einem P_2O_5 -Gehalt von 4,175 bei 40° ein Körper gewinnen, der dem Paraneucin ähnliche Eigenschaften aufweist, aber nur einen Phosphorsäuregehalt von 1,4—1,6% hat. Vf. bezeichnet diesen Körper als Paraneucin A. Denselben Körper konnte Vf. erhalten durch Einw. einer sauren, konz. Lsg. der durch Digestion aus Casein mit Pepsin erhaltenen Spaltungsprodd., welche weder Casein, noch Paraneucin enthält, auf eine konz. Pepsinlsg. bei 40° . Vf. sieht diesen Vorgang als eine Synthese aus den Spaltungsprodd. unter Einw. eines Fermentes an. (Journ. of Biol. Chem. 3. 95—99. [8/4.] California. Univ. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab. Mai 1907.) BRAHM.

H. Steudel, *Zur Analyse der Nucleinsäuren.* Die vom Vf. durch Oxydation der Nucleinsäure mit HNO_3 gefundene Säure $C_6H_{10}O_8$ (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 538; C. 1907. I. 828), die „Epizuckersäure“, liefert besonders mit organischen Basen gut krystallisierende Salze. So ist das saure Chininsalz, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_{10}O_8 + 2H_2O$, ein in langen Nadeln krystallisierender, in W. relativ wl. Körper. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 62. 20/6. [3/5.] Heidelberg. Physiol. Inst.) RONA.

Ferdinand Breinl und Oskar Baudisch, *Beiträge zur Kenntnis des oxydativen Abbaues der Keratine mit Wasserstoffsperoxyd.* Durch Einw. von 30%igem H_2O_2 auf menschliche Haare in der Kochhitze konnten Vf. als Reaktionsprodd. folgende mit Sicherheit nachweisen: Schwefel, Schwefelsäure, Kohlensäure, Essigsäure, Acetaldehyd, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Salpetersäure, Ammoniak und (sehr geringe Mengen) Aminosäuren. Die CO_2 -Entw. wird selbst bei tagelanger Einw. von überschüssigem H_2O_2 auf die Haare nicht zu Ende geführt, was darauf zurückzuführen ist, daß ein Teil der in Lsg. vorhandenen organischen Säuren, so Essig-, Oxal-, Bernsteinsäure, durch H_2O_2 langsam zu CO_2 oxydiert werden. Vff. machen ferner Angaben über die Oxydation einiger Aminosäuren durch 30%iges H_2O_2 , ohne vorherige Neutralisation und ohne Mitwirkung eines Katalysators. *Glykokoll* lieferte CO_2 , Formaldehyd, NH_3 ; *Alanin*, CO_2 , NH_3 , Acetaldehyd; *Leucin*, CO_2 , NH_3 , einen Aldehyd (wahrscheinlich i-Butyraldehyd); *Asparaginsäure*, CO_2 , NH_3 , Acetaldehyd; *Cystin*, CO_2 , einen Aldehyd (wahrscheinlich Acetaldehyd, NH_3 , H_2SO_4). Die Verss. zeigen, daß durch H_2O_2 der Gesamtschwefel des Cystins zu SO_3 oxydiert wird. (Auch beim menschlichen Haare wurde durch anhaltendes Kochen mit H_2O_2 dessen gesamter Schwefel — 5,88% — zu Schwefelsäure oxydiert.) *Tyrosin* wurde durch kochendes 30%iges H_2O_2 nicht verändert. Erst auf Zusatz von etwas Eisensulfat trat reichliche CO_2 -Entw. ein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 159—69. 20/6. [18/5.] Reichenberg. Chem.-techn. Inst. der K. K. höheren Staatsgewerbeschule.) RONA.

Lüppo-Cramer, *Über Gerbung und Adsorptionsverbindungen der Gelatine.* Nach den Unterss. von BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1095; C. 1904. I. 1123) über die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gel. Stoffe war zu erwarten, daß Gelatine als organisches Kolloid in ähnlicher Weise mit anderen Kolloiden unl. Adsorptionsverbb. bilden würde, was nun auch dadurch bestätigt wird, daß alle Metallsalze, welche kolloidales Hydroxyd enthalten, Gelatine zu gerben vermögen. Fügt man zu 100 ccm 10%ig. Gelatinelsg. bei ca. 50° etwas von 10%ig. Lsg. von $FeCl_3$ oder Eisenammoniumalaun, so erfolgt an den Stellen der Berührung Koagulation, wobei weit dunklere Färbungen auftreten, als der Verdünnung entspricht. Eine Dunkel-färbung wie bei einer Hydrolyse ohne Koagulation ist zu beobachten, wenn mit 1%ig. Gelatinelsg. gearbeitet wird. Setzt man aber der 10%ig. Gelatine NH_3 zu,

so fällt bei Zusatz der Fe-Lsg. flockiges $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus, ohne daß Koagulation erfolgt; unl. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, durch Alkali in der Gelatine gebildet, wirkt also nicht gerbend. Dieselben Beobachtungen kann man beim Arbeiten mit gegossenen Gelatineschichten machen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß man der nur mit Fe-Salz behandelten Gelatine durch Oxalate oder Citrate das adsorbierte Eisensalz durch kurzes Baden völlig entziehen kann, während die durch Alkalien völlig in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ übergeführte Eisensalzelatine nur durch Oxalsäure und andere SS. vom Eisen befreit werden kann. Wie das durch Alkali gefällte $\text{Fe}(\text{OH})_3$, können auch konz. Fe-Salzlsgg. nicht koagulierend wirken, da in ihnen die Dissoziation zu gering ist. Genau ebenso verhält sich *Chromalaun* gegen Gelatine, und auch die von A. und L. LUMIÈRE und SEYEWETZ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 676; C. 1906. II. 1069) bei der Einw. von *Aluminiumsalzen* auf Gelatine gemachten Beobachtungen werden wohl nicht auf eine chemische Verb., sondern auf eine Kolloidkomplexbildung zurückzuführen sein. Wäscht man die mit Alaun oder Chromalaun gegerbten Gelatineschichten mit W. aus, so ist schon nach 1 Stunde keine H_2SO_4 in der zerstörten Gelatine nachweisbar; immerhin mag auch in diesem Falle eine minimale Menge H_2SO_4 als Solbildner (vgl. JORDIS, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 97; C. 1907. I. 392) zurückbleiben, wie man beim Gerben mit FeCl_3 noch nach 36 Stdn. deutlich Cl' in der Gelatine nachweisen kann. Aus letzterer ist nach 30–40 Minuten langem Waschen durch Oxalat oder Citrat das Fe noch völlig herauszulösen, nicht aber mehr nach 3 Stdn. Offenbar wird durch fortgesetztes langsames Entfernen des solbildenden Cl' Eisenoxydhydrosol in unl. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ übergeführt. Die Gerbung der Gelatine wird dadurch aber nicht beeinflusst.

Ferrosalze gerben garnicht. Badet man aber Gelatineplatten in 2%ig. FeSO_4 und läßt sie an der Luft trocknen, so erzielt man dieselbe Wrkg. wie beim Behandeln mit Ferrisalz. *Kaliumferrioxalat* gerbt nicht merklich, läßt sich aber nicht völlig aus der Gelatine wieder auswaschen, wozu wahrscheinlich ein Überschuß von Kaliumoxalat erforderlich ist. *Ferro-* und *Ferricyankalium* besitzen kein Gerbungsvermögen. *Uranoxydsalze* und *Goldchlorid* haben stark gerbende Wrkg., *Cerisulfat* vermag sogar in stark saurer Lsg. Gelatine zu koagulieren. *Kupfersalze* werden von Gelatine ohne merkliche Koagulierung kräftig adsorbiert; Oxalate lösen das Kupfer leicht wieder heraus, nicht aber nach vorheriger Behandlung mit Alkalien. Auch *Silbernitrat* wird ohne Gerbung adsorbiert und durch Thiosulfat oder Cyankalium wieder gelöst, wozu Oxalat oder Citrat nicht geeignet sind. Auch eine mit einer vollkommen klaren Lsg. von AgBr in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ behandelte Gelatine ist durch Waschen nicht völlig vom Silber zu befreien, wozu vielmehr ein sehr großer Überschuß von Thiosulfat erforderlich ist. Ferner werden *Quecksilberchlorid*, *Bleinitrat*, *Quecksilber-* und *Bleijodid* von der Gelatine unauswaschbar zurückgehalten und werden selbst durch Thiosulfat oder KCN nicht völlig entfernt. *BaCl_2* scheint ebenfalls in geringem Maße hydrolysiert zu werden, wie auch die *Alkalien* nicht völlig aus Gelatine ausgewaschen werden können.

Die Zers. von Salzen durch die Adsorption eines Kolloids läßt sich leicht bei der Einw. von Gelatine auf *Ferrirhodanid* am Farbenwechsel der entstehenden roten Niederschlagsmembran beobachten. Die Abspaltung des Eisenoxydhydrosols aus dem Rhodanid geschieht viel leichter, als aus dem Chlorid oder Alaun. In gleicher Weise ist die dem Ferricyankalium häufig zugeschriebene Gerbung in Ggw. von Schwermetallsalzen eine Wrkg. der Schwermetalloxyde, deren Übergang in den kolloidalen Zustand durch das Ferricyanid nur begünstigt wird. So kann in Ggw. von Ferricyankalium mit Uran- oder Ferrisalz in sehr hoch konz. Lsgg., welche allein nicht mehr koagulieren, noch gegerbt werden. Ebenso wie Gelatine verhalten sich *Gummi arabicum* und *Eiweiß*. Auf der anderen Seite sind nun auch die beiden bei der Tonung von photographischen Bildern verwendeten unl. Salze,

Ferricyankupfer und *-uran* als Kolloide darstellbar. Das Hydrosol des Ferricyankupfers entsteht, wenn 15 ccm 10%ig. CuSO_4 -Lsg., mit 100 ccm W. verd., mit 20 ccm 10%ig. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg., ebenso verd., versetzt werden; es ist einige Tage lang beständig und in Kaliumoxalat mit grüner Farbe l.: es koaguliert nicht eigentlich Gelatine, scheidet sich aber beim Ausgießen der Mischung auf Glasplatten bald flockig aus. Kolloidales Uranferricyanid erhält man beim Zusatz von 2 ccm 10%ig. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. zu 5 ccm 10%ig. Urannitratlsg. Die Lsg. wird in kurzer Zeit völlig undurchsichtig, hellt sich aber beim Verdünnen mit 100 ccm W. wieder auf. Die konz. Lsg. koaguliert 10%ig. Gelatinelsg. in schlauchartigen Gebilden; diese Wrkg. scheint aber doch wie beim Eisenrhodanid auf der salzzerlegenden Wrkg. der Gelatine zu beruhen. Dasselbe gilt von den übrigen gerbend wirkenden Ferro- und Ferricyaniden der Schwermetalle. — Die Gerbung der Gelatine in saurer, konz. Thiosulfatlsg. (saueres Fixierbad) ist nur eine vorübergehende; sie ist ein spezieller Fall der allgemein von konz. Salzlsgg. ausgehenden entmischenden Wrkg., die durch Zusatz von W. rückgängig gemacht wird, also wesentlich von der eigentlichen Gerbung der Gelatine verschieden ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 353—64. Juni. Frankfurt a/M. Wissenschaftl. Lab. der Trockenplattenfabrik Dr. C. SCHLEUSSNER.)

FRANZ.

Raphael Ed. Liesegang, *Über die Formung von Gelatine durch Salzniederschläge und Krystalle*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 58. 541; C. 1907. I. 1453.) Ein in Gelatine erzeugter Nd. oder die Krystallbildung eines Salzes oder des W. kann der Gelatine eine nach Entfernung der Ursache bestehende Form erteilen. Bei krystallisierendem Kaliumdichromat konnte beobachtet werden, daß die Gelatine sich dort ansammelt, wo die Krystalle entstehen, so daß die von MOLISCH (Unterss. über das Erfrieren der Pflanzen, Jena 1897) allein für möglich angeschene Annahme, daß es sich um eine Verdrängung der Gelatine handelt, nicht zutrifft. Die Wiederaufnahme von Gefrierverss. an Gelatineschichten, die mit Methylenblau gefärbt waren, ergab nun, daß beide Vorgänge möglich sind: so konnten an dem gleichen Präparat Verdrängung und Ansammlung der Gelatine durch Krystalle festgestellt werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 364—67. Juni.)

FRANZ.

Physiologische Chemie.

Adolf Jolles, *Physiologische Chemie*. Jahresbericht über die Fortschritte im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 31. 580—81. 8/6. 591—93. 12/6. Wien.)

BLOCH.

W. Koch, *Die quantitative Bestimmung von Extraktiv- und Proteinphosphor*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Journ. of Biol. Chem. 3. 49; C. 1907. I. 1699) beschreibt Vf. eine Bestimmungsmethode für Extraktivphosphor. Die verschiedenen P-Verbb. teilt Vf. in 3 Gruppen ein.

1. Proteinphosphor oder P in Verb. mit Protein, Nucleoprotein, Phosphorproteine, Nucleoalbumine, unlöslich in W., besonders nach der Behandlung mit A. 2. Lecithin- u. Cephaelinphosphor in Verb. mit Fett oder einem N-haltigen Komplex, l. in A. und Ä., unl. in saurem Chloroformwasser. 3. Extraktivphosphor, einschließlich der anorganischen Phosphate, der einfachen Verb. der Phosphorsäure, Glycerinphosphorsäure, Phytin, löslich in W., teilweise löslich in verdünntem A.

Zur Ausführung der Best. werden 10 g des feuchten Gewebes mit Ä. und A. extrahiert, der darin unl. Rückstand wird bei 102° bis zum konstanten Gewicht ge-

trocknet und in einem 300 ccm-Kolben 6mal mit je 100 ccm W. je 24 Stunden extrahiert. Die erhaltenen Filtrate werden in einer Platinschale verdampft u. bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Rückstand wird bei schwacher Rotglut verbrannt. Diese Asche ist der in A. u. Ä. unl., in W. l. Bestandteil. Die Differenz zwischen dem Verdampfungsrückstand und dieser Asche ergibt die in A. und Ä. unl., wasserlöslichen organischen Bestandteile. Die erhaltene Asche wird mit 1,5 ccm HNO_3 angefeuchtet, mit 100—200 ccm W. aufgefüllt u. nach der Molybdänmethode der P bestimmt. Hierbei resultiert der in A., Ä. unl., in W. l. Extraktivphosphor. Die bei der 6-fachen Extraktion resultierenden Rückstände werden mit H_2SO_4 und HNO_3 verascht, und in dieser Lsg. wird der in A., Ä., W. unl. Proteinphosphor bestimmt. (Journ. of Biol. Chem. 3. 159—64. [16/1.] Loudon. County Asylum. Patholog. Lab. Mai 1907.)

BRAHM.

E. Schulze, *Über den Phosphorgehalt einiger aus Pflanzensamen dargestellter Lecithinpräparate*. Vf. stellte nach dem von ihm früher angegebenen Verf. (vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. 13. 365; 15. 405) das *Lecithin* aus den Samen von *Vicia sativa*, *Lupinus luteus* und von *Pinus Cembra* dar und untersuchte dasselbe auf seinen Phosphorgehalt, sowie auf eine Beimengung von Kohlehydrat. Das aus *Lupinus luteus* gewonnene Präparat lieferte 1,1% Zucker, das von *Vicia sativa* 3%, das von *Lupinus albus* 4%; frei von Kohlehydrat erwies sich das aus den Arvensamen dargestellte Lecithin. — Der P-Gehalt des aus dem Samen von *Lupinus luteus* dargestellten Präparates war im Durchschnitt 3,66%, aus dem von *Vicia sativa* 3,51%, aus dem von *Pinus Cembra* 3,60%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 54 bis 61. 20/6. [2/5.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechnikums.)

RONA.

J. Wolff, *Vergleich der Wirkung von Gersten- und Malzextrakt auf die widerstandsfähigsten Dextrine*. Im Anschluß an die Verss. von WOLFF und FERNBACH (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 645; C. 1907. I. 1339) ließ Vf. die beiden Extrakte auf die beständigen Dextrine, die sich in den Prodd. der Verzuckerung am Ende des Prozesses finden, wenn keine mit Jod sich färbende Stärke mehr vorhanden ist, einwirken. Es zeigte sich, daß Gerstensaft nur schwach wirkt u. nach 48 Stdn. überhaupt seine Wrkg. auf die rückständigen Dextrine einstellt, während sie Malzauszug nach und nach in Maltose überführt. Die resultierenden Maltosemengen stehen für Gersten- und Malzextrakt im Verhältnis von etwa 20—21 zu 100. Die Verss. wurden an einer 1%igen Stärkelösung angestellt, die zuerst 10 Min. bei 45° verzuckert, dann zum Abtöten der Diastasen zum Sieden erhitzt, schließlich auf 45° wieder abgekühlt und nun mit Gersten-, bezw. Malzextrakt versetzt wurden. Das freie Alkali wurde zu etwa $\frac{1}{4}$ durch H_2SO_4 abgestumpft und etwas Toluol zugegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1368—70. [17/6.])

LÖB.

A. Briot, *Über das Labferment des Feigenbaumes (Ficus carica)*. Nach CHODAT und ROUGE (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 16. II. Abt. 1; C. 1906. I. 1622) wirkt das Labferment des Feigenbaumes besser auf gekochte, als auf ungekochte Milch. Vf. hat diese Verhältnisse eingehend studiert und folgendes gefunden. Die Koagulierung der frischen Milch durch den Saft des Feigenbaumes wird verzögert oder verhindert durch die Ggw. eines *Antilabfermentes* in dieser Milch. Hitze zerstört dieses Antiferment; infolgedessen wird gekochte Milch leichter koaguliert als frische. Die kritische Temperatur, für die Milch gegenüber dem Feigensaft ist 70°, eine Temperatur, bei welcher die Reaktionsfähigkeit der Milch gegen gewöhnliches Labferment noch nicht gelitten hat. Das n. Pferdeserum enthält ein Antiferment, welches sowohl die Wrkg. des tierischen Labs verhindert, als auch gekochte Milch gegen die Koagulierung durch Feigensaft schützt. Von diesem

Pferdeserum genügten etwa 0,4 ccm, um 1 ccm Feigensaft, welcher sonst 10 ccm gekochter Milch in 5 Minuten koaguliert und so viel tierisches Labferment, welches sonst 10 ccm Milch in 4 Min. koaguliert, unwirksam zu machen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1164—66. [27/5.*]) DÜSTERBEHN.

V. Martinand, *Untersuchung des Invertins oder der Sucrase und der Saccharose in den verschiedenen Organen des Weinstocks und in einigen Früchten.* Vf. hat gefunden, daß Sucrase im Most während des ganzen Reifens der Weintraube in nahezu gleichbleibender Wrkg. vorhanden ist, während Saccharose in dem unter geringen Druck ausgepreßten Most fehlt. Bei stärkerem Druck enthält der Most Saccharose. Ebenso findet sich Saccharose in den Blättern, in dem Fleisch der Trauben, in äußerst geringer Menge in den Wurzeln, nicht aber in dem ausfließenden Saft der Traube u. in den Holzigen Teilen. Sucrase hingegen konnte in allen Organen nachgewiesen werden. Auch in Kirschen, Johannisbeeren, Granatäpfeln ist das Invertin; in geringer Menge ferner in Birnen, nicht aber in Äpfeln, Apfelsinen und Citronen. Die drei letztgenannten enthalten Saccharose. Vf. zieht aus seinen Verss. den Schluß, daß die Hydrolyse der Saccharose in den Organen des Rebstocks durch Vermittlung des Weininvertins eintritt, das, stets im Überschuß vorhandene, unter Umständen die Gesamtmenge der Saccharose zu hydrolysieren vermag ohne Mitwirkung von SS. oder von Hefe, falls die Fruchtsäfte gären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1376—79. 17/6. [10/6.*]) LÖB.

Goris, *Über ein neues krystallinisches Prinzip der frischen Kola.* Zur Isolierung des Kolatins, eines zur Tanningruppe gehörenden Bestandteiles der frischen Kolanüsse, zerkleinert man letztere, trägt sie sofort in sd. 95%_{ig}. A. ein, erhält die M. $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden, gießt die alkoh. Fl. ab, pulverisiert die Nüsse und erschöpft sie zweimal mit neuen Mengen A. Die vereinigten u. filtrierten alkoh. Auszüge dampft man im Vakuum ohne Zusatz von CaCO_3 zur Sirupdicke ein, koltiert die Fl., schüttelt sie zur Entfernung des Coffeins und einer die Krystallisation des Kolatins verhindernden, harzigen Substanz mit Chlf. aus und läßt sie in Ggw. von überschüssigem Chlf. an einem kühlen Platze krystallisieren. Die resultierende weiße Krystallmasse, ohne Zweifel eine lockere Verb. von Coffein u. Kolatin, löst man in wenig h. W., wobei sie in ihre Komponenten zerfällt, entzieht der Lsg. durch Chlf. sämtliches Coffein und stellt sie ins Vakuum, wo sie allmählich prismatische Nadeln von Kolatin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$, abscheidet. Letzteres oxydiert sich unter gewissen Bedingungen zu Kolarot, einem unl. roten Pulver, und löst wie Na-Benzoeat und Na-Salicylat Coffein, wenn auch in weniger großen Mengen wie diese. Das Kolatin verschwindet während des Trocknens der Kolanüsse, wenn dieser Prozeß auf die gewöhnliche Weise vor sich geht. Sterilisierte Kolanüsse, die vor dem Trocknen und Pulverisieren 10 Minuten im Autoklaven auf 105° erhitzt worden sind, enthalten jedoch die gleichen Bestandteile, wie die frischen Nüsse, mit Ausnahme der Eozyme, welche zerstört sind. Um aus den sterilisierten Nüssen das Kolatin zu extrahieren, erschöpft man sie, am besten in der Kälte, mit 80%_{ig}. A., engt den Auszug im Vakuum zur Sirupdicke ein und verfährt weiter wie oben. Das sterilisierte Kolapulver liefert pro kg 15 g der Kolatin-Coffeinverb., frische Kola also 6—7,5 g, die zur Hälfte aus Kolatin bestehen. Frische und sterilisierte Kolanüsse geben ebenso wie die Kolatin-Coffeinverb. an Chlf. nur Spuren von Coffein ab, während in Ggw. von W. die Gesamtmenge des Coffeins in Freiheit gesetzt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1162—64. [27/5.*]) DÜSTERBEHN.

Henri Micheels, *Einfluß der Wertigkeit der Metalle auf die Giftigkeit ihrer Salze.* Vf. hat zu $\frac{5}{80}$ -n. NaCl-Lsg. steigende Mengen einer $\frac{1}{640}$ -n. CaSO_4 -Lsg. XI. 2. 29

gesetzt, durch eine der so hergestellten Lsgg. auch einen schwachen elektrischen Strom gehen lassen und jeweils das Keimen eines Weizenkorns an der Oberfläche der verschiedenen Lsgg. beobachtet. Das Gewicht der Pflanzen und die Länge ihrer Wurzeln nimmt zu mit steigendem CaSO_4 -Gehalt der Lsgg., unter dem Einfluß des elektrischen Stromes aber entwickelt sich der Keim in einer CaSO_4 - NaCl -Lsg. noch langsamer als unter gewöhnlichen Bedingungen in reiner NaCl -Lsg. Dieselben Resultate liefern Zusätze von SrCl_2 , MgCl_2 , ZnSO_4 , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und BaCl_2 , und zeigen übereinstimmend, daß die Giftwirkung einer NaCl -Lsg. auch auf Pflanzen durch Salze zweiwertiger Metalle gehemmt wird. Das Verhalten der Keimlinge im elektrischen Strom weist darauf hin, daß die angewandten Lösungsgemische wie kolloidale Lsgg. wirken. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 198—99. Mai. [18/4.]* Lüttich.)

LEMBACH.

Harold C. Bradley, Mangan, ein normaler Bestandteil in den Geweben der Süßwassermuscheln *Unio* und *Anadonta*. Vf. konnte nachweisen, daß Mangan in Geweben und Eiern von *Unio* und *Anadonta* ein normaler Bestandteil ist. Die Menge wechselt mit dem Gehalt an anorganischen Salzen. Unterss. über die Quelle des Mangans und die physiologische Wrkg. in den Geweben werden in Aussicht gestellt. (Journ. of Biol. Chem. 3. 151—57. Mai. [20/3.] Wisconsin. Phys.-chem. Lab. d. Univ.)

BRAHM.

Philip H. Mitchell, Mitteilung über das Verhalten der Harnsäure gegenüber tierischen Extrakten und Alkalien. Veranlaßt durch die Verss. von AUSTIN (Journ. of Med. Research 15. 309) stellte Vf. Unterss. an über das Verhalten der Harnsäure einem Überschuß von Alkali gegenüber. Es zeigte sich, daß Harnsäure durch einen Überschuß an Alkali zerstört wird, daß diese Zers. aber durch die Anwesenheit von Eiweißkörpern herabgemindert wird. Dadurch, daß AUSTIN mehr Alkali benutzte als zur Lsg. der Harnsäure nötig war, erklärt sich die Verschiedenheit in den Angaben AUSTINS und SCHITTENHELMS (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 121; C. 1905. II. 500). Ersterer fand Ochsenmilz uricolytisch-aktiv, während der letztere diese Fähigkeit nicht nachweisen konnte. Nach Ansicht des Vfs. scheint ein verschiedenartiges Verhalten mehr in einem wechselnden Enzymgehalt der einzelnen Organe zu liegen als in äußeren Faktoren. (Journ. of Biol. Chem. 3. 145—49. Mai. [11/3.] Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Phys. Chem.)

BRAHM.

P. Bermbach, Versuche mit Galle und Galleninmumserum. Die hämolytische Wrkg. der Galle ist keine spezifische und ist unabhängig von der Temperatur. Das wirksame Prinzip sind die Gallensäuren. Toxine oder Ptomaine enthält die keimfreie Galle nicht. Bei Mäusen, Meerschweinchen und Kaninchen wirkt die Galle, subcutan injiziert, giftig; die minimale tödliche Dosis ist für Mäuse 0,5 ccm, für Meerschweinchen (von 250 g Gewicht) 4,0 ccm. Die Gallensäuren werden im lebenden Organismus schnell zersetzt, und es ist wahrscheinlich, daß die dadurch sich bildenden neuen chemischen Verbb. giftig wirken. Das Serum mit (gekochter oder nativer) Galle behandelter Kaninchen hat weder antihämolytische, noch antitoxische Wrkg. und enthält keine Präzipitine. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 205—14. 4/6. Köln. Bakter. Lab. der Stadt.)

RONA.

A. Lohmann, Cholin, die den Blutdruck erniedrigende Substanz der Nebenniere. Die Verss. zeigen, daß die aus frischen Nebennieren nach dem von KUTSCHER und STEUDEL ausgearbeiteten Trennungsverf. gewonnenen, in dem „alkoh. Extrakt“ vorhandenen Basen bei ihrer intravenösen Injektion bei Kaninchen starke Blutdrucksenkung hervorrufen, während die Injektion von Basen aus den anderen Fraktionen

und der durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Anteil des Nebennierenextrakts keine nennenswerte Wrkg. auf den Blutdruck haben. Aus dem alkoh. Extrakt konnte *Cholingoldchlorid* (F. 267—270° unter Zers. und Aufschäumen) dargestellt werden (vgl. S. 259). Es ergab sich nun, daß das aus dem Aurat durch H_2S gewonnene *Cholinchlorid*, Tieren intravenös injiziert, genau die gleichen Wrkgg. wie vorher das Gemenge der Basen des alkoh. Extrakts besitzt. Die antagonistische Wrkg. zwischen Adrenalin und Cholin wird weiter verfolgt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 215—27. 4/6. Marburg. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

M. Piettre u. A. Vila, *Über den Sauerstoffgehalt des Pferdeoxyhämoglobins*. Die an den Oxyhämoglobinen verschiedener Blutarten erhaltenen Werte für den O-Gehalt weichen stark voneinander ab, was sich aus den verschiedenen Formen (krystallisiertes Oxyhämoglobin, Gesamtblut, lackfarbenes Blut) erklärt. Vf. bestimmen bei krystallisiertem Pferdeoxyhämoglobin dem O-Gehalt mittels der Hg-Pumpe und zeigen, daß die Schwankungen von dem Zustande des Oxyhämoglobins bei den Verss. abhängen. Es gelangten zur Unters. an der Luft getrocknete und auf Eis aufbewahrte Krystalle in gasfreiem, destilliertem W., dann die gleichen Krystalle, nachdem sie an der Hg-Pumpe von Luft befreit waren. Die Lsgg. wurden bei 0° mit O gesättigt und ins Vakuum gebracht. Die Resultate berücksichtigen die Löslichkeit des O in W. bei der entsprechenden Temperatur. Die lufttrockenen Krystalle enthalten pro Gramm 0,8—0,95 ccm O, die in W. gelöst, mit O bei niederer Temperatur gesättigten hingegen das Maximum von 1,4—1,7 ccm. Sowohl die im Vakuum, wie die durch Wärme vollständig gasfrei gemachten Lsgg. zeigen das normale Oxyhämoglobinspektrum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1370—72. [17/6.*]) LÖB.

E. Osterberg u. C. G. L. Wolf, *Tag- und Nachtharne*. Vf. bestimmten bei einer ganzen Reihe Harne Gesamt-N, Volumen, Harnstoff, NH_3 , Kreatinin, Kreatin, Harnsäure und Schwefel, und zwar in 12-stünd. Perioden (Tag und Nachtharne). Bei einer Versuchsreihe bestand die Kost aus Cerealien, bei einer anderen aus magerer Fleischkost. Eine Regelmäßigkeit in bezug auf das Volumen wurde nicht festgestellt. Die Menge der Gesamt-N-Ausscheidung korrespondiert nicht mit dem Harnvolumen. Die Harnstoffausscheidung steht im Einklang mit der Gesamt-N-Ausscheidung. Das Verhältnis der Gesamt-N-Ausscheidung zur Harnstoffausscheidung ist im Nachtharn größer als im Tagharn. Die NH_3 -Ausscheidung verhält sich analog. Die Kreatininausscheidung ist im Tagharn größer als im Nachtharn, infolge erhöhter Muskelarbeit. Kreatin wurde nur in geringen Mengen gefunden, und wird nicht als konstanter Bestandteil des normalen Harnes angesehen. Unter ganz bestimmten Verhältnissen wurde der Gehalt in Tagharnen höher gefunden als in Nachtharnen. Die Harnsäureausscheidung scheint analog der Kreatininausscheidung zu verlaufen. Die Ausscheidung des S besitzt größere Regelmäßigkeit, als die N-Ausscheidung, wird aber in bezug auf die Höhe durch die Zus. der Nahrung beeinflußt. (Journ. of Biol. Chem. 3. 165—69. Mai. [1/3.] New-York City. CORNELL Univ. Medical College. Chem. Lab.) BRAHM.

Fritz Lippich, *Nochmals zur Frage über den wahren mittleren Harnstoffgehalt des menschlichen normalen Harnes*. Vf. weist die Einwände W. O. MOORS (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 577) als hinfällig zurück und präzisiert nochmals die Beweise dafür, daß aus dem menschlichen Harn chemisch reiner Harnstoff dargestellt werden kann, ferner daß der bisher angenommene mittlere Harnstoffgehalt des Harnes von 2% richtig ist (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 160; C. 1906. II.

230). (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 219—24. 20/6. [6/5.] Prag. Mediz.-chem. Inst. der deutschen Univ.)
 ROMA.

Hans Liebermann, *Über die Gruppe von stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Säuren, welche im normalen Menschenharn enthalten sind.* Vf. unterzog die Uroferrinsäure (vgl. O. THIELE, Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 251; C. 1903. I. 727) einer neuen Unters., ferner die Säuren der Alloxyproteinsäuregruppe (vgl. BONDZYNSKI, DOMBROWSKI, PANEK, Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 83; C. 1905. II. 1636) in Hinsicht auf die Ätherschwefelsäure und ihre Beziehungen zur Uroferrinsäure. Als die Hauptergebnisse der Arbeit müssen die folgenden hervorgehoben werden. In den im normalen Menschenharn vorkommenden stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Säuren, die unl. Mercurisalze, wasserl., alkoholunl. Bariumsalze bilden, ist ein Teil des Schwefels in Form von Ätherschwefelsäure enthalten. Die „Alloxyproteinsäure“, die Ätherschwefelsäure enthält, ist keine einheitliche Substanz. — Aus der mit Ammoniumsulfat gesättigten Lsg. der „Alloxyproteinsäure“ läßt sich durch Eisenalaun eine Substanz isolieren, die sich wie Uroferrinsäure verhält, Ätherschwefelsäure, jedoch keinen mit Alkali abspaltbaren Schwefel enthält. Der von BONDZYNSKI als „Urochrom“ beschriebene Stoff enthält diesen oder einen anderen Farbstoff nur in geringer Menge, ist aber selbst kein Farbstoff. Bei einer Neudarst. der Uroferrinsäure (cf. Original) wurde ein Präparat erhalten, dessen Gehalt an Ätherschwefelsäure qualitativ sichergestellt wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 129—45. 20/6. [13/5.] Leipzig. Chem. Abt. des physiolog. Inst. der Univ.)

ROMA.

W. Achelis u. Fr. Kutscher, *Der Nachweis organischer Basen im Pferdeharn.* Vf. stellten bisher von den im Pferdeharn vorhandenen organischen Basen das γ -Methylpyridin dar. Bei der weiteren Aufteilung des Pferdeharnes wandten sie folgendes Verf. an. 10 l durch Kieselgur filtrierter Pferdeharn wurden nach starkem Ansäuern mit HCl mit Phosphorwolframsäure gefällt; die Lsg. der aus den Phosphorwolframatn dargestellten kohlensauen Basen wurde durch HNO₃ schwach übersäuert, die Alloxurbasen, Kreatin, Kreatinin u. Methylguanidin durch AgNO₃ und Barytwasser abgetrennt, aus dem Filtrat die Basen wiederum mit Phosphorwolframsäure gefällt, dann in die Chloride überführt, in h. A. aufgenommen u. mit alkoh. 20%ig. Platinchloridls. gefällt. Der Nd. der Platinate wurde in h. W. gel., mit H₂S zers., die Chloride zum dünnen Sirup eingeengt, mit 30%ig. wss. Goldchloridls. gefällt. Ein Teil des Öles wurde nach einigen Tagen krystallinisch, ein anderer bleibt unverändert ölig. Die abgeschiedenen Goldverb. werden in h., salzsäurehaltigem W. aufgenommen, mit H₂S zersetzt die Chloride zum Sirup eingeengt, in absol. A. aufgenommen und die alkoh. Lsg. mit alkoh. Sublimatls. gefällt, die Hg-Verb. in h. W. gelöst mit H₂S zers. die zum Sirup eingeengten Chloride mit 30%ig. wss. Goldchloridls. gefällt. Die ausfallende Goldverb. krystallisiert schnell u. vollkommen. Aus h. salzsäurehaltigem W. umkrystallisiert hellgelbe, derbe, glänzende, in k. W. wl. Nadeln. Zus., C₂H₄(CH₃)N·HCl·AuCl₃, u. F. (201° unter schwachem Aufschäumen) zeigen, daß das Aurat des γ -Picolins vorlag. Ausbeute ca. 0,7 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 91—94. 20/6. [4/5.] Marburg. Physiol. Inst. der Univ.)

ROMA.

Lafayette B. Mendel u. Frank P. Underhill, *Ist der Hundespeichel amylolytisch aktiv?* Vf. konnten auf Grund einer Reihe von Unterss. nachweisen, daß Hundespeichel keine Einw. auf Stärkekleister ausübt. (Journ. of Biol. Chem. 3. 135—43. Mai. [19/3.] Yale Univ. SHEFFIELD Laboratory of Physiological Chemistry.)

BRAHM.

Jacques Loeb, *Zur Analyse der osmotischen Entwicklungserregung unbefruchteter Seeigel Eier.* Frühere Unterss. wie die vorliegende Arbeit (näheres cf. Original) führen

zu dem Ergebnis, daß die ursprüngliche, rein osmotische Methode der Entwicklungs-
erregung unbefruchteter Seeigeleier auf die (zeitlich trennbare) Wrkg. zweier Agen-
zien der Erhöhung des osmotischen Druckes bei relativ niedriger Konzentration der
HO-Ionen, zweitens der OH-Ionen in höherer Konzentration ist. Das Wesen des
Befruchtungsvorganges scheint wesentlich in einer Anregung oder Beschleunigung
von Oxydationsprozessen zu liegen, welche die Voraussetzung für die Nucleinsynthese
bilden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 181—204. 4/6. HERZSTEIN Research Lab.
of the Univ. of California. Berkeley.) RONA.

J. Tissot, *Apparat für Versuche, die dauerndes Verweilen und Arbeiten in nicht
respirablen Atmosphären gestatten.* Vf. gibt eine genaue Beschreibung des bei seinen
Vers. (S. 344) angewandten App. zur nasalen Atmung, dessen Einzelheiten aus
dem Original zu ersehen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1291—93. 10/6.
[3/6.*].) LÖB.

R. Gottlieb und R. Stangassinger, *Über das Verhalten des Kreatins bei der
Autolyse.* Als die hauptsächlichsten Ergebnisse der ausführlichen Arbeit müssen
folgende hervorgehoben werden. Bei der Autolyse des Muskels u. anderer Organe
wird im Beginne *Kreatin* gebildet. Vorhandenes und zugesetztes Kreatin werden
bei der Autolyse durch einen Fermentvorgang zum Teil in *Kreatinin* umgewandelt.
Kreatin und Kreatinin werden mit fortschreitender Autolyse durch abbauende Fer-
mente zerstört. Das Ineinandergreifen dieser Vorgänge bedingt eine komplizierte
Kurve für die Kreatin- und Kreatininwerte autolyzierter Organextrakte u. Preßsäfte,
da nebeneinander Kreatinbildung, Umwandlung in Kreatinin u. Zerstörung beider
Körper anzunehmen ist. Die nachgewiesenen Fermentwrkgg. sind auch im Harn
zu erkennen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 1—41. 20/6. [20/4.] Heidelberg. Pharmakol.
Inst. der Univ.) RONA.

F. Weiss, *Untersuchungen über die Bildung des Lachsprotamins.* Bei der bei
Reifung der Testikeln des Reinlachs erfolgten Umlagerung des argininarmen
Muskeleiweißes in das argininreiche Spermaprotein, das Salmin, wird nach der An-
nahme von KOSSEL der Monoaminosäureanteil, wie auch die Lysin-Gruppe des ersteren
größtenteils zerstört, während das Arginin erhalten bleibt. Letzteres bildet mit
einer geringen Menge Monoaminsäure das Salmin. Es muß demnach aus dem zer-
störten Muskeleiweiß so viel Arginin hervorgehen können, wie in dem neugebildeten
Protamin enthalten ist. Um dies festzustellen, bestimmte Vf. einerseits den ganzen
Argininvorrat [der Muskelsubstanz eines den Rhein aufwärts wandernden Lachsens,
andererseits den %-Gehalt des Muskeleiweißes an Arginin. Die gefundenen Daten
bestätigen die erwähnte Annahme vollkommen. So besitzt z. B. nach den Analysen
des Vf. am Jakobssalm ein 9600 g schwerer Lachs zur Zeit der Einwanderung in
den Rhein in seinem Rumpfmuskelfleisch (ca. 6762 g) einen Vorrat von 60 g Arginin
(daneben 14,1 g Histidin und 93 g Lysin). Zur Laichzeit wird das Körpergewicht
des Tieres auf ca. 9 kg reduziert, u. es sind ca. 22,8 g Arginin in Form des Salmis
in seinen Testikeln vorhanden; er braucht vom Argininvorrat des Rumpfmuskels nur
38% zum Aufbau der Testikel zu entnehmen. (Näheres cf. Original.) (Ztschr. f.
physiol. Ch. 52. 107—20. 20/6. [6/5.] Heidelberg. Physiol. Inst.) RONA.

Gärungschmie und Bakteriologie.

Eduard Buchner und Robert Hoffmann, *Einige Versuche mit Hefepreßsaft.*
Vers. zur Entfernung der Endotryptase. Legt man Blutfibrinflocken 4 bis

5 Stdn. bei Zimmertemperatur in Hefepreßsaft ein (8-stünd. Digerieren bei 0° ist ohne Wrkg.), so wird ein Teil der in dem Saft vorhandenen *Endotryptase* auf den Flocken festgelegt (vgl. M. JACOBY, *Biochem. Ztschr.* 2. 144. 247; C. 1907. I. 180. 358); derartig vorbehandelte, nachher sorgfältigst abgewaschene Flocken verflüssigen mit etwas Sodalg. versetzte Chlf., bezw. Phenolgelatine bei 22° in 3—4 Tagen. Die Gärkraft des Saftes wird durch die Behandlung mit Blutfibrinflocken stark herabgesetzt, ohne daß jedoch die Flocken selbst irgend welche Gärwirkung annehmen. — Verss. zur Trennung der Maltase von der Zymase. Da nach Unterss. von E. FISCHER (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 27. 2990. 3480; C. 94. II. 1044; 95. I. 389; *Ztschr. f. physiol. Ch.* 26. 73; C. 98. II. 1177; vgl. auch F. RÖHMANN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 27. 3253; C. 95. I. 157) die *Maltase* gegen A. empfindlich zu sein scheint, wurde versucht, durch Eintragen von 1 Tl. Hefepreßsaft in ein Gemisch von 8 Tln. A. mit 4 Tln. Ä., wodurch die Zymase an sich nicht leidet (E. BUCHNER und R. ALBERT, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 33. 266. 971; C. 1900. I. 678. 1034), die Maltase zu zerstören. Die erhaltene Fällung vergor indessen Glucose, Rohrzucker und Maltose gleich gut. Wurde aber die erste Fällung in W. gel., von der Trübung abzentrifugiert und nochmals ebenso gefällt, so vergor der nunmehr erhaltene Nd. Maltose nur $\frac{3}{4}$ so stark wie Glucose. Es scheint hier also in der Tat eine, wenn auch geringe, Schädigung der Maltase einzutreten.

Hefepreßsaft und Ozon. Beim Einleiten von Ozon in Hefepreßsaft (10,4 bis 34,8 mg pro 20 ccm) tritt Schäumen und allmähliche Gerinnselabscheidung ein. Dabei verliert der Saft viel von seiner Gärkraft, sowohl gegenüber der Glucose als dem Rohrzucker; es wird umsomehr Zymase zerstört, je mehr Ozon eingeleitet wurde. — Einfluß von Phenol auf die Gärwirkung des Preßsaftes. Zusatz von festem, gepulvertem Phenol zu Hefepreßsaft verursacht starke Eiweißfällung. Daher wurde stets so verfahren, daß wss. Lsgg. von Phenol in den Preßsaft eingetropfelt wurden, wobei auf Zugabe von 0,5—1% eine Trübung erst nach längerer Zeit erfolgte. Die Gärkraft wird durch die Ggw. von 0,5% Phenol kaum merkbar bis um $\frac{1}{3}$, durch 1% um die Hälfte etwa bis $\frac{2}{3}$ vermindert. Lebende Hefe wird durch derartige Zusätze getötet (KNOESEL, *Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk.* II. Abt. 8. 304; C. 1902. I. 943). — Es folgt eine Entgegnung von E. Buchner an TH. BOKORNY und HUGO FISCHER, im wesentlichen über Giftwrkkg. und über die Frage, ob die Enzyme in irgend einer Weise noch als lebend zu bezeichnen seien, welche entsprechend dem stets vertretenen Standpunkte des Vf. scharf verneint wird. Die zelltötende Wrkg. des Toluols dürfte auf der Zerstörung der Grenzflächen der einzelnen Arbeitsstätten im Protoplasma beruhen. (*Biochem. Ztschr.* 4. 215—34. 12/6. [1/5.] Berlin. Chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule.)

MEISENHEIMER.

N. Junitzki, *Über Zymase aus Aspergillus niger*. Bei vollem Luftzutritt gezüchtete Mycelien dieses Pilzes lieferten nach dem BUCHNERSchen Verf. in guter Ausbeute einen Preßsaft, der nach Zusatz von 20% Glucose bei etwa eintägigem Luftdurchleiten geringe Mengen von A. u. CO₂ bildete; z. B. wurden aus 200 ccm Saft 70,4 mg CO₂ und 63,1 mg A. erhalten. (*Ber. Dtsch. Botan. Ges.* 25. 210—12. 28/5. [22/4.] Petersburg. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.)

MEISENHEIMER.

H. Bechhold, *Zur „inneren Antisepsis“*. Vf. weist an Verss. mit Tetrachloro-diphenol nach, daß die Herabsetzung der Desinfektionswrkg. im Organismus (vgl. BECHHOLD und EHRLICH, *Ztschr. f. physiol. Ch.* 47. 173; C. 1906. I. 1444) auf eine Bindung des Desinfiziens durch das Blutserum zurückzuführen ist, und daß die rein biologische Begünstigung des Bakterienwachstums durch bessere Lebens-

bedingungen, wenn überhaupt vorhanden, nur eine nebensächliche Rolle spielt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 177—80. 20/6. [22/5.] Frankfurt a. M. K. Inst. für exper. Therapie.) RONA.

Medizinische Chemie.

H. Martel, *Die Anwendung der Radioskopie und Radiographie zur Besichtigung tuberkulösen Fleisches*. Da tuberkulöse Verletzungen bei Rindern und Schweinen meist mit der Ablagerung von Kalksalzen verbunden sind, lassen sie sich häufig radioskopisch oder schärfer noch radiographisch nachweisen. Vf. beschreibt Methode und Resultate. Wenn auch nicht immer ganz zuverlässig — es kann tuberkulöse Veränderung vorliegen, auch ohne daß die Schatten der Kalksalze auftreten — so ist die Verwendung der Methode zur Erkennung der Tuberkulose und anderer chronischer Knochenveränderungen zu empfehlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1298—1300. [10/6.*]) LÖB.

Eduard Pflüger, *Untersuchungen über den Pankreasdiabetes. Vorläufige Mitteilung*. Totalexstirpation des Pankreas erzeugt bei richtiger Anordnung des Vers. beim Frosch (wie beim Hunde) einen spätestens 5—6 Tage nach der Operation eintretenden, bis zum Tode währenden Diabetes. Einpflanzung von frischem Pankreas in die Bauchhöhle oder unter der Rückenhaut der Frösche verhinderte die Entstehung des Diabetes niemals und hatte auf den Verlauf desselben keinen Einfluß. Wird beim Frosch das Duodenum mit äußerster Schonung des Pankreas exstirpiert, so entsteht ein stärkerer Diabetes, aber von demselben Charakter wie der durch die Totalexstirpation des Pankreas bedingte. Wird jede unmittelbare funktionelle Beziehung zwischen Duodenum und Pankreas operativ aufgehoben, entsteht abermals derselbe nur meist noch stärkere Diabetes, als nach Totalexstirpation des Pankreas selbst. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 265—66. 4/6. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

Nicolle, *Über die Behandlung der Trypanosomiasen mittels Benzidinfarbstoffen*. Bericht über die Verss. von LADERAN u. MESNIL über Anwendung von NaAsO_2 und eines Humanserums, sowie von EHRlich und SHIGA über die Wirkung von *Trypanrot* bei Trypanosomiasisarten, ferner über die Wirkungen des *Atoxyls*. Nicolle und Mesnil fanden, daß die wirksamen Körper Naphthalinnatur in den Seitenketten und in diesen mindestens eine NH_2 - und zwei SO_2H -Gruppen besitzen müssen. Als bestes Mittel zur Behandlung von tierischer Nagana, Mal de Caderas und Surra ist zurzeit der aus o-Dichlorbenzidin und H-Säure (1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure) resultierende Azofarbstoff, während zur Behandlung der Rezidive als Komponente der H-Säure zweckmäßig Diaminodiphenylharnstoff gewählt wird. Letztere Kombination wirkt auch bei menschlicher Trypanosomiasis am besten, vor allem bei alternierender Darreichung mit Atoxyl. — Es werden die mit den mitgeteilten Resultaten übereinstimmende Befunde von EHRlich u. LAVERAN erwähnt, sowie die Beobachtung von WENYON, daß bei Infektion durch *Trypanosoma dinorphon* (bei Pferden und Wiederkäuern) die roten Farbstoffe besser wirken, als die blauen, während bei den anderen Trypanosomiasen die blauen die weitaus überlegenen sind. (Pharm. Zentralhalle 48. 461—64. 6/6. 490. 13/6.) LÖB.

Agrikulturchemie.

A. Stutzer, *Agrikulturchemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 31. 547—49. 29/5. 561—62. 1/6.) BLOCH.

B. Sjollema, *Chemische Veränderungen und damit Hand in Hand gehende Abnahme der Fruchtbarkeit von Torfboden durch Anwendung von Hilfsdüngstoffen*. (Kurzer Bericht über einen auf dem Kongreß zu Leiden gehaltenen Vortrag.) Es wird der Ursache einer Krankheit nachgegangen, die sich in der Regel vom Monat Mai an auf einer ganzen Anzahl Äcker der Torfkolonien von Groningen u. Drenthe am Hafer zeigt. Die Blätter des Hafers werden schlapp, bekommen einen Knick u. werden gelb, die Wurzeln der erkrankten Pflanzen sind schlecht entwickelt, u. viele Pflanzen sterben ab. Es zeigte sich nun, daß gesunder Boden stets deutlich sauer reagierte, während der kranke Boden alkalisch war. Kranker Boden absorbierte auch mehr Soda u. enthielt mehr in CO_2 -haltigem W. l. Kalk. Das konnte damit in Zusammenhang stehen, daß man an den Stellen des Landes, wo man den kranken Boden besonders häufig fand, viel mit Muscheln gedüngt hatte, so daß der kohlensäure Kalk der Muscheln mit den Alkalisalzen des Kunstdüngers zu einer alkal. Rk. des Bodens Anlaß gegeben haben konnte.

Gegen die Annahme aber, daß die alkal. Rk. an sich die Krankheit verursachte, sprach: 1., daß neuer kreidereicher Polderboden selbst nach Düngung mit Chilealpeter gesund war, 2., daß Hafer gegen Alkali weniger empfindlich ist als z. B. Erdäpfel und 3., daß durch Zusatz kleiner Mengen Mangan- oder Ammoniumsulfat zum Boden eine kranke Pflanze gesund wurde.

Demnach war zu vermuten, daß der Humus eine Rolle bei der Krankheitsregung spielte, da sich der Torfboden durch seinen Reichtum an Humus von anderen Bodenarten unterscheidet. Der kranke Boden war in Ammoniak weniger l. als der gesunde, außerdem war aber seine Autoxydation durch das Alkalischwerden befördert worden. Die gesteigerte Autoxydation kann schädlich werden: 1. durch zu großen Sauerstoffverlust der Bodenatmosphäre u. als Folge davon ungenügende Tätigkeit, bezw. Absterben der Wurzeln, 2. durch B. schädlicher Reduktionsverbb., z. B. Sulfiden in dem sauerstoffberaubten Boden, 3. durch B. von H_2O_2 u. anderen Peroxyden. Hier scheint in Anbetracht der sicheren Wrkg. einer kleinen Menge MnSO_4 vor allem die Peroxydbildung in Betracht zu kommen, und Vf. denkt sich den günstigen Einfluß des MnSO_4 so, daß durch Umsetzungen im Boden hydratische Oxyde des Mn entstehen, die das H_2O_2 sehr schnell zersetzen. MnO_2 wird dadurch oxydiert, Mn_2O_3 zersetzt H_2O_2 unter Sauerstoffbildung und ebenso MnO_2 , dabei als Katalysator wirkend. Ähnlich wie Mn wirken auch Fe-Verbb. (Chemisch Weekblad 4. 365—69. 8/6.) LEIMBACH.

H. Roemer u. G. Wimmer, *Die Bedeutung der an der Rübenpflanze durch verschiedene Düngung hervorgerufenen äußeren Erscheinungen für die Beurteilung der Rüben und die Düngebedürftigkeit des Bodens*. Gestützt auf ein durch langjährige Verss. und Unterss. gewonnenes Material geben Vf. eine eingehende Darst. der eigenartigen Erscheinungen, welche Zuckerrübenpflanzen im Äußeren u. in der Zus. zeigen, wenn sie nicht genügende Mengen eines der 3 Nährstoffe: Stickstoff, Kali u. Phosphorsäure zur Verfügung haben, oder wenn sie gleichzeitig unter der Einw. von Nematoden stehen. Im Anschluß hieran wird die Bedeutung dieses Verhaltens der Rüben für den praktischen Rübenbau, speziell in bezug auf die Erkennung der Mangelerscheinungen im freien Felde, die Feststellung des Ernährungs-

zustandes der Rüben und damit auch des Düngebedürfnisses des Bodens beleuchtet. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 1—58. Jan. Bernburg. Vers.-Stat.; Sep. v. Vf.)
MACH.

Analytische Chemie.

Francis C. Frary, *Über einen neuen Apparat für elektrolytische Schnellmethoden.* Man hat neuerdings die elektrolytische Metallfällung durch Anwendung rotierender Elektroden zu einer Schnellmethode ausgearbeitet. Dieses Verf. beansprucht jedoch ständige Aufsicht und wird daher durch ein neues ersetzt, welches ohne Anwendung beweglicher Teile oder eines Motors arbeitet. Der App. beruht auf dem bekannten Gesetz, daß sich ein vom Strom durchflossener Leiter, der quer zur Feldrichtung in einem magnetischen Felde liegt, zu bewegen strebt. Deswegen wird das Elektrolysergefäß in einen starken Elektromagneten eingebaut. Je nachdem, ob man eine Platindrahtnetz- oder Quecksilberkathode anwendet, muß der App. eine verschiedene Form erhalten, die durch Abbildungen erläutert werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 308—9. 7/6. [9/5.] Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Charlottenburg.)
SACKUR.

Henry J. S. Sand, *Notiz zur Bestimmung des Antimons durch Elektroanalyse seiner Sulfosalzlösungen.* Der Vf. hat mit dem von ihm beschriebenen App. zur elektrolytischen Schnellbest. (Journ. Chem. Soc. London 91. 374; C. 1907. I. 1466) Antimon aus seinen Sulfosalzlgg. abgeschieden und bestätigt die Ergebnisse von FOERSTER und WOLFF und von DORMAAR (S. 180 und Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 349; C. 1907. I. 759). Es wurden ebenfalls stets zu hohe Resultate erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 326—27. 14/6. [27/5.] University College. Nottingham.)
SACKUR.

L. Marino, *Qualitativer Nachweis kleiner Mengen von Thallialsalzen bei Gegenwart von Thallosalzen.* Schon C. RENZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1110; C. 1902. I. 937) beobachtete, daß die Thallialsalze oxydierende Eigenschaften besitzen, und erwähnt, daß Thallchlorid mit α -Naphthylamin eine Violettfärbung gibt. In ähnlicher Weise läßt sich nun nach Vf. ein Nachweis der Thallialsalze erbringen, indem man zu einer sehr verd., mit einigen Tropfen KOH alkal. gemachten Lsg. des Thallialsalzes eine gesättigte Lsg. von α -Naphthol und alsdann eine ganz geringe Menge von Dimethyl-p-phenylendiamin fügt. Man erhält so die Blaufärbung der Indophenole. Diese Rk. ist weit empfindlicher als die von Thallosalzen mit Jodkali u. gestattet noch bei Ggw. von Thallosalzen den Nachweis von Thallialsalzen selbst im Verhältnis von 1 Teil Tl in 30000 Tln. W. Die Ggw. von Na-, K- und NH_4 -Salzen wirkt nicht störend, dagegen verliert die Rk. natürlich an Wert, wenn neben den Thallialsalzen noch andere oxydierend wirkende Substanzen, wie z. B. Ferrisalze, Ammoniumpersulfat etc. zugegen sind. (Gaz. chim. ital. 37. I. 55—58. 12/2. 1907. [Juli 1906.] Florenz. Chem.-pharmazeut. Laboratorium des Ist. di Studi superiori.)
ROTH-Cöthen.

Arrigo Mazzucchelli, *Über die Bedingungen der quantitativen Fällung des Uranperoxyds.* (Gaz. chim. ital. 37. I. 144—62. — C. 1907. I. 303. 304.)
ROTH-Cöthen.

G. Bianchi, *Titration des Bleies ohne Indicatoren.* Vf. empfiehlt die von ihm und TARUGI (Gaz. chim. ital. 36. I. 347; C. 1906. II. 708) angegebene Methode zur Bestimmung der Sulfate und der Bariumsulfate auch zur Ermittlung von Blei, für das es an einem einfachen zuverlässigen titrimetrischen Verf. fehlt. Die Methode ist ganz dieselbe wie früher beschrieben. 10—15 ccm der betreffenden Bleilsg., die

in der gewöhnlichen Weise wie zur Fällung von Bleichromat bereitet wird (Essigsäurelsg., bezw. bei Ggw. von HNO_3 Zusatz von überschüssigem Natriumacetat) werden im Wasserbade etwas erwärmt. Zur Darst. der Kaliumbichromatlg. verwendet Vf. 7,117 g ganz reines, mehrmals umkrystallisiertes, gut getrocknetes $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 1 l destilliertem W., so daß 1 ccm dieser Lsg. 0,01 g Pb entspricht. Zur Kontrolle der Titerlsg. dient chemisch reines Blei (0,4721 g), das in möglichst wenig HNO_3 gel., mit NH_3 neutralisiert u. nach Zusatz von überschüssigem Natriumacetat genau auf 1 Vol. von 47,21 ccm gebracht wurde. Bei der Best. selbst liest man direkt die Zahl der verbrauchten ccm bis zum Eintritt einer Trübung ab, ohne wie in der früher angegebenen Weise verfahren zu brauchen. Vergleichende Bestimmungen nach der neuen Methode u. der gewichtsanalytischen mittels Schwefelsäure u. A. zeigten eine sehr gute Übereinstimmung. (Boll. Chim. Farm. 46. 385 bis 389. Mai 1907. [Nov. 1906.] Pisa. Chem.-Pharm. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Arthur Stähler, *Über die Trennung und Bestimmung von Wismut und Quecksilber nach der Natriumphosphatmethode.* Die früher beschriebene Trennungsmethode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3862; C. 1906. I. 197) wird zur Vermeidung von Schwierigkeiten in einzelnen Punkten modifiziert. Vor dem Zusatz des Trinatriumphosphats gibt man erst 3 ccm 10%ig. reiner Orthophosphorsäure hinzu und verdünnt mit siedendem Wasser auf ca. 200 ccm; während der Fällung darf dann die Lsg. nicht neutral oder gar alkalisch werden, damit nicht unl. wasserfreies Oxychlorid entsteht; zweckmäßig setzt man einige Tropfen Rosolsäure hinzu. Man dekantiert durch einen Goochtiiegel und setzt noch so viel Natriumphosphat zum Filtrat, daß es fast neutral wird. Bei einer eintretenden Trübung wird noch einmal aufgekocht und wieder dekantiert. Nun wäscht man zweimal mit einer sd. Waschlösung, welche in 200 ccm W. 1 g Ammoniumnitrat und 4 Tropfen konz. HNO_3 enthält, und bringt den Nd. in den Tiegel, worauf noch ein- bis zweimal ausgewaschen wird. Die früher zum Waschen verwendete 1%ig. HNO_3 ist zu stark und löst etwas Bi-Salz. Das aus dem Filtrat nach der alten Angabe gefällte HgS ist von dem eingeschlossenen Natriumphosphat durch sehr gründliches Auswaschen zu befreien. (Chem.-Ztg. 31. 615—16. 19/6. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

FRANZ.

L. Mascarelli und A. Blasi, *Einige Bemerkungen zu den Bestimmungen der Jodzahl in Ölen.* Vf. besprechen die Geschichte der HÜBLschen Jodzahl u. ihrer Abänderungsvorschläge, insbesondere die Methoden von WIJS u. HANUS. Nach diesen letzteren beiden haben Vf. die Jodzahlen von Ölsäure, Linolsäure, Elaidinsäure, 2 Mustern Olivendöl, von Cottonöl, Erdnußöl, Rüböl, Sesamöl und Leinöl bestimmt und die Einw. der betreffenden Lsgg. bei den Fettsäuren bis auf 12 Stdn., bei den Ölen bis auf 2 Stunden bei einer Temperatur von 15—20° ausgedehnt. Vf. können im allgemeinen die Ergebnisse von JUNGCLAUSSEN, TOLMAN u. MUNSON, KITT, PANCHAUD, DEITER u. a. bestätigen. Bei der WIJSSchen Lsg. genügt zu meist eine $\frac{1}{2}$ —1-std. Einw., nach 1 Stunde wurden übereinstimmende Zahlen erhalten, die den HÜBLschen zumeist etwas überlegen waren; die Temperatur ist bei der WIJSSchen Methode offenbar von Einfluß. Die nach den Angaben von PANCHAUD (C. 1904. I. 1177) ausgeführte HANUSSche Methode ergab niedrigere Zahlen als nach der WIJSSchen, die jedoch gut mit den HÜBLschen Werten übereinstimmten. Die HANUSSche Lsg. läßt sich leicht bereiten, ihr Titer ist ebenso gut haltbar wie der der WIJSSchen Lsg.; die Absorption der HANUSSchen Lsg. geht sehr rasch vor sich und die Resultate verändern sich kaum, auch wenn eine zweite Titration erst nach 2 Stunden vorgenommen wird. Nach alledem verdient die HANUSSche Jodmethode eine nähere Erforschung und eine weitere Prüfung auf möglichst breiter

Grundlage. (Gaz. chim. ital. 37. I. 113—24. 7/3. 1907. [August 1906.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

J. M. Albahary, *Neue Methode zur Trennung und Bestimmung der organischen Säuren in den Früchten und Gemüsen*. Man wägt die zu analysierende Substanz trocknet sie bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, pulverisiert sie und erschöpft sie im Soxhletapp. nacheinander durch Chlf., Ä. und 90%ig. A. Das Chlf. entzieht der M. das Fett, den größten Teil der Farbstoffe und einige Alkaloide; Ä. und A. nehmen die freien organischen SS. auf. Bei 15° ist *Bernsteinsäure* in Ä. zu 1,26, in A. zu 12,5%, *Weinsäure* in Ä. in Spuren, in A. zu 41,1%, *Paraweinsäure* in Ä. zu 1,08, in A. zu 2,08%, *Citronensäure* in Ä. zu 9,1, in A. zu 75,90%, *Oxalsäure* in Ä. zu 1,26, in A. zu 12,81%, *Äpfelsäure* in Ä. zu 8,4% l., in A. ll. Nach beendigter Extraktion verdampft man den Ä. und A., vereinigt die beiden Rückstände, nimmt die M. in 100 ccm W. auf und bestimmt in 10 ccm der Lsg. die Acidität durch n. Natronlauge.

Die mit Chlf., Ä. und A. erschöpfte Substanz bringt man in einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben, versetzt sie mit der genügenden Menge A. und 10 bis 20 ccm alkoh. HCl, erhitzt sie auf dem Wasserbade, filtriert und wäscht Filter samt Inhalt mit h. A. bis zum Verschwinden der sauren Rk. Den alkoh. Auszug samt Waschflüssigkeit neutralisiert man durch NH₃, destilliert den A. zum größten Teil ab, vereinigt den Rückstand mit der zuvor durch NH₃ neutralisierten Lsg. der freien SS. und fällt die Fl. durch Bleiacetat aus. Den Nd. filtriert man ab, behandelt ihn noch feucht eine Stunde mit verd. Essigsäure bei 70°, wodurch nur das Bleimalat gel. wird, filtriert, neutralisiert das Filtrat und versetzt es mit 2 Vol. A., wodurch das Bleimalat wieder ausgeschieden wird. Den die übrigen SS. enthaltenden Bleiniederschlag suspendiert man in W., zers. ihn durch H₂S, filtriert, engt das Filtrat auf ein kleines Volumen ein, versetzt dieses mit etwas Essigsäure u. CaCl₂ und läßt das Calciumoxalat während 24 Stunden in der Wärme auskristallisieren. Das Filtrat des Oxalatniederschlages versetzt man mit Kaliumacetat und 2 Vol. 95%ig. A., filtriert nach einer Stunde vom ausgeschiedenen Weinstein ab u. teilt das Filtrat, welches nur noch Citronen- und Bernsteinsäure enthält, in 2 Teile. In dem einen Teile fällt man die Bernsteinsäure durch gelatinöses Ferrihydrat als Fe(OH)C₆H₄O₄, den anderen Teil engt man auf ein sehr kleines Volumen ein, versetzt es mit 3 Vol. A. und fällt durch Ba-Acetat die Citronen- und Bernsteinsäure zusammen als Ba-Salze aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1232—33. [3/6.]

DÜSTERBEEN.

W. H. Mc Lauchlan, *Die Bestimmung flüchtiger Säuren in Handelsmilchsäure*. In der Annahme, daß *Milchsäure* in verd. Lsg. praktisch nicht flüchtig sei, hat man zur Best. flüchtiger SS. in Milchsäure das Verf. angenommen, die verd. Lsg. der Milchsäure dreimal nach jedesmaligem Ergänzen des verdampften W. auf dem Wasserbade einzuengen u. den Verlust an S. titrimetrisch zu ermitteln. Die Nachprüfung der Methode ergibt nun, daß Milchsäure selbst unter diesen Bedingungen flüchtig ist, womit das Verf. wertlos wird; der beim Verdampfen der wss. Lsg. fortdauernd festzustellende Säureverlust kann nicht auf Anhydridbildung zurückgeführt werden. Andererseits ist aber die Verflüchtigung nicht so groß, daß die offizielle Untersuchungsmethode ungenau wird, bei welcher zwei Destst. u. dann eine dritte der Destillate ausgeführt werden. (Nach Journ. of the American. Leath. Chem. Assoc. 2. Nr. 1. 15; aus Collegium 1907. 205—8. 1/6. 209—11. 8/6.) FRANZ.

Ottorino Carletti, *Über ein Kriterium der Reinheit von Salicylsäure*. Salicylsäure enthält von ihrer Darst. her leicht noch Phenol. Zum Nachweis desselben behandelt Vf. 0,25 g Salicylsäure in einem Mörser mit 5 ccm destilliertem W., gießt

in ein gewöhnliches Reagensglas, fügt 2 Tropfen einer alkoh. 2%ig. Furfurolg. hinzu und gießt nach vorsichtigem Durchschütteln behutsam 2—3 ccm konz. H_2SO_4 längs der Gefäßwände hinzu, derart, daß die H_2SO_4 am Boden des Rohres bleibt. An der Berührungszone der beiden Fl. entsteht sogleich, auch wenn die Menge der angewandten Salicylsäure nur 0,00005 g Phenol enthält, ein gelber Ring, über den sich je nach der Menge des Phenols mehr oder weniger schnell ein tiefblauer Ring schiebt. Dieselbe Methode kann auch zur Prüfung von Salzen der Salicylsäure auf Phenolate dienen. Reine Salicylsäure zeigt keine Färbung. (Boll. Chim. Farm. 46. 421. Juni.)

ROTH-Cöthen.

P. Bohrisch, *Eine neue Anwendung der Vanillin-Salzsäurereaktion für den Nachweis von Campher*. Vanillinsalzsäure gibt mit einer Reihe von chemischen Verb. Farbenrk., so auch, wie Vf. gefunden hat, mit natürlichem Campher. Es standen dem Vf. zwei Muster Japancampher zur Verfügung, von denen eines in Stücken (I), das andere (II) als Krystallmehl vorlag; beide erwiesen sich durch F. (174—175°) und ihre n. Rechtsdrehung als Naturprodd. Campher I gab mit Vanillinsalzsäure (1 Teil Vanillin in 100 Tln. 25%ig. HCl gelöst) bei gewöhnlicher Temperatur keine Färbung, Campher II dagegen eine rosa Färbung; beim Erwärmen verhielten sich aber beide Proben sehr ähnlich. Zur *Ausführung der Rk.* wurde eine kleine Menge zerriebenen Camphers in einem Probirröhrchen mit 1 ccm Vanillinsalzsäure übergossen und vorsichtig erwärmt; Temperaturen zwischen 75 u. 100° erwiesen sich als am günstigsten. Muster I zeigte hierbei eine über Hellgrün nach Blau gehende Färbung, Muster II eine rosa Färbung, die bald in Blaugrün überging. Nach 24stdg. Stehen in der Kälte zeigte der Inhalt beider Gläser eine grüne Färbung. Borneol (Borneo- oder Sumatracampher) verhielt sich fast genau wie Campher I. Zwei Proben künstlicher, optisch inaktiver Campher gaben dagegen weder in der Kälte, noch in der Wärme mit Vanillinsalzsäure eine Rk. Ein Gemisch von 10% natürlichem und 90% künstlichem Campher gab mit dem Reagens noch eine deutliche blaue Färbung, dagegen gab ein Gemisch, das nur 5% an natürlichem Campher enthielt, keine Rk. mehr.

Auch ein Gemisch gleicher Teile Vanillinsalzsäure und konz. H_2SO_4 gab mit beiden Proben natürlichen Camphers eine Rk. Zuerst entstand sowohl bei diesem als auch bei künstlichem Campher und bei Borneol eine Gelbfärbung der Substanz, die bei natürlichem Campher nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde in Schmutziggrün und nach 7—8 Stunden über Dunkelgrün in Indigoblau übergegangen war. Borneol zeigte zunächst eine orangene Färbung, die sich nach der gleichen Zeit in Blaugrün verwandelt hatte. Bei den beiden künstlichen Camphern war keine weitere Färbung zu bemerken; die gelbe Färbung hatte vielmehr nach 1 Stunde einer milchigen Trübung Platz gemacht. Die Rk. trat am besten in der Kälte ein; Vf. verwendete dazu je etwa 0,1 g Campher, den er auf einem Uhrglase mit 10 Tropfen des erkalteten Säuregemisches übergießt.

Mit Hilfe dieser beiden Rkk. ist also natürlicher Campher leicht von künstlichem zu unterscheiden; dagegen versagt die Vanillinsalzsäurerk., wenn künstlicher Campher im Gemisch mit natürlichem nachgewiesen werden soll. In einem solchen Falle ist die Polarisierung der alkoh. Lsg. allein ausschlaggebend. Worauf der Unterschied der Einw. der Vanillinsalzsäure auf natürlichen und auf künstlichen Campher beruht, vermag Vf. zurzeit nicht anzugeben; er beabsichtigt, weitere Verss. hierüber anzustellen. (Pharm. Zentralhalle 48. 527—31. 27/6.)

RÜHLE.

M. Dennstedt, *Zur Elementaranalyse phosphorhaltiger Eiweißverbindungen*. Um den Übelstand, der darin besteht, daß die bei der Verbrennung phosphorhaltiger Substanzen sich bildende Phosphorsäure Kohle umschließt und sie so vor Ver-

brennung schützt, zu umgehen, empfiehlt Vf. die Verwendung glasierter Porzellanschiffchen. Die bei der Verbrennung gebildete Phosphorsäure wird von der porösen Masse des Schiffchens aufgesaugt, während die abgeschiedene Kohle zurückbleibt. Ist der P-Gehalt mehr als einige ‰, dann muß nach vollständiger Verkohlung der Substanz die Verbrennung unterbrochen werden. Man nimmt das Schiffchen heraus, stellt es in eine flache Glasflasche, gießt in diese stark verd. HCl und erwärmt auf dem Wasserbade. Die Fl. dringt von außen in das Schiffchen, laugt die Phosphorsäure vollständig aus, während die Kohle fest im Schiffchen liegen bleibt. Man gießt die S. ab, wiederholt das Verf. einige Mal mit reinem W., trocknet das Schiffchen bei 120° und setzt die Verbrennung fort. Die Menge der zurückgebliebenen Kohle beträgt bei P-reichen Körpern 0,5—2 ‰. Auf diese Weise konnte bei Lecithin, Nucleinsäure, Kephalin, Weizenkleber etc. vollständige Verbrennung erzielt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 181—83. 20/6. [22/5.] Hamburg. Chem. Staatslaboratorium.)

RONA.

S. F. Aoree, *Eine Formaldehydfarprobe für Proteide. I.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 2. 145; C. 1906. II. 1361.) Bei Verss., eine *Farbprobe auf Proteide* aufzufinden, die zuverlässiger ist als die Biuretprobe, wurde ermittelt, daß die Formaldehydverbindung eines jeden der untersuchten Proteide mit konzentrierter H₂SO₄ eine violette Färbung gibt, während keine andere Körperklasse in gleicher Weise reagiert. Die Probe wurde meist in der Weise ausgeführt, daß 0,01 g der Substanz mit 0,1 ccm Formaldehydsg. (1:5000) versetzt und nach 2—3 Minuten mit ca. 0,5 ccm H₂SO₄ überschichtet wurde. An der Grenze der beiden Schichten tritt dann die Violettfärbung auf. Proteide gaben bei Vergleichsproben, bei denen an Stelle der Formaldehydsg. W. verwendet wurde, niemals eine Färbung, dagegen wurden bei einigen anderen der untersuchten Substanzen gefärbte Verbb. gebildet. Wird das Proteid zuerst mit H₂SO₄ und dann mit Formaldehydsg. versetzt, so tritt die Färbung nur langsam ein. Geprüft wurden 42 Proteide und 136 andere Substanzen, und zwar Aminosäure, Polypeptide, Amide, Harnstoffe, Semicarbazide, Hydrazine, cyclische N-Verbb., Zuckerarten, Ester, SS., Phenole etc. Die von O. ROSENHEIM (The Analyst 32. 106; C. 1907. I. 1809) vertretene Anschauung, daß die Rk. von der Ggw. einer Tryptophangruppe abhängig sei und auf einem Oxydationsvorgang beruhe, teilt Vf. nicht. Vom Vf. untersuchte Tryptophanproben geben rotviolette und bei Abwesenheit von Formaldehyd hellgrüne Färbungen. Vf. beabsichtigt, weitere Verss. zur Prüfung der Frage auszuführen, ob die Rk. eine Unterscheidung der einfacheren Proteide (Albumosen, Peptone etc.) von den komplexen Proteiden oder den ganz einfachen Derivaten ermöglicht. (Amer. Chem. Journ. 37. 604—19. Juni 1907. [1/7. 1906.]

ALEXANDER.

Stanley R. Benedict, *Nachweis und Bestimmung reduzierender Zucker.* Vf. stellte eine Reihe von Unterss. an, um die reduzierende Eigenschaft der Zucker in alkal. Lsg. aufzuklären und ebenso die zersetzende Einw. gewisser Alkalien auf verschiedene Kohlehydrate. Wird eine 1 ‰ige Glucoselsg. mit 10 ‰tg. KOH-Lauge kurze Zeit gekocht, so verliert dieselbe das Reduktionsvermögen. Lactose in der gleichen Weise behandelt, reduziert FEELINGSche Lsg. schon in der Kälte. Wird Glucoselsg. oder Lactoselsg. mit Na₂CO₃ gekocht, so resultieren Lsgg., die FEHLINGSche Lsg. ebenfalls in der Kälte reduzieren. Es zeigt sich also, daß die Zucker für die starke Reduktionsfähigkeit der alkal. Lsgg. nicht direkt verantwortlich sind. Vermöge dieses verschiedenen Verhaltens läßt sich *Glucose neben Lactose nachweisen*. 5 ccm einer 0,5—1 ‰igen Zuckerlsg. werden mit der Hälfte 10 ‰iger KOH-Lsg.

versetzt, 1 Minute stark gekocht und nach dem Abkühlen mit FEHLINGScher Lsg. versetzt. Ein sofort auftretender starker Nd. zeigt Lactose an.

Vf. empfiehlt dann nachstehende Lsg.: Lösung A. Krystallisiertes Kupfersulfat 69,3 g. Destilliertes W. auf 1000 ccm. Lösung B. Seignettesalz 346 g. wasserfreie Soda 200 g, destilliertes W. auf 1000 ccm. Beim Gebrauch sind auch gleiche Teile miteinander zu mischen und die erhaltene Mischung noch mit demselben Volumen destillierten W. zu verdünnen. Während Vf. mit FEHLINGScher Lsg. bei einem Glucosegehalt von 0,001% häufig negative Resultate erhielt, konnte er mit obiger Mischung bei Lsgg. mit 0,00005% Glucosegehalt absolut positive Resultate erzielen. Auch im Harn konnten mit dieser Lsg. kleinere Glucosemengen mit größerer Schärfe nachgewiesen werden. Vf. beschreibt des weiteren eine Methode zur Best. des Zuckers auf volumetrischem Wege. Die benutzten Lsgg. sind: Lösung A. CuSO_4 69,30 g. H_2O auf 1000 ccm. Lösung B. Seignettesalz 346 g, wasserfreie Soda 200 g, H_2O zu 1000 ccm. Lösung C. KCNS 200 g, H_2O auf 1000 ccm. Gleiche Volumina sind vor dem Gebrauch zu mischen und zu je 30 ccm der Mischung 2,5—5 g Na_2CO_3 zuzugeben. Die Methode beruht ebenfalls wie die von J. BANG (Biochem. Ztschr. 2. 271; C. 1907. 1. 375) darauf, daß Cu_2O bei Ggw. von KCNS sich bei Ggw. von Carbonaten als CuCNS ausscheidet. Um das Stoßen zu verhindern, empfiehlt Vf., in die kochende Fl. ein Stückchen Verbandwatte einzulegen. Die erhaltenen Resultate sind gut. Ebenfalls bei Harn. Wegen Details muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Biol. Chem. 3. 101—17. [23/3.] Yale University. Sheffield Lab. of Physiolog. Chem. Mai 1907.) BRAHM.

J. Bellier, *Mikroskopische Untersuchung des Weizenmehls auf fremde Mehle, insbesondere auf Reis- und Bohnenmehl.* Vf. gibt ein Verf. an, das er mit großem Erfolge beim mikroskopischen Nachweise des Reismehles benutzt hat, und das außerdem sehr den Nachweis der Leguminosenmehle, weniger den des Roggen- u. Buchweizenmehles erleichtert. Vf. benutzt hierzu die verschiedene Empfindlichkeit der Stärkekörner der einzelnen Pflanzen gegenüber Reagenzien, die diese aufblähen und verkleistern. Von den zahlreichen, hierzu gebräuchlichen Reagenzien bedient sich Vf. des KOH. Nach ihrer Widerstandskraft gegen KOH ordnen sich die Stärkekörner in folgender Reihe: Reis, Buchweizen, Mais, Hafer, Weizen und Gerste, Roggen, Leguminosen, derart, daß Reisstärke am wenigsten, Leguminosenstärke am meisten davon angegriffen wird. Da wss. KOH zu heftig wirkt, verwendet Vf. einen Zusatz von Glycerin zur Verzögerung der Einw. und stellt sich außerdem das Reagens in dreierlei Stärken her: 1. KOH in Stangen, mit 2 Mol. W. = 5 g, Glycerin von 30° = 15 ccm, destilliertes W. = 85 ccm. — 2. Reagens Nr. 1 = 100 ccm, Glycerin von 30° = 5 ccm. — 3. Reagens Nr. 1 = 100 ccm, destilliertes W. = 300 ccm. — Gegenüber diesen 3 Reagenzien verhalten sich die einzelnen Mehle wie folgt: Von dem Reagens Nr. 1 wird Reisstärke kaum angegriffen, die Stärke aller übrigen vom Vf. untersuchten Pflanzen ist dagegen nach 1—2 Stunden verkleistert worden. Von dem mittelstarken Reagens Nr. 2 wird die Stärke von Buchweizen und Hafer weniger leicht angegriffen als die der übrigen Pflanzen. Das schwache Reagens Nr. 3 läßt bei der Stärke der Leguminosen die Kernhöhlen und die davon ausgehenden Sprünge, die kaum bei 1% der Körner ohne weiteres sichtbar sind, nach einigen Minuten deutlich hervortreten; beim Roggen wird außerdem die konzentrische Schichtung deutlicher.

Mit Hilfe dieses dreifachen Reagenses ist es somit 1. möglich, Reismehl in allen andern Mehlen nachzuweisen, da dieses allein dem Reagens Nr. 1 widersteht; 2. Reagens Nr. 2 erleichtert merklich den Nachweis von Buchweizen und Hafer in Weizenmehl. 3. Der Nachweis der Leguminosenmehle, in geringerem Maße des Roggenmehles wird durch das Reagens Nr. 3 wesentlich erleichtert. Zur Ausfüh-

zung eines Versuchs zum *Nachweise von Reismehl in Weizenmehl* verfährt Vf. wie folgt: Da Mehlmischungen nie ganz gleichmäßig sind, ist es zunächst nötig, eine gewisse Menge des Mehles längere Zeit in einem Mörser durchzumischen und dann hiervon die zur Unters. nötigen Proben zu entnehmen. Soll gleichzeitig der Klebergehalt bestimmt werden, so empfiehlt es sich, das hierbei gewonnene Stärkemehl zu benutzen, es ist indes zu beachten, daß dasselbe vor der Probeentnahme in dem Waschwasser durch kräftiges Schütteln desselben wieder aufzuschwemmen ist, und daß diese geschehen muß, solange sich die Fl. noch in Bewegung befindet. Un-erläßlich ist ferner, das so gewonnene Stärkemehl zu trocknen, bevor es mit dem Reagens in Berührung kommt. Es wird nun eine kleine Menge, sei es des ursprünglichen, sei es des Stärkemehls selbst auf einen Objektträger gebracht, ein Tropfen des Reagenses Nr. 1 hinzugefügt, umgerührt und mit einem Deckgläschen bedeckt. Die Beobachtung u. Mk. muß sich sofort anschließen; die Weizenstärkekörner blähen sich auf und werden immer durchscheinender, während die Reistärke immer sichtbarer wird. Nach 1—2 Stunden ist die Weizenstärke völlig verkleistert. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 224—28. 15/6. Lyon. Laboratoire municipal.) RÜHLE.

G. Hinard, *Über die Bestimmung des Trockenextraktes der Milch*. Eine Zers. der albuminoiden Substanzen der Milch beim Trocknen wird vermieden, wenn man 10 ccm Milch mit 3 Tropfen Formol versetzt, darauf durch 5—6 Tropfen 15%ig. Essigsäure koaguliert und bei 95—100° eintrocknet. Man erhält einen nur gelblichen Rückstand, der nach dem Entfetten völlig weiß ist. Auf einen evtl. Glührückstand des käuflichen Formols ist Rücksicht zu nehmen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 558—59. 20/5.) DÜSTERBEHN.

S. Küttner, *Über die Volhardsche Pepsinbestimmung*. Aus den Unterss. des Vf. (bezüglich der Einzelheiten cf. Original) geht hervor, daß man bei Bestimmung der verdauenden Kraft von natürlichen Magensäften oder künstlichen Magensaftpräparaten aus den nach der VOLHARDSchen Methode erhaltenen Aciditätszunahmen weder nach der SCHÜTZ-BORISSOWschen Regel, noch nach dem Gesetze der direkten Proportion in allen Fällen auf den Pepsingehalt schließen kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 63—90. 20/6. [3/5.] St. Petersburg. Chem. Lab. des Inst. für Experimental-Medizin.) RONA.

Otto Folin, *Die getrennte Bestimmung von Aceton und Acetessigsäure in diabetischen Harnen*. Vf. beschreibt ein Verf., welches die getrennte Bestimmung des Acetons und der Acetessigsäure gestattet, unter Benutzung derselben App., die er für die Ammoniakbest. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 161) vorgeschlagen hat. Zur Verwendung gelangen 20—25 ccm Acetonlg. oder Harn, die mit 0,2—0,3 g Oxalsäure oder einigen Tropfen einer 10%igen Phosphorsäurelg. angesäuert werden. Dann fügt man 8—10 g NaCl und eine Spur Petroleum zu. In die Vorlage bringt man ca. 10 ccm 40%ige KOH-Lauge, etwas W. u. einen Überschuß einer titrierten Jodlg. Sodann wird 20—25 Minuten mit einer Wasserstrahlpumpe ein kräftiger Luftstrom hindurchgesaugt. Nach Verlauf dieser Zeit ist jede Spur Aceton in Jodoform umgewandelt. Nun wird mit 10 ccm HCl (konz.) angesäuert und der Überschuß an Jod mit Hilfe von Thiosulfatlg. u. Stärke zurücktitriert. Die Acetonbestimmung und Ammoniakbestimmung lassen sich mit der gleichen Harnprobe in einer Operation ausführen. Die erhaltenen Resultate sind gut. (Journ. of Biol. Chem. 3. 177—82. [12/4.] Waverley. Mass. MCLEAN Hospital Chem. Lab. Mai 1907.)

BRAHM.

Felix von Oefe, *Das spezifische Gewicht des Kotes*. Um die Best. der D. des Kotes durch Umgehung der Verwendung eines Pyknometers zu vereinfachen,

schwemmt Vf. den zu prüfenden Kot in W. auf. Sinkt dieser hierbei unter, so wird dem W. so viel konz. NaCl-Lsg. zugesetzt, bis er schwimmt; wenn der Kot aber auf dem W. schwimmt, wird absol. A. zugesetzt, bis er zu sinken beginnt. In beiden Fällen ist dann die D. der Fl. gleich der D. des Kotes; erstere ist leicht mittels eines Aräometers zu bestimmen. Vf. hat bis jetzt von 31 Kotproben nach diesem Verf. die D.D. feststellen lassen, sie schwanken zwischen 0,960—1,110. Die D. des Kotes eines gesunden Menschen beträgt 1,060 bei 25% Trockensubstanz. (Pharm. Zentralhalle 48. 532. 27/6. Bad Neuenahr.) RÜHLE.

Louis E. Levi und Edward G. Wilmer, *Reaktionen der Gerbstoffe*. Um die Grundlage einer neuen Bestimmungsmethode der Gerbstoffe zu gewinnen, haben Vff. zahlreiche qualitative Fällungarkk. zwischen Gerbstoffen und sehr verschiedenartigen Verbb. angestellt, deren Resultate in einer umfangreichen Tabelle mitgeteilt werden, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muß. (Nach Journ. of the American. Leath. Chem. Assoc. 2. Nr. 3. 66; aus Collegium 1907. 213—16. 8/6. 218—23. 15/6. 225—28. 22/6.) FRANZ.

Technische Chemie.

P. Naumann, *Trocknung von Flüssigkeiten*. Bericht über den augenblicklichen Stand und über die neuesten Erfahrungen auf diesem Gebiet. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 257—61. 15/5. Berlin.) BLOCH.

E. Gerland, *Elektrotechnik*. Bericht über Neuerungen. (Chem.-Ztg. 31. 606 bis 608. 15/6.) BLOCH.

R. Salvadori und C. Speroni, *Chemische Untersuchungen über einen Steinbruch, der zur Zementbereitung dient*. Auf Veranlassung einer im Val d'Arno Superiore gelegenen Zementfabrik haben Vff. Unterss. über die zur Fabrikation benutzten Steine angestellt und ermittelt, daß die betreffenden Steine im allgemeinen den zu stellenden Ansprüchen entsprachen. In den verschiedenen Gängen und Schichten des Steinbruchs beobachteten Vff. bemerkenswerte Unterschiede in der Zus. der Steine. Der direkt aus einem Stein hergestellte Zement zeigt im allgemeinen die Zus. des benutzten Steines bis auf kleine Unterschiede, bedingt durch das angewandte Feuerungsmaterial. Diese Unterschiede bestehen besonders bei den rasch bindenden Zementen hauptsächlich in einer Erhöhung der Mengen an Si, Fe und Sulfaten. Vff. geben auf Grund ihrer Unterss. einige praktische Hinweise für die Verwendung der geprüften Steine und zeigen, daß man, um ein gleichmäßiges Prod. zu erzielen, möglichst nur immer Steine einer Schicht verarbeiten darf, möglichst wenig Asche gebendes Feuerungsmaterial mit geringem S-Gehalt verwenden soll, u. daß man stets eine summarische Analyse der betreffenden Steine vornehmen muß. Darunter verstehen Vff. die Best. des Glühverlustes (flüchtige Anteile), des Si, der unl. Silicate (Al + Fe), des daraus zu ermittelnden Tongehaltes und des Verhältnisses zwischen dem in HCl Unl. u. L. Gerade die Ermittlung des in HCl Unl. u. L. (Verhältnis zwischen Ton- und Kalkgehalt) vermag einen guten Fingerzeig bei der Zementfabrikation zu geben. (Gaz. chim. ital. 37. I. 234—50. 30/3. 1907. [November 1906.] Florenz. K. Techn. Inst. Galileo Galilei.) ROTH-Cöthen.

J. J. Hazewinkel, *Brixbestimmung von Zuckersäften*. Vf. untersucht ausführlich den Einfluß der ungelösten Stoffe auf die Resultate der Brixbestimmung von Zuckersäften und gibt an, welche Korrekturen in den entsprechenden Tabellen an-

gebracht werden müssen. (Mededeelingen van het Proefstation voor Suikerriet in Westjava „Kagok“ te Pekalongan 96. 1—24. Abgedruckt aus dem Archiv für Java-zuckerindustrie. 1907. Af. Nr. 5. 1/6. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

B. Szilárd, *Die Entwicklung bei Tageslicht*. Man kann bekanntlich belichtete Platten bei Tageslicht entwickeln, wenn man dem Entwickler einen geeigneten Farbstoff zusetzt, der die aktinischen Strahlen absorbiert. Hierzu empfiehlt der Vf. eine Mischung von Phenolphthalein und Luteol, und zwar die folgenden Konzentrationen: 2 g Luteol, 3 g Phenolphthalein, 100 g Alkohol, 50 g Glycerin und 1—2 g KOH. Diese Lsg. wird mit einer doppelten bis dreifachen Menge eines beliebigen Entwicklers vermischt und ist dann gebrauchsfertig. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 199—202. Juni. [23/4.] Paris.) SACKUR.

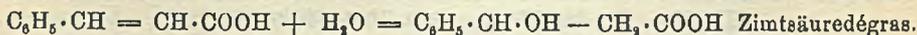
Richard Kissling, *Erdölindustrie*. Bericht über den Stand im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 31. 604—6. 15/6.) BLOCH.

Alois Berninger u. Robert Schuster, *Vergleichende Untersuchungen an Kohlenfadenlampen und an Osmiumlampen*. Der Hauptinhalt der mit vielen Tabellen ausgestatteten Abhandlung ist der: Die Gesamtkosten des Lichtbetriebes mit Osmiumlampen stellen sich trotz der höheren Lampenpreise um ca. 50% niedriger als die bei Anwendung von Kohlenfadenlampen. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien. [2] 17. 28—72.) BLOCH.

M. Nierenstein, *Zum Chemismus der Lederbildung*. Das Wesen der Tran-gerbung besteht darin, daß die enthaarten Felle mit Tran gewalkt werden, bis sie völlig damit durchtränkt sind; dann werden sie der Luft ausgesetzt, wobei sie unter Gelbfärbung der Hautfaser in Sämschleder übergehen. Vf. hat schon früher (Collegium 1905. 21. 159. 221; 1906. 45. 316; C. 1905. I. 701; II. 86. 659; 1906. I. 940) darauf hingewiesen, daß wahrscheinlich die CO-Gruppe als Tannophor wirke, und er vermutet in einem höheren Aldehyd das aus dem Tran entstehende tannoide Prinzip. Daß im Leder B. von Aldehyd durch Anlagerung von W. an eine Doppelbindung vor sich gehen kann, hat Vf. nachgewiesen, indem er mit absol. A. entwässerte Blößenstückchen mit alkoh. Zimtsäurelsg. tränkte und dann der Luft aussetzte; schon nach einigen Tagen war Geruch nach Benzaldehyd wahrzunehmen. Diese wahrscheinlich katalytische Wrkg. der Haut scheint selektiver Natur zu sein, da sie bei Verbb., in denen bereits eine CO-Gruppe besteht, wie in den Cumarinen, ausbleibt. Der Vorgang ist durch folgende Gleichung auszudrücken:



Dagegen geht die bei der Sämschgerbung stattfindende Dégrasbildung zur selben Zeit unter andersartiger Wasseranlagerung vor sich, nämlich nach folgender Gleichung:



Hieraus ist zu schließen, daß die Jodzahl ein wertvoller Anhaltspunkt für die Bewertung von Tranen zum Zwecke ihrer Verwendung für die Sämschgerbung oder die Dégrasindustrie ist. (Chem.-Ztg. 31. 584. 8/6. Liverpool.) RÜHLE

Patente.

Kl. 12o. Nr. 184495 vom 1/6. 1905. [8/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 180157 vom 6/4. 1905; vgl. C. 1907. I. 665.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonyl und dessen Derivaten*. Durch das Hauptpat. wird ein Verf. zur Darst. von *Dianthrachinonyl* und dessen Derivaten geschützt, welches darin besteht, daß halogensubstituierte Anthrachinone mit Metallen behandelt werden. Für die Darst. einheitlicher Halogenanthrachinone bilden die Aminoanthrachinone das geeignetste Ausgangsmaterial, indem man sie der SANDMEYERSchen Rk. unterwirft. Es hat sich nun gezeigt, daß man Aminoanthrachinone auch direkt in Dianthrachinonylderivate umwandeln kann, wenn man sie in ihre Diazoverbb. überführt und diese in geeigneter Weise unter Stickstoffabspaltung kondensiert. Für diese Umwandlung hat sich z. B. die Behandlung der Anthrachinondiazosulfate mit Metallen, z. B. Kupferpulver, in Ggw. von Essigsäureanhydrid bewährt. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Überführung von *1-Amino-2-methylanthrachinon* in *2-2'-Dimethyl-1-1'-dianthrachinonyl*.

Kl. 12o. Nr. 184496 vom 11/3. 1906. [8/5. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Thionaphthenderivaten*. Wird die durch Einw. von Chloressigsäure auf das *Aminothiophenol* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 607—8 und 2389 ff.) erhältliche *Aminophenylthioglykolsäure* diazotiert und die Diazoverb. mit Kupfercyanür umgesetzt, so erhält man die *o-Cyanphenylthioglykolsäure*. Verseift man diese mit Ätzalkalien, so entsteht die *3-Amino(1)-thionaphthen-2-carbonsäure*, aus welcher sich bei weiterer Einw. von Alkalien, namentlich verd. Alkalien, unter Ammoniakabspaltung auch die *3-Oxy(1)-thionaphthen-2-carbonsäure*, bzw. das *3-Oxy(1)-thionaphthen*, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$, bilden kann. Die *o-Cyanphenylthioglykolsäure* stellt, aus W. umkrystallisiert, gelbliche Nadeln vor, die bei etwa 142° schm. in k. W., Lg. und Bzl. wl., beim Erwärmen leichter l. sind; von A. u. Ä. wird sie leicht aufgenommen. Die *3-Amino(1)-thionaphthen-2-carbonsäure* bildet mit Ätzalkalien wohl charakterisierte Salze; das Natriumsalz ist in W. ll., wird aber durch Alkalien oder Kochsalz aus der Lsg. leicht in krystallinischen Blättchen ausgefällt. Bei vorsichtigem Zusatz von SS., namentlich in der Kälte, fällt die freie S. in Form eines in W. wl. Nd. aus. Wird die Verseifung der Cyanverb. durch Erhitzen der alkal. Lsg. längere Zeit fortgesetzt, so erhält man, namentlich beim Kochen der Reaktionsmasse, auch zum Teil die *3-Oxy(1)-thionaphthen-2-carbonsäure*, bzw. das *3-Oxy(1)-thionaphthen*, was man durch Entstehen des *Thioindigors* bei Zusatz von Oxydationsmitteln leicht erkennen kann. Die Thionaphthenderivate sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

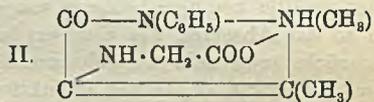
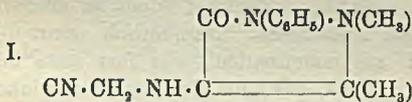
Kl. 12o. Nr. 184635 vom 5/9. 1905. [10/5. 1907].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid*. Das Verf. besteht darin, die fettsauren Salze des Zinks, Kupfers oder Eisens mit einem Überschuß der betreffenden Fettsäure und *Pinenhydrochlorid* oder *-bromid* zu erhitzen. Durch gleichzeitigen Zusatz eines Zinkhalogensalzes, z. B. Chlorzink, kann die Rk. begünstigt werden. Statt der fettsauren Salze von Zink, Kupfer, Eisen kann man auch deren Oxyde oder Carbonate anwenden, welche intermediär in die Salze der benutzten Fettsäuren sich umwandeln. Verwendet man die Oxyde

oder fettsauren Salze anderer Schwermetalle, z. B. Bleioxyd, so ist ein Zusatz von Chlorzink Bedingung für das Gelingen des Verf., da sonst die Rk. anders verläuft. Man kann annehmen, daß dabei intermediär Bleichlorid und fettsaures Zink gebildet wird. Die Rk. vollzieht sich bereits bei Wasserbadtemperatur und kann durch Erhitzen auf den Kp. erheblich beschleunigt werden. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Isobornylformiat*, *Isobornylacetat* und von *Isobuttersäureisobornylester*.

Kl. 12p. Nr. 184850 vom 31/5. 1906. [13/5. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 4-Antipyröldimethylamin*. Durch Einw. von Formaldehyd u. Blausäure auf 4-Antipyrilamin (= 4-Amino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon), bzw. durch Einw. von Cyankalium auf die Lsg. von *Methylenantipyrilamin* in Bisulfit, erhält man das 4-Antipyrilcyanmethylamin (I), farblose Blättchen (aus Bzl.), F. 112°; ll. in h. W. und Bzl., wl. in Ä. Aus diesem entsteht unter der Einw. von SS. sukzessive das *Antipyrilaminoessigsäureamid* und eine Verb., die als Betain von der Formel II. aufzufassen sein dürfte. Das Amid bildet farblose Prismen (aus A. oder



viel W.), F. 194°, in verd. SS. ll. Die betainartige Verb., glänzende Nadelchen (aus A.), F. oberhalb 300°, ist auffallend beständig, und es gelingt nicht, aus ihr durch Erhitzen mit SS. Kohlensäure abzuspalten. Es wurde indes gefunden, daß diese Verhältnisse sich ändern, wenn das Antipyrilcyanmethylamin oder dessen vorerwähnte Umwandlungsprodd. einer Methylierung unterworfen werden. Bei solcher Methylierung entstehen die Verb.: *Antipyrilcyandimethylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, F. 75°; in k. W., Ä. und Lg. wl., die wss. Lsg. wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt. — *Antipyrilmethylaminoacetamid*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, F. 158—159°; und *Antipyrilmethylaminoessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, in W. all., Na-Salz in Chlf. ll., welche beim Erhitzen mit verd. SS. leicht Kohlensäure abspalten und das bekannte, als Medikament verwertbare *Antipyröldimethylamin* liefern.

Kl. 12q. Nr. 184477 vom 12/1. 1904. [1/5. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-naphtholdi- und -trisulfosäuren*. Nach Angaben von WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 3475) lassen sich die 1,2-Aminonaphtholsulfosäuren nach den üblichen Verff. nicht diazotieren. Nach Pat. 155083 Kl. 22a (C. 1904. II. 1355) gelingt es, die 1,2-Aminonaphtholmonosulfosäuren unter Verwendung von organischen Säuren und Natriumnitrit in Diazoverbb. überzuführen. Eine vollständig glatte Diazotierung wird aber bei den Monosulfosäuren auch nach diesem Verf. nicht erzielt. Es wurde nun gefunden, daß die *Aminonaphtholdi- und -trisulfosäuren* ein anderes Verhalten gegenüber salpetriger S. zeigen. Läßt man auf die genannten Verb. in wss. Lsg. in Ggw. von Schwefelsäure Natriumnitrit einwirken, so erreicht man eine einigermaßen befriedigende Diazotierung. Es lassen sich aber aus den so erzielten Diazolagg. die Diazoverbb. in reiner Form nicht isolieren, obwohl sie sonst recht beständige Körper sind. Es ist eben kaum zu vermeiden, daß neben den Diazoverbb. nicht auch Oxydationsprodd. der 1,2-Aminonaphtholsulfosäuren in geringer Menge entstehen. Wie nun weiter festgestellt wurde, muß bei der Diazotierung eine Temperaturerhöhung vermieden und in ziemlich verd. Lsg. gearbeitet werden. Die er-

haltenen Reaktionsmassen können alsdann unmittelbar zur Farbstoffdarst. verwendet werden. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. der Diazoverb. aus 1,2-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure.

Kl. 12q. Nr. 184497 vom 8/12. 1905. [3/5. 1907].

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau b. Berlin, *Verfahren zur Extraktion aromatischer Aminoverbindungen aus den eisen- und eisenoxydulhaltigen Reduktionsmassen mit geeigneten Lösungsmitteln.* Aus den bei der Reduktion von aromatischen Nitrokörpern mit Eisenspänen sich ergebenden Reduktionsmassen können die gebildeten *Aminoverbb.* entweder durch Abtreiben mit Wasserdampf oder durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln isoliert werden. Das erate Verf. bleibt in der Hauptsache auf verhältnismäßig leicht flüchtige Amine beschränkt, während das Extraktionsverf. allgemein anwendbar ist. Jedoch stellen sich letzterem Verf. insofern Schwierigkeiten entgegen, als das in der Reduktionsmasse außerordentlich fein verteilte Eisenoxydul bezw. Eisenoxydulhydrat lange Zeit in der Extraktionsflüssigkeit suspendiert bleibt und so entweder sehr langes Absitzenlassen der Extraktionsflüssigkeit oder ein Arbeiten mit sehr großen Mengen Lösungsmittel bedingt; letzteres um die Leg. spezifisch möglichst leicht zu machen und so das Absetzen des Eisenoxyduls etc. zu erleichtern. Namentlich wenn die Eisenrückstände sich zu schwammigen MM. zusammenballen, was fast stets bei Ggw. von etwas W. in der Reduktionsmasse eintritt, gestaltet sich der Extraktionsvorgang zu einem ziemlich langwierigen Prozesse, der mehrfach wiederholt werden muß, um eine nur einigermaßen vollständige Extraktion zu erzielen. Durch magnetische Trennung der eisenhaltigen Reduktionsrückstände von den Aminoverbb. gelingt es nun, die erwähnten Übelstände zu beseitigen. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktionsmassen in einen doppelwandigen Extraktionsapp. einbringt, der fein durchlochte Zwischenwände besitzt. Nach dem Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels werden die durchlochten Zwischenwände auf geeignete Weise stark magnetisiert, wodurch die Eisenrückstände angezogen und zurückgehalten werden. Während der ganzen Operation erwärmt man die zu extrahierende M. durch geeignete Heizvorrichtungen und trennt die Extraktionsflüssigkeit durch Abschleudern von dem Eisen. Die Extraktion gelingt so in kürzerer Zeit und unter Anwendung geringerer Mengen des Lösungsmittels als nach den üblichen Extraktionsverff. Die Arbeitsweise des Verf. wird durch ein ausführliches Beispiel für die Extraktion von α -Naphthylamin aus einer von der Reduktion von α -Nitronaphthalin mit Eisen stammenden M. erläutert.

Bibliographie.

- Küster, F. W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. Im Einverständnis mit der Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft für den Gebrauch im Unterrichtslaboratorium u. in der Praxis berechnet u. mit Erläuterungen versehen. 7., verbesserte u. vermehrte Auflage. Leipzig 1907. 12. 107 pg. Leinenband. Mark 2,40.
- Kunz-Krause, H., Über den Anteil der Chemie an der Entwicklung der medizinischen Wissenschaften. Leipzig 1907. 8. Mark 0,80.
- Morosow, N., Die periodischen Systeme der Stoffbildung. Theorie der Gestaltung der chemischen Elemente. (Russisch.) St. Petersburg 1907. 8. Mark 9.
-

Schluss der Redaktion: den 15. Juli 1907.