Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II. Nr. 8. 21. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. Rohloff u. Shinjo, *Über die Grenze zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand bei Gelatinelösungen.* Es soll geprüft werden, ob sich eine Verdünnung der Gelatinelsg. auffinden läßt, bei der die Verschiebungselastizität verschwindet, und wie die Verschiebungselastizität bei wachsender Konzentration zunimmt. Die Lsg. erfüllt den Hohlraum zwischen zwei konzentrischen Kugeln, von denen die äußere fest, die innere mittels einer bifilaren Aufhängung drehbar ist. Es werden nur kleine Deformationen benutzt. Bei etwa 0,18% Gelatine scheint jene Grenze zu sein, unterhalb welcher bei ca. 8° ein Erstarren der Fl. nicht mehr erfolgt. Lsgg., welche konzentrierter sind, zeigen eine merkliche Verschiebungselastizität, obwohl sie sich sonst wie normale Fll. verhalten und z. B. keine merkliche Zähigkeit aufweisen. „Die Beziehungen zu den sogenannten fl. Krystallen liegen auf der Hand.“ (Physikal. Ztschr. **8**. 442—46. 1/7. [Mai.] Göttingen. Phys. Inst.)
W. A. Roth-Greifswald.

A. Rosenstiehl, *Hydrolyse der Salze.* Im Anschluß an seine früheren Publikationen über den Unterschied zwischen Salzen und Estern etc. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 953. 1209; C. **96**. II. 487) zählt Vf. die (bekannten) Verf. auf, durch welche die eingetretene Hydrolyse eines Salzes erkannt werden kann und schließt wie folgt. Diejenigen Körper, welche durch Einw. einer Säure auf einen Alkohol oder eine Base unter Austritt von 1 Mol. W. entstehen, erleiden in Lsg. früher oder später die umgekehrte Rk. Ein Teil des Lösungsmittels wirkt im chemischen Sinne mit, der andere Teil dient als Verdünnungsmittel. Das Mol. spaltet sich u. diese Spaltung, welche eine rein chemische Erscheinung ist, macht für die Ester und Salze die Hypothese der Ionisation unnötig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1284—85. [10/6.*].)
Düsterbehn.

Györö Zemplén, *Über die Beobachtung von Wechselströmen mit Saiteninstrumenten.* Ein kleines Saitengalvanometer Edelmannscher Konstruktion erlaubt bei geeigneter Beleuchtung gute Beobachtungen der unter dem Einfluß des Wechselstroms schwingenden Saite. Die Amplituden sind der Stromstärke genau proportional, doch muß die Saite für verschiedene Periodenzahlen geeicht werden. Als Nullinstrument ist das Saitengalvanometer ebenso gut wie ein Telephon zu verwenden. (Physikal. Ztschr. **8**. 438—39. 1/7. [Mai.] Budapest.) W. A. Roth-Greifswald.

A. E. Garrett, *Die Erzeugung von elektrischem Leitvermögen durch Erhitzen von Salzen.* (Vergl. Philos. Magazine [6] **8**. 437; C. **1904**. II. 1186.) In der ersten Abhandlung war mitgeteilt worden, daß die Zinkhalogenide beim Erhitzen bis über 360° das umgebende Gas ionisieren. Dasselbe Phänomen wurde nun beobachtet bei den Chloriden von Fe, Al, NH_4, Mg, Sn, Mn u. Cd, bei den Fluoriden von Ca u. Al, bei Cadmiumjodid und den Nitraten von NH_4, Cd und Co. Bei niedrig schm.

Metallen, wie Sn, Pb, Bi, bei den Chloriden von Ba, Sr, Ca, Cu, Li, K, Sb, bei den Jodiden von K, Pb und Ag, bei KBr, NaF und den Oxyden von Cu, Zn, Sn, Fe, Ca und Mg, den Sulfaten von Zn, Fe, Cu, Mg, den Carbonaten von Zn, Mg, K, Na, $NaHCO_3$ u. den Nitraten von Pb u. Ba wurde keine erhöhte Leitfähigkeit beim Erhitzen beobachtet. Das benutzte Quadrantelektrometer hatte eine Empfindlichkeit von 50—60 Teilstrichen pro Volt, es ist also möglich, daß die Ionisierung bei den letztgenannten Stoffen zwar vorhanden, aber unterhalb der Grenze der Wahrnehmbarkeit war. Ist der Effekt positiv, so wird mit wenigen Ausnahmen sowohl positive wie negative Elektrizität entladen, in manchen Fällen jedoch nur die negative.

Die eingehendere Unters. machte es wahrscheinlich, daß die Ursache der Ionisation in einer chemischen Veränderung des Salzes zu suchen ist. Die entstehenden Ionen sind denen ähnlich, die in frisch dargestellten Gasen und bei der Oxydation des Phosphors auftreten. Die Ionen sind groß und wenig beweglich, sie bestehen aus Salz- oder Wassermolekeln, die sich um ein geladenes Zentrum sammeln. Die Ionenbeweglichkeit nimmt mit steigender Temperatur rasch zu, u. zwar in manchen Fällen linear mit dieser, doch treten auch plötzliche Richtungsänderungen der entsprechenden Kurven auf. Das Prod. von Beweglichkeit und Druck ist vom Drucke nahezu unabhängig. Ihren großen Massen entsprechend werden die Ionen leicht absorbiert, u. zwar schon von einer Al-Schicht von 0,0008 cm Dicke. Die Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Temperatur kann in allen untersuchten Fällen durch eine Gleichung: $J = a\sqrt{T} \cdot e^{-\frac{b}{T}}$ dargestellt werden, in der a u. b Konstanten sind. (Philos. Magazine [6] **13**. 728—47. Juni. CASS Technical Inst. London E. C.) SACKUR.

F. Foerster, *Die Vorgänge im Eisen-Nickelsuperoxyd-Sammler. I. Über Nickelsuperoxydelektroden.* Ältere Abeiten über den Edisonakkumulator haben angenommen, daß an der Ni-Elektrode bei der Ladung ein Oxyd gebildet wird, das mehr O enthält, als der Formel Ni_2O_3 zukommt; andererseits hat ZEDNER (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 809; **12**. 463; C. **1906**. I. 17; II. 583 die B. von Ni_2O_3 nachgewiesen. Nun haben neuerdings BELLUCCI und CLAVARI (Gaz. chim. ital. **36**. I. 58; C. **1906**. I. 1145) auf chemischem Wege ein Superoxyd NiO_2 erhalten, das allerdings freiwillig unter O-Entw. sich zers. Zur weiteren Aufklärung wurden unmittelbar nach beendeter Aufladung das Verhältnis Ni : O in der Anodenmasse bestimmt, dadurch daß diese durch H_2O_2-Lsg. rasch zers. wurde. Stets ergaben sich mehr als 0,5 Atome aktiver O auf 1 Atom Ni (0,56—0,53), es müssen also mindestens 8% der Anodenmasse aus NiO_2 bestehen. Die getrocknete M. dagegen entspricht der Zus. $Ni_2O_3 \cdot 1{,}32 H_2O$, die auch bei langem Aufbewahren erhalten bleibt.

In Übereinstimmung mit dem analytischen Befunde steht die Tatsache, daß das Potential einer Ni-Anode nach der Aufladung im stromlosen Zustande nicht konstant bleibt, sondern stetig bis zu einem 0,1 Volt tieferen Endwert sinkt, der dem Potential des Ni_2O_3 entspricht (in 2,8-n. KOH —0,48 Volt gegen H_2). Bei der Entladung von Nickelsuperoxydelektroden fällt daher das Potential zuerst ziemlich rasch, dann — während der Reduktion von Ni_2O_3 — langsam und sinkt plötzlich um etwa 0,55 Volt. Auf dieser 2. Entladungsstufe ist die Kapazität bedeutend gesunken; sie rührt von der Entladung eines Oxyds her, das weniger O enthält als das Ni_2O_3. Bei der Ladung umgekehrt steigt das Potential sehr bald über das Potential des Ni_2O_3, indem aus dem $Ni(OH)_2$ primär das Superoxyd NiO_2 entsteht. Dieses hohe Potential ist nicht von merklicher O_2-Entw. begleitet. Die Ladung von $Ni(OH)_2$ ist also nicht die unmittelbare Umkehrung der Entladung von Ni_2O_3.

(Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 414—34. 12/7. [10/6.] Dresden. Lab. f. Elektrochem. u. physik. Chem. Techn. Hochsch.) SACKUR.

G. Bruni und B. L. Vanzetti, *Über die Diffusionsgeschwindigkeit der Elektrolyte.* (Gaz. chim. ital. **37**. I. 396—408. — C. **1907**. I. 604.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Berndt, *Über den Einfluß des Magnetfeldes auf den Widerstand von Elektrolyten.* Bei den Verss. früherer Forscher war die Temperatur nicht genügend konstant. Der Vf. setzt sein Widerstandsgefäß in ein Rohr mit siedendem Ä. senkrecht zu den Kraftlinien des Feldes (in maximo 3000 Gauß). Der Einfluß des Magnetfeldes ist bei Lsgg. von $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, $Co(NO_3)_2$, $CuSO_4$ und von Brechweinstein kleiner als $^1/_{250}$ %, bei Lsgg. von $Bi(NO_3)_3$ ist die Unsicherheit 10mal so groß, bei Hg ist sie kleiner als $^1/_{2500}$ %. Minimale Änderungen bei geschmolzenem Bi dürften durch Thermoströme zu erklären sein. Fll. zeigen also im Magnetfeld keine Widerstandsänderungen. Ni zeigt im Magnetfeld bei Wechsel- u. Gleichstrom bis auf $^1/_{250}$ % den gleichen Widerstand. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 240—42. 30/6. [31/5.*] Cöthen. Phys. Lab. d. Polytechn.) W. A. ROTH-Greifswald.

Morris W. Travers, *Über die Absorption von Wasser durch Baumwolle und Wolle.* (Forts. von Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 9; C. **1906**. II. 655.) Um die Differenzen aufzuklären, die zwischen den Ergebnissen von TROUTON (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 272; C. **1906**. I. 1477) u. den seinigen bestanden, hat der Vf. mit den schon früher benutzten App. die Dampfdruckkurve von feuchter Wolle u. Baumwolle bei 0° wiederholt. Die Ergebnisse, die in der Fig. 11 wiedergegeben sind, bestätigen die früheren Ergebnisse und die bereits damals ausgesprochene Vermutung, daß die *Absorption von Gasen und Dämpfe in festen amorphen Stoffen* als eine feste Lsg. aufzufassen sind. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 204—5. 14/5. [7/3.*] Indian Inst. of Science, Bangalore.) SACKUR.

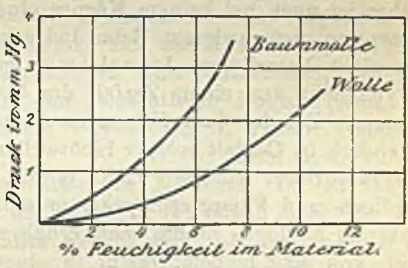


Fig. 11.

Alfred W. Porter, *Über die isopiestischen Temperaturen der gesättigten Dämpfe verschiedener Stoffe.* Sind T_0 und T, bezw. T_0' und T' Temperaturen, bei denen zwei Stoffe gleichen Dampfdruck besitzen, so gilt nach RAMSAY und YOUNG (1886) die Gleichung: $\frac{T_0}{T} - \frac{T_0'}{T'} = c\,(T_0 - T_0')$. EVERETT hat gezeigt, daß diese Gleichung nur dann richtig sein kann (Philos. Magazine [6] **4**. 337. 1902), wenn in der allgemeinen RANKINEschen Dampfdruckgleichung: $\log p = \alpha - \frac{\beta}{T} - \frac{\gamma}{T^2}$ der Koeffizient γ zu vernachlässigen ist. Sie gilt jedoch offenbar auch für alle Stoffe, deren Dampfdrucke der Gleichung: $f(p) = A - \frac{B}{T}$ gehorchen, sofern $f(p)$ für diese Stoffe die gleiche Funktion ist. So hat z. B. BERTRAND gezeigt (Treatise of Thermodynamics), daß sich die Dampfdrucke sehr vieler Stoffe durch Gleichungen: $p^{\frac{1}{n}} = g\left(1 - \frac{a}{T}\right)$ darstellen lassen, wobei $n = 42{,}855$ und $a = 88{,}2$ ist. Auch

für diese Stoffe muß demnach die RAMSAY-YOUNGsche Formel gelten. (Philos. Magazine [6] 13. 724—26. Juni. Univ. College. London.) SACKUR.

C. Fredenhagen, *Über reine Temperaturstrahlung und die Anwendung des Kirchhoffschen Gesetzes. Zugleich eine Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn Reinganum zu meiner Arbeit über die Temperaturstrahlung des Joddampfes.* Nach den Verss. des Vfs. (Physikal. Ztschr. 8. 89; C. 1907. I. 1239) ist nur das bei Temperaturhomogenität gefundene kontinuierliche Spektrum das wahre Temperaturemissionsspektrum des Joddampfes, während das bei Temperaturinhomogenität beobachtete selektive Emissionsspektrum ein Luminescenz kein Temperaturspektrum darstellt. Dagegen hatte sich REINGANUM (Physikal. Ztschr. 8. 182; C. 1907. I. 1381) gewendet. Der Vf. hat die Strahlung einer nur 3 cm langen Dampfschicht beobachtet, u. zwar von schwacher Rotglut bis 1250°. Von schwacher Rotglut bis gegen 1000° hinauf ist das Absorptionsspektrum des Joddampfes ein deutliches Bandenspektrum, trotzdem hat der Vf. ein kontinuierliches Emissionsspektrum gefunden. Eine Diskussion fremder Versuchsresultate stützt die Beobachtungen des Vfs.

REINGANUM hat das KIRCHHOFFsche Gesetz auf Fälle angewendet, wo die Voraussetzungen des Gesetzes nicht erfüllt sind. Die selektive Absorption des Joddampfes ist keine reine Temperaturabsorption, also darf man das KIRCHHOFFsche Gesetz hier nicht anwenden. Denn beim Joddampf ist Fluorescenz nachgewiesen. Bisher ist noch bei keinem Körper eine selektive Absorption als reine Temperaturabsorption nachgewiesen. Beim Jod scheint das Auftreten von Banden an die Ggw. von nicht dissoziierten Jodmolekülen gebunden zu sein. Die selektive Absorption ist vielleicht von einem Zerfall der Moleküle begleitet, der die Lichtenergie verbraucht. Bei der darauffolgenden Assoziation wird die freiwerdende Energie wahrscheinlich in Gestalt solcher Lichtwellen abgegeben, die bei dem umgekehrten Vorgang absorbiert wurden. Dann müßte, wie auch angenähert gefunden wurde, Absorptions- und Fluorescenzspektrum einander reziprok sein. Ein dem Fluorescenzspektrum analoges müßte man erhalten, wenn man durch äußere Einflüsse, wie Dest. von sehr heißem Dampf in einen kälteren Raum Jodatome zur Wiedervereinigung bringt. Das hat der Vf. in der Tat beobachtet.

Der Vf. spricht den allgemeinen Satz aus: Für eine jede spezielle, durch eine chemische Gleichung ausdrückbare Rk. sind bestimmte Schwingungen charakteristisch, die das reagierende System emittieren oder absorbieren kann, wobei es sich im ersten Falle dem Gleichgewicht nähert, im letzteren von ihm entfernt.

Die Fälle, in denen wahre Temperaturemission oder Absorption vorliegt, stellen Grenzfälle dar, die nur unter ganz besonderen Bedingungen realisierbar sind. Bei den gewöhnlichen spektralanalytischen Untersuchungsmethoden ist das nie der Fall, entgegen BUNSENs und KIRCHHOFFs Ansicht. In sauerstofffreien Flammen erhält man, auch wenn sie heißer sind als Sauerstoffflammen, die bekannten Spektren nicht. Nach neuen Verss. des Vfs. emittiert die außerordentlich heiße Fluorwasserstoffflamme weder die D-Linie, noch die grüne Tl-Linie. Es handelt sich also um Reaktionsstrahlungen. Die Tatsache, daß die Flammen diejenigen Linien, welche sie besonders stark emittieren, auch bevorzugt absorbieren, kann man nicht durch das KIRCHHOFFsche „Temperaturstrahlungsgesetz" erklären, sondern nur durch die allgemeinen Resonanzprinzipien. (Physikal. Ztschr. 8. 407 bis 415. 15/6. [3/5.] Leipzig. Theor.-Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Louis T. More, *Die Ermüdung von Metallen bei der Einwirkung von Röntgenstrahlung.* Der Vf. hat gefunden, daß die Fähigkeit der Metalle, bei der Einw. von X-Strahlen Sekundärstrahlen auszusenden, mit der Zeit nachläßt. Diese Er-

scheinung ist der bekannten „photoelektrischen Ermüdung" analog. Die Verss. des Vfs., deren Einzelheiten nicht kurz wiedergegeben werden können, wurden mit *Eisen*, *Blei*, *Nickel*, *Zink*, *Kupfer* und *Aluminium* angestellt, in einer Atmosphäre von Luft, Leuchtgas, Wasserstoff und Ozon. Die Sekundärstrahlung hängt von der Zeitdauer der Primärstrahlung, von der Natur und Oberflächenbeschaffenheit des Metalls und von der umgebenden Atmosphäre ab. Bei Cu und Al ist die Ermüdung am geringsten, bei Fe und Zn am größten, sie tritt nur an nicht polierten Oberflächen auf. Leuchtgas, das Sulfide an der Oberfläche bilden kann, wirkt nicht viel anders wie Luft, der indifferente Wasserstoff verhütet die Ermüdung, und Ozon begünstigt sie. Obwohl sich die Metalle gegen die Röntgenstrahlen nicht ganz ebenso wie gegen das ultraviolette Licht verhalten, schließt sich der Vf. der von HALLWACHS für die photoelektrische Ermüdung gegebenen Erklärung an, daß eine Änderung des Absorptionsvermögens der dünnen elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche des Metalls die Ermüdung verursacht. (Philos. Magazine [6] **13**. 708—21. Juni. [März.] Cavendish-Lab. Cambridge.) SACKUR.

W. Hallwachs, *Über die lichtelektrische Ermüdung.* Cf. Physikal. Ztschr. **7**. 766; Ber. Dtsch. Phys. Ges. **4**. 449; C. **1907**. I. 605. Weit ausführlicher als die früheren Publikationen; doch haben die Zusätze und Einzelheiten vorwiegend rein physikalisches Interesse. Das zur Unters. kleinster Mengen radioaktiver Substanzen unentbehrliche Elektroskop liefert auf dem Wege über die lichtelektrische Ermüdung ein Mittel zum Studium langsamer Oberflächenänderungen, speziell zur Unters. sich ausbildender geringer Gasbeladungen. Bei der Ausbildung der Kontaktpotentiale spielen vielleicht vom aufgenommenen Gase absorbierte, aus den Substanzen herausdiffundierende Elektronen eine wesentliche Rolle. (Ann. der Physik [4] **23**. 459—516. 5/7. [29/5.] Dresden. Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Edgar Meyer, *Die Absorption der α-Strahlen in Metallen.* Cf. E. MEYER (Physikal. Ztschr. **7**. 913; C. **1907**. I. 1013) und KUČERA (Physikal. Ztschr. **8**. 103; C. **1907**. I. 1094). Daß ein Al ⟶ Sn-Schirm anders wirkt als ein Sn ⟶ Al-Schirm, ist verschieden erklärt worden (Geschwindigkeitsänderung, Sekundärstrahlung, diffuse Zerstreuung). Nach KUČERA müßte für jedes Metall die äquivalente Luftstrecke von der Entfernung des Metalles vom Präparat unabhängig sein; nach der Anschauung des Vfs. muß eine Abhängigkeit vorhanden sein. Letzteres ist nach den Verss. anderer Forscher und nach denen des Vfs. der Fall. Die Versuchsanordnung wird verbessert (Schutzkondensator und Messung nach der Methode der konstanten Ausschläge). Die %ig. Absorption von Au und Ag als Funktion der Entfernung von Schirm u. Präparat wird bestimmt, daraus die Wrkg. eines Au- ⟶ Ag- und eines Ag- ⟶ Au-Schirmes berechnet und mit der Beobachtung in guter Übereinstimmung gefunden. Bei Au ⟶ Al und Al ⟶ Au ist die Übereinstimmung schlechter. Der Vf. hält das Resultat seiner früheren Arbeit aufrecht. Man braucht keine diffuse Zerstreuung der Strahlen in den Metallen anzunehmen. (Physikal. Ztschr. **8**. 425—30. 1/7. [Mai.] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. H. Bucherer, *Notiz über eine neue experimentelle Anordnung zu Messungen an Becquerelstrahlen.* In einer luftdicht verschlossenen Dose aus Messing befindet sich ein großer Kondensator, dessen Platten 0,25 mm Abstand haben. An die Innenwand der Dose ist der Film gepreßt. Die Dose steht in einem Selenoid. Zwischen die Kondensatorplatten wird ein Körnchen *Radiumfluorid* gebracht, das des größeren prozent. Ra-Gehaltes wegen besonders wirksam ist. Elektronen aller Geschwindigkeiten treffen mit ihren entsprechenden Massen auf den Film und erzeugen eine

Kurve, welche die spezifische Ladung als Funktion der Geschwindigkeit zu bestimmen gestattet. (Physikal. Ztschr. **8.** 430. 1/7. [30/5.] Bonn. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Marcel Moulin, *Sekundäre Kathodenstrahlung von Metallen unter dem Einfluß von α-Strahlen.* Die α Strahlen einer Poloniumplatte werden auf Metallplatten geworfen, die an ein Elektrometer angeschlossen sind, und die von diesen erzeugte sekundäre Strahlung untersucht. Aus der Änderung des Elektrometerstromes mit der Ladung der ablenkenden Elektroden schließt Vf., daß diese sekundären Strahlen Kathodenstrahlen von äußerst geringer Geschwindigkeit seien, die unfähig sind, Gase zu ionisieren. Mit Hilfe eines magnetischen Feldes wird e/m für diese Sekundärstrahlen zu ca. 10^7 bestimmt. Weitere genauere Verss. sollen folgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144.** 1416—17. [24/10*.].) BRILL.

Karl Marbe, *Über elektrisch erzeugte Flammenbewegungen.* Brennt eine Acetylenflamme zwischen zwei horizontalen Elektroden, so macht sie beim Stromschluß einen Ruck zur Kathode, den man als Rußbild auf einem über der Flamme hingleitenden Papierstreifen zeigen kann. Bei Wechselstrom erhält man periodische Volumenänderungen der Flamme, die sich auf dem Papier als Rußringe darstellen. Die Anzahl der Ringe entspricht der Zahl der Stromwechsel. (Physikal. Ztschr. **8.** 415—16. 15/6. [1/3.] Frankfurt a. M. Psychol. Inst. d. Akad.) W. A. ROTH-Greifswald.

Jean Becquerel, *Über Veränderungen der Lage der Absorptionsbanden von Krystallen mit Änderung der Temperatur.* Vf. hat gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences **144.** 420; C. **1907.** I. 279), daß die Absorptionsbanden von Krystallen bei tiefen Temperaturen feiner und schärfer werden. Es wird nunmehr gezeigt, daß in den Fällen von *Tysonit* (Ce, La, Di-Fluorid), *Parisit* (Ce, La, Di, Ca-Carbonat) und *Monazit* die Absorptionsbanden durch Abkühlung auf die Temperatur der fl. Luft auch Verschiebungen erleiden, und zwar bis zu 0,3 $\mu\mu$. In den obigen Fällen gehören die Absorptionsbanden dem Didym an, und sie werden alle bei starker Abkühlung gegen die kleineren Wellenlängen zu verschoben. Dagegen zeigen die dem Erbium zugehörigen Banden des *Xenotims* bei Abkühlung nur geringe Veränderungen, und der Sinn dieser Verschiebungen ist bei den verschiedenen Banden verschieden.

Es scheint keine regelmäßige Beziehung zwischen diesem Phänomen und dem Zeemaneffekt zu bestehen. Auch scheint Sinn oder Größe der Verschiebungen von der Breite der Banden unabhängig zu sein. Dagegen ist es bemerkenswert, daß analoge Absorptionsbanden von verschiedenen, ein gemeinsames Element enthaltenden Mineralien, vergleichbare und vielleicht sogar identische Verschiebungen erleiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144.** 1336—37. [17/6*.].) BRILL.

S. R. Cajal, *Die Struktur der Lippmannschen Photochromien.* Bekanntlich beruht die LIPPMANNsche Farbenphotographie auf der Ausbildung stehender Wellen in der lichtempfindlichen Schicht; da nur an den Knotenpunkten Reduktion eintritt, so besteht das Bild aus einer Reihe von dünnen Lamellen, den sogenannten ZENKERschen Blättchen, welche im reflektierten Licht Interferenz u. dementsprechend Farbenwrkg. hervorrufen. Der Abstand dieser Blättchen ist gleich der halben Wellenlänge des erzeugenden Lichtes und daher sehr klein. Um diese von der Theorie geforderte Struktur näher zu untersuchen, bedient sich der Vf. der in der Histologie üblichen Methode, stellt aus der Gelatineschicht Dünnschnitte her und untersucht diese mit dem Mikroskop. Diese einfache Methode bewährte sich jedoch nur bei den größeren Wellenlängen, da bei den Photographien der kürzeren die mikroskopische Auflösbarkeit nicht ausreichte. Bringt man jedoch die Gelatine-

schicht nach der Entw. durch Behandeln mit W. zur Quellung, so werden die Abstände der Lamellen vergrößert und diese dadurch sichtbar gemacht. Die Ergebnisse der sehr eingehenden Unters. sind im Ref. nicht kurz wiederzugeben. Sie ergeben eine Bestätigung der ZENKER-LIPPMANNschen Theorie. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **5**. 213—45. Juli. [26/3.] Madrid.) SACKUR.

Stefano Pagliani, *Eine Methode zur Bestimmung der thermischen Ausbeute eines Heizapparates.* Die Formel für die Ausbeute wird aufgestellt, wobei die Verbrennungstemperatur nach BUNTE aus den Volumenproz. CO_2 in den Verbrennungsgasen (v) abgeleitet wird. Ist t die Temperatur der Verbrennungsgase beim Austritt, i der Strahlungskoeffizient, n der Bruchteil der durch Strahlung durch die Herdmauern verlorenen Wärme, so ist die Ausbeute $\eta = 1 - 0{,}0065 \frac{t}{v\,(1 - ni)}$. ni dürfte bei guten Maschinen zwischen 0,2 und 0,4 liegen. (L'Industria Chimica **7**. 158—61. 1/6. Palermo. K. Ingenieursch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Oechsner de Coninck und Raynaud, *Beobachtungen über das Selen.* Beim Ausfällen einer mäßig konz. wss. Lsg. von *seleniger Säure* mittels einer gesättigten SO_2-Lsg. werden zwei Varietäten *Selen* erhalten, eine, die krystallisationsfähig ist, und eine zweite, die amorph bleibt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 365. Juli. [13/4.*] Montpellier. Inst. de chimie générale de l'Univ.) LEIMBACH.

Paul Lebeau, *Über die Einwirkung von Fluor auf Selen in Gegenwart von Glas.* (Vgl. LEBEAU, S. 205 u. RAMSAY, S. 373.) Vf. präzisiert seine Meinung bezüglich des Selenhexafluorids von PRIDEAUX nunmehr dahin, daß es sich bei dieser Verb. um ein Gemisch von Oxyfluoriden oder von Fluorid und Oxyfluorid handeln dürfte. Durch Fraktionieren des von mehreren Darstst. herrührenden Gases erhielt Vf. Fraktionen von verschiedener D. u. Zus. So zeigten die ersten Fraktionen die D.D. 6,65, 6,58 u. 6,72 anstatt 6,59, der Theorie für SeF_6, die letzten Fraktionen aber eine geringere D., nämlich 6,28, 6,40 u. 6,44. — Die Analyse dieser Gase bot große Schwierigkeiten; zufriedenstellende Resultate wurden erst erzielt, als die Ammoniummetalle zur Best. des F u. Se herangezogen wurden. Die Zers. durch Hitze in Quarzröhren erwies sich als ein rascher Weg zur Best. des F in der Form von Siliciumfluorid.

Daß die B. des Tetrafluorids nicht, wie RAMSAY meint, auf eine reduzierende Wrkg. des Cu zurückzuführen ist, ergibt sich daraus, daß die gleiche Verb. auch in Platingefäßen erhalten wird. Außerdem bildet sich das Tetrafluorid auch bei der Einw. von F auf Se in Glasgefäßen; jenseits der Reaktionsstelle kondensiert sich eine farblose Fl., welche allmählich unter Anätzung des Glases verschwindet und ein weißes, dem von PRIDEAUX beschriebenen analoges Pulver zurückläßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1347—48. [17/6*.].) DÜSTERBEHN.

M. G. Levi und F. Ageno, *Elektrolytische Oxydationen in Gegenwart von Fluorionen.* (Gaz. chim. ital. **37**. I. 368—80. — C. **1907**. I. 212 und 526.) W. A. ROTH-Greifswald.

Alfred Stock und Franz Wrede, *Die Bildungswärme des Phosphorstickstoffs, P_3N_5.* Die Vff. maßen die Verbrennungswärme des Phosphorstickstoffs in der KROEKERschen Bombe unter Benutzung eines Platinwiderstandsthermometers nach einer von E. FISCHER u. WREDE ausgearbeiteten Methode. Zum Schutz der Platin-

teile vor dem bei der Verbrennung vorübergehend auftretenden freien P verwendeten sie eine Bombe mit Emailfutter u. einen Porzellantiegel u. bedeckten die Platinteile mit Glimmerplättchen u. Glasröhren. (Weder die Glasur des Tiegels, noch das Eisenoxyd der Zündspirale nahmen nachweisbare Mengen P auf.) Um unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit zu arbeiten, ließen sie die mit der Substanz beschickte Bombe vor dem Einfüllen des komprimierten O mit einer hinreichenden Menge P_2O_5 1—2 Tage stehen. Sie benutzten zur vollständigen Verbrennung einen O-Druck von 50 Atmosphären u. bestimmten das NO sogleich nach der Verbrennung, indem sie den Gasinhalt der Bombe in fl. Luft kondensierten, den O nebst N fortsieden ließen, das in Flocken ausgeschiedene NO dann verdampften, in einen teilweise evakuierten Kolben mit titrierter KOH saugten u. letztere nach 24-stdg. Berührung mit dem Gase zurücktitrierten. (Von P_2O_5 wird *Stickoxyd* bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich langsam absorbiert.)

Es ergaben sich so für 1 g P_3N_5 12,148 Wattsekunden Verbrennungswärme, für 1 Mol. P_3N_5 bei konstantem Volumen 1980,1 Wattsekunden oder 473,2 Calorien und bei konstantem Druck 1986,1 Wattsekunden oder 474,7 Calorien. Diese Verbrennungswärmen beziehen sich auf die Umsetzung des P_3N_5 zu P_2O_5 und N. Zur Berechnung der Bildungswärme des P_3N_5 ist die Differenz der Verbrennungswärme des freien P u. des P_3N_5 zu bilden. Die Verbrennungswärme des freien P zu P_2O_5 beträgt nach GIRAN (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 550; Ann. Chim. et Phys. [7] **30**. 214; C. **1903**. I. 808; II. 1049) für farblosen P 369,4, für roten P 362,0 Cal.; für konstanten Druck erhöhen sich diese Werte auf 370,8—363,4 Cal. Daraus folgt die Bildungswärme eines Moles P_3N_5 zu +81,5 Cal. für farblosen, zu +70,4 Cal. für roten P. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2923—25. 22/6. 10/6. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

E. Baud u. A. Astruc, *Über die Arsensäure und die Methylarsinsäuren.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 212; C. **1904**. II. 640.) Aus den Lösungswärmen der reinen Arsensäure und ihrer wasserfreien Na-Salze, sowie den Neutralisationswärmen der gel. S. durch 1, 2 u. 3 Mol. gel. NaOH ergaben sich folgende Werte:

H_3AsO_4 fest + Na fest = H Gas + NaH_2AsO_4 fest . . . + 57,15 Cal.
NaH_2AsO_4 fest + Na fest = H Gas + Na_2HAsO_4 fest . . . + 45,87 Cal.
Na_2HAsO_4 fest + Na fest = H Gas + Na_3AsO_4 fest . . . + 40,76 Cal.,

im Mittel = +47,92 Cal. Die korrespondierenden Werte für Phosphorsäure sind: +60,60, 49,20 u. 38,33 Cal., im Mittel 49,38 Cal. — Für die Kakodylsäure wurde gefunden:

$(CH_3)_2AsO \cdot OH$ fest + Na fest = H Gas + $(CH_3)_2AsO \cdot ONa$ fest . . . + 41,72 Cal.

Es beträgt demnach die mittlere Acidität der *Arsensäure* +47,92 Cal., diejenige der *Monomethylarsinsäure* +44,705 Cal., die Acidität der *Kakodylsäure* +41,72 Cal. Die Anlagerung einer Methylgruppe an das As-Atom vermindert demnach die Acidität der Arsensäure um 3,22 Cal., diejenige einer zweiten CH_3-Gruppe um 2,98 Cal. Diese Zahlen befinden sich in voller Übereinstimmung mit der von DE FORCRAND für die Acidität der Alkohole aufgestellten Regel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1345—47. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

Pio Lami, *Über die Löslichkeit eines Gemisches von Bromkalium und Jodkalium.* Bestst. der Löslichkeit von KJ und KBr und von Gemischen beider; primitive Bestst. der Lösungswärmen mit anschließenden Spekulationen, auf die nicht näher eingegangen zu werden braucht. (Boll. Chim. Farm. **46**. 457—69. Juni 1907. [Dez. 1906.] Forli. Hospitalapotheke.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ch. Couchet u. W. Chauffat, *Elektrolyse von aufgelöstem Natriumnitrat durch Wechselstrom bei 47 Perioden.* Eine $^1/_2$ %ige Lsg. von $NaNO_3$ wurde mit einer Stromstärke von 2 Amp. an verschiedenen Elektroden elektrolysiert. Die Ausbeute an *Nitrit* nahm in der Reihenfolge Ag, Cu, Al, Zn, Pb, Cd zu, und zwar von 0,03—28,9 %, die Ausbeute an Alkali fiel von Ag zu Cu, stieg bis zum Zn, fiel bei Pb und stieg zum Cd wieder an. Bei allen Elektroden steigt die Ausbeute mit wachsender Stromdichte, doch ebenfalls in verschiedenem Maße; wahrscheinlich ist die wesentliche Bedeutung der verstärkten Stromdichte in der Temperatursteigerung zu sehen. Mit wachsender Konzentration der Lsg. sinkt die Ausbeute an Alkali regelmäßig, die Ausbeute an Nitrit steigt an Silberelektroden zuerst und nimmt dann ebenso wie bei den anderen Metallen ab. Am Ag und Cu durchläuft die Nitritausbeute als Funktion der Zeitdauer ein Maximum, am Pb steigt sie dauernd. Auch die Alkaliausbeute erreicht an manchen Metallen ein Maximum. Die Wechselzahl wurde von 11—55 Perioden variiert. Bei 47 Wechseln wird die beste Ausbeute erzielt. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 410—13. 12/7. [3/6.] Genf. Lab. von Prof. DUPARC.) SACKUR.

R. de Forcrand, *Darstellung von wasserfreiem Lithiumoxyd.* Das von TROOST 1857 empfohlene Verf. zur Darst. von Li_2O durch Glühen von Li_2CO_3 mit Kohle liefert nur unreines, mit Carbonat und Kohle gemengtes Oxyd. Ebenso sind die anderen von TROOST empfohlenen Methoden zu verwerfen. Dagegen erhält man leicht reines, wasserfreies *Lithiumoxyd* durch ein- bis zweistündiges Erhitzen von Lithiumhydroxyd im Pt-Schiffchen im trockenen Wasserstoffstrom auf 780°. Diese Temperatur läßt sich im elektrischen Ofen leicht erreichen, und ein Verlust durch Verdampfen von Li_2O ist, solange man nicht stärker erhitzt, nicht zu befürchten. Statt des käuflichen *Lithiumhydroxyds* ist es vorteilhaft, dessen krystallisiertes Hydrat $LiOH \cdot H_2O$ (cf. DE FORCRAND C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1255; C. **1906**. II. 206) zu verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1321—23. [17/6*.].) BRILL.

R. de Forcrand, *Eine neue Art der Darstellung von wasserfreiem Lithiumoxyd und über dessen Lösungswärme.* Außer aus Lithiumhydroxyd (siehe vorsteh. Ref.) kann man auch durch Erhitzen von *Lithiumcarbonat* in einem trockenen H_2-Strom auf 780—800° reines Lithiumoxyd erhalten. Man darf mit der Temperatur keinesfalls höher gehen, weil sonst Verluste durch Verdampfen des Li_2O eintreten. Bei 780° aber hat Lithiumoxyd nur eine sehr geringe Dampfspannung.

Die Lösungswärme von *Lithiumoxyd* wird bei +15° durch Auflösen von 30 g Li_2O in 4 l W. zu +31,200 Cal. bestimmt. Diese Zahl ist wesentlich höher als die von BEKETOW angegebene, und dementsprechend wird auch die Bildungswärme von Li_2O zu korrigieren sein. Der Temperaturkoeffizient der Lösungswärme ist ca. 0,098 Cal. pro Grad. Die Verdünnung ist von großem Einfluß. Die erwähnte verd. Lsg. entwickelte 0,501 Cal. beim Verdünnen auf 36 l. Dieses Verhalten ist unähnlich dem der Oxyde der Alkalimetalle und nähert sich vielmehr dem der Erdalkalihydroxyde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1402—4. [24/6*.].) BRILL.

Ernst Sommerfeldt, *Zur Frage nach der Isomorphie des Calciumsulfats mit Baryt und Cölestin.* Die natürlichen Anhydritkrystalle nehmen dem Pb-, Ba- und Sr-Sulfat gegenüber eine gesonderte Stellung ein. Vf. fand, daß von KÜHN durch Lösen von Ca-Sulfat in konz. H_2SO_4 dargestellter Anhydrit eine labile Modifikation des $CaSO_4$ ist, die sich isomorph zu Baryt verhält und *Metanhydrit* genannt wird. Derselbe stimmt physikalisch mit dem natürlichen Anhydrit überein, so daß die angenommene Dimorphie sich nicht mit dem herkömmlichen Sinne derselben deckt. Wie Vf. von vornherein den in dieser Richtung zu erhebenden Einwänden be-

gegnet und den Metanhydrit mit dem in der Hitze entstandenen von Santorin vergleicht, ist im Original nachzulesen. (N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. I. 139—46. 13/7. Tübingen.) HAZARD.

Marcel Houdard, *Über die Löslichkeit von Tonerde in Aluminiumsulfid und von Magnesia in Magnesiumsulfid.* Wird Aluminiumsulfid im elektrischen Ofen geschmolzen, ohne daß man eine Zers. durch die Luftfeuchtigkeit vermeidet, so hinterläßt die geschmolzene M. beim Behandeln mit verd. HCl einen unl. Rückstand von krystallisierter Tonerde. Erhitzt man daher direkt ein Gemisch von 25 g Aluminiumsulfid und 5 g Tonerde in einem kleinen Kohletiegel, der sich in einem zweiten, etwas größeren befindet (der Zwischenraum ist mit pulverisiertem Petroleumkoks auszufüllen), 5 Minuten lang durch einen Strom von 600 Amp. und 90 Volt, so scheidet sich die Tonerde beim Erkalten der M. in relativ großen, rhomboedrischen, optisch aktiven Krystallen ab. Diese Krystalle sind unl. in konz. HCl, HNO_3 und HF, sie werden von schm. KOH nur langsam, von einem schm. Salpeter-Pottaschegemisch kaum angegriffen, von schm. $KHSO_4$ dagegen ziemlich rasch gelöst. Gefärbte Tonerdekrystalle ließen sich nicht darstellen. — In analoger Weise scheidet ein geschmolzenes Gemisch von 25 g Magnesiumsulfid u. 5 g MgO kubische, optisch inaktive Oktaeder von MgO ab, D^0. 3,579, 3,582, die in h. konz. HCl u. HNO_3 ll., in k. H_2SO_4 kl., in h. H_2SO_4 zll. sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1349 bis 1351. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

Gustave D. Hinrichs, *Über das absolute Atomgewicht des Mangans.* Vf. unterzieht die von BAXTER u. HINES ausgeführten Atomgewichtsbestst. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1560; C. **1907**. I. 12) einer Nachprüfung nach seinem Verf. zur Berechnung der absol. At.-Geww. In der ersten Bestimmungsreihe sind nur äußerst geringe Abweichungen vom absol. At.-Gew. 55,000 vorhanden, während die übrigen etwas größere Differenzen aufweisen, welche Vf. auf die Ungenauigkeit der in diesen Reihen benutzten chemischen Methoden zurückführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1343—44. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

I. Bellucci u. F. Dominici, *Über ein Kobaltokaliumkobaltit.* (Gaz. chim. ital. **37**. I. 581—91. — C. **1907**. I. 1530.) ROTH-Cöthen.

Nicola Castoro, *Über die Darstellung des kolloidalen Silbers.* Sehr vollständige Literaturangabe der bisherigen Darstellungsmethoden. Verd. Lsgg. von $AgNO_3$ geben beim Kochen mit *Acrolein* hellgelbe Ag-Lsgg. In ammoniakalischer Lsg. bildet sich ein aschfarbener Nd. Setzt man eine ganz verd. Gelatinelsg. zu, so erzeugt die Acroleinlsg. keinen Nd. 10 ccm 10%ig. $AgNO_3$-Lsg. werden mit NH_3 behandelt, bis nur eine minimale Trübung bleibt, filtriert und auf 100 ccm verd. 30 ccm der Lsg. werden auf 300 ccm verd. und zum Sieden erhitzt, einige Tropfen einer ½%ig. Gelatinelsg. und 2 ccm einer 33%ig. Acroleinlsg. werden zugegeben und wieder bis zur Rötlichfärbung gekocht. Die Lsg. wird rotbraun, wie Bromwasser, dann grünlich, setzt ein dunkelviolettes Hydrogel ab und wird schließlich kanariengelb, welche Farbe sie selbst bei wochenlangem Dialysieren behält. Konz. Lsgg. sind braun. Auch mit Gelatine allein ohne Acrolein lassen sich konz. Lsgg. herstellen, das gelbe Hydrosol ist beständiger als die früher beschriebenen anderen. Die Lsgg. sind optisch fast klar und streng neutral. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 391—95. 6/5. [10/1.] Zürich. Lab. f. Agrikulturchem. Polytechn.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Manchot und **W. Kampschulte**, *Über die Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber und Quecksilber.* Die Schwärzung des Ag durch O_3 ist bisher

eine recht unsichere Rk. Vff. fanden, daß ihr Eintritt wesentlich von der Temperatur des Metalles abhängt, und machten deshalb Verss., die Temperaturwrkg. genauer festzulegen. Ein Rohr aus reinem Ag wurde durch Dämpfe von Fll. mit verschiedenen Kpp. mittels Durchströmung unter Rückfluß erhitzt u. O_3 gegen die Außenwandung an die Stelle geleitet, wo innen die Thermometerkugel sich befand. Die O_3-Konzentration wurde jodometrisch bestimmt. Die Verss. beziehen sich auf ca. 0,2 volumen-%iges O_3 (1 l trockener O_2 in 4 Min.). Die Resultate mit trockenem O_3 sind:

Temperatur	Dampf	Reaktion
100°	W.	Weißer Anflug mit gelbem Kern.
132°	Amylalkohol	Schwacher weißlichgelber Anflug.
154°	Anisol	Bläulicher bis stahlblauer Hauch.
185°	Anilin	Dasselbe deutlicher und schneller.
197°	o-Toluidin	Gelb-Braun-Violett-Stahlblau.
215°	Menthol	Dasselbe noch stärker.
237°	Chinolin	Momentan stahlblau mit violetten Rändern.
265°	Phenylessigsäure	Abnahme der Erscheinungen.
305°	Diphenylamin	Weitere Abnahme.
435°	—	Spurenweise Rk.
450°	—	Keine Rk.

Das Optimum der Rk. mit trockenem O_3 liegt bei etwa 240°. Feuchtes O_3 verhält sich gleich. Mit stärkeren O_3-Konzentrationen wachsen die Erscheinungen an Intensität. Die Oberfläche des Ag muß vollkommen rein sein. HNO_3 läßt vielleicht Spuren von Oxyd in der Oberfläche; Schmirgelpapier bringt Fe_2O_3 hinein. Diese, wie viele andere Stoffe, besonders Oxyde wirken als O_3-Überträger u. veranlassen Schwarzfärbung durch O_3 in der Kälte. Auch Ru, Pd, Pt wirken so. Reines, in der Wärme geschwärztes Ag, das durch Erhitzen bis zur Rotglut von der Färbung befreit ist, reagiert nunmehr sofort in der Kälte. Auch Behandlung mit konzentrierter H_2SO_4 bis zur Gasentw. veranlaßt Rk. in der Kälte. Zur Reinigung des Ag ist wiederholte Entfettung mit Benzol, Abreiben mit reinem, feuchtem Sand u. Abwischen mit reinem Tuch erforderlich. Bei möglichst reinem Ag tritt bei 3,5%igem O_3 erst nach 40 Min. Anzeichen einer Oxydation in der Kälte auf.

Quecksilber verhält sich gegen O_3 in der Hitze dem Ag analog. Bei gewöhnlicher Temperatur gerinnt Hg an der Oberfläche und haftet an den Glaswänden, eine Erscheinung, die nach Entfernung des O_3 verschwindet. Bei 170° füllt sich das Hg-haltige Glasröhrchen mit dicken, braunen Dämpfen; die Oberfläche wird sofort stahlblau. Bei höherer Temperatur nimmt die Wrkg. wieder ab. Da die Einw. des O_3 bereits unterhalb der Zersetzungstemperatur des HgO aufhört, so ist dieses, das durch die Rk. entsteht, sekundäres Prod., während das primäre Prod. (ein Superoxyd?) gegen erhöhte Temperaturen nicht widerstandfähig ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2891—98. 22/6. [6/6.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) LÖB.

H. Gaudechon, *Beitrag zur Kenntnis der Ammoniummercuribase.* Frisch gefälltes, nicht oder im Vakuum bei 15° getrocknetes, gelbes HgO reagiert augenblicklich mit wss. NH_3 unter B. der *Verb.* $(NHg_2)_2O \cdot nH_2O$. Der auf diese Weise gewonnene, amorphe gelbe Körper besitzt, wenn er mit A. u. Ä. gewaschen u. an der Luft unter Abschluß von CO_2 rasch getrocknet wird, die Zus. $(NHg_2)_2O \cdot 4H_2O$. Von allen Hydraten ist nur das Hydrat $+1H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft, das Hydrat $+4H_2O$ bei 15° in mit Wasserdampf gesättigter Luft beständig, während das Hydrat $+5H_2O$ nur in Ggw. von fl. W. existenzfähig zu sein scheint. Das Hydrat $+1H_2O$ geht bei 100° bei Abwesenheit von CO_2, aber

in Ggw. von NH_3-Gas in die amorphe, braune, wasserfreie Base $(NHg_2)_2O$ über, die sich in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre unter Gelbfärbung wieder in das Hydrat $+4H_2O$ zurückverwandelt. Ein aus NH_3-Gas u. HgO bei 100° dargestelltes Prod. nimmt dagegen in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre fast kein W. mehr auf. Bei 130° beginnt sich die wasserfreie Verb. bereits zu zersetzen.

Sd. W. zers. den Körper langsam in HgO u. NH_3; das sich hierbei abscheidende *Quecksilberoxyd* besteht aus durchsichtigen, braunen, anscheinend hexagonalen Nadeln. Die Rk.: $(NHg_2)_2O + 3H_2O = 2NH_3 + 4HgO$ scheint sich bei einer bestimmten NH_3-Konzentration im Gleichgewicht zu befinden. Eine Umkehrung der Rk. bei niedriger Temperatur tritt nur sehr langsam ein, vor allem deshalb, weil sich das HgO in einer Form abscheidet, welche sich mit dem NH_3 nur schwer verbindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144** 1268—70. [10/6.*].) DÜSTERBEHN.

Gustave Gain, *Über die Verbindungen der Hypovanadinsäure mit einigen Sauerstoffsäuren.* Löst man Hypovanadinsäurehydrat, $V_2O_4 \cdot 2H_2O$, in verd. Selensäurelsg. und engt die Fl. im Vakuum ein, so scheidet sich im Laufe von 14 Tagen ein hellblaues, mikrokrystallinisches, hygroskopisches Pulver von der Zus. $V_2O_4 \cdot 3{,}5\,SeO_3 \cdot H_2O$ ab. Arbeitet man mit einem Überschuß von Selensäure, so erhält man, zwar erst im Laufe eines Monats, ein zweites, hellblaues, stark hygroskopisches Seleniat von der Formel $V_2O_4 \cdot 5\,SeO_3 \cdot 10\,H_2O$. — Aus einer Lsg. von $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ in mehr oder weniger verd. H_3PO_4 scheiden sich 2 Salze von der Zus. $V_2O_4 \cdot 2P_2O_5 \cdot 6H_2O$ und $V_2O_4 \cdot 3P_2O_5 \cdot 10\,H_2O$ in Form hellblauer, sternförmig gruppierter Krystalle ab. — Aus einer Arsensäurelsg. erhält man auf analoge Weise kleine, blaue, an der Luft rasch grün werdende Krystalle von der Formel $V_2O_4 \cdot 3As_2O_5 \cdot 6H_2O$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1271—73. [10/6.*].) DÜSTERBEHN.

Em. Vigouroux, *Über die Nickel-Zinn-Legierungen.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 639. 712; C. **1907**. I. 1664.) Die bis zu 40% Sn enthaltenden Legierungen sind magnetisch, wenn auch nur schwach, und hinterlassen bei der Behandlung mit HNO_3 und Kalilauge einen nicht magnetischen *Körper* von der Zus. Ni_2Sn. Dieser Körper besitzt im pulverisierten Zustande eine hellbraune Farbe, die an der Luft langsam nachdunkelt; die Legierungen, in denen er enthalten ist, zeigen ein um so bronzeartigeres Aussehen, je mehr sich ihre Zus. der Formel Ni_2Sn nähert. D^0. 8,98, ber. 8,17, l. in Ni, reagiert bei Rotglut mit O, desgleichen unter Glüherscheinungen mit Cl, wird selbst von k. verd. HCl angegriffen, von h. verd. HCl, noch leichter von H_2SO_4 und Königswasser völlig gelöst. Verd. HNO_3 wirkt auf den Körper in der Kälte nur wenig, in der Hitze nur langsam ein, konz. h. HNO_3 ruft die B. von Metazinnsäure hervor. Kalilauge greift das Ni_2Sn nicht, schm. KOH nur sehr langsam an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1351—53. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Ernst Mohr, *Welche Substanzen enthalten eine leicht lösbare einfache Kohlenstoff-Stickstoffbindung?* Vor einiger Zeit haben v. BRAUN u. STEINDORFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3094; C. **1905**. II. 1259) gezeigt, daß das γ-Conicein auffallend leicht hydrolytisch aufgespalten wird. Im Anschluß hieran wird die Frage aufgeworfen, ob die Kohlenstoff-Stickstoffbindung in den Atomgruppierungen C : C·N oder X : C·N immer oder nur in einzelnen Fällen besonders locker ist. Vf. bringt zu dieser Frage eine ganze Reihe von Beispielen, welche zeigen, daß die leichte Spaltbarkeit der Gruppierung C : C·N schon in zahlreichen Fällen beobachtet wor-

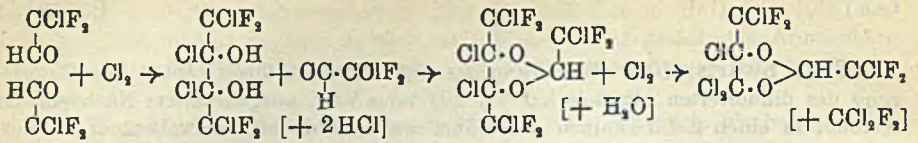
den ist. Zum Schluß warnt der Vf. jedoch, diese Gesetzmäßigkeit allzuweit zu verallgemeinern. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 549—555. 14/6. Heidelberg. Univ.-Lab.) POSNER.

Fréd. Swarts, *Über Chlorierung des difluorierten Äthylalkohols.* Zur Chlorierung des difluorierten Alkohols hat Vf. folgendes Verf. ausgearbeitet: Nachdem der Alkohol in einen 2 Literkolben eingeführt war, wurde bis zur vollständigen Verdrängung der Luft trockenes Cl hineingeleitet, dann aber der Gasstrom unterbrochen, um den Verlust der leichtflüchtigen Reaktionsprodd. zu vermeiden. Die gasförmigen Prodd. der Rk. passierten eine $CaCl_2$-Röhre, eine Waschflasche mit W. zum Festhalten der HCl und der flüchtigen Saurechloride und einen Natronkalkturm zum Absorbieren des Cl und wurden schließlich in zwei MARIOTTEschen Flaschen mit 10%ig NaOH-Lsg. aufgefangen. Die Verss. wurden möglichst bei direkter Sonnenbelichtung im Sommer gemacht. Am Anfang der Rk. wurde alles Cl in 1 Stunde absorbiert u. langsam ein von W. und Natronkalk unabsorbierbares Gas entwickelt. Der Alkohol verlor an Gewicht, bis 17 g am 6. Tage, um dann wieder schwach zuzunehmen. Die Chlorierung ging dann viel langsamer vor sich, u. zur Absorption von 2 l Cl brauchte man 1—2 Tage, nach etwa 25 Tagen aber wurde überhaupt nichts mehr absorbiert. Der schließliche Gewichtsverlust betrug 9 g. Die Reaktionsmasse war homogen. Durch fraktionierte Dest. wurden nachstehend mitgeteilte Verbb isoliert.

Difluorchloracetylchlorid, $CClF_2 \cdot COCl$, eine farblose, sehr bewegliche, an der Luft stark rauchende Fl.; Kp. 34°. Mit W. und A. reagiert es sehr heftig unter B. von S., bezw. Äthylester. — *Difluorchloressigsäure*, $CClF_2 \cdot COOH$. Krystalle; F. 22°; Kp. ca. 121,5°. — *Polymeres des Difluorchloracetylchlorids.* Bewegliche, stechend riechende Fl., an der Luft nicht rauchend, bei —80° noch nicht fest. D. $>$ 1, Kp. 134°. Langsam l. in W. unter Zers. zu sauren Verbb., ll. in A. unter B. von Difluorchloressigsäureäthylester; Kp. 97°. Mit Ammoniak entsteht Difluorchloracetamid. Bei jeder Dest. des polymerisierten Prod. findet eine partielle Zers. statt unter B. des Chlorids; Kp. 34°. Molekulargewichtsbestst. der bei 134° sd. Verb. könnten darauf hindeuten, daß in ihr 2 Mol. Difluorchloracetylchlorid zusammengetreten sind, in Anbetracht der Kp.-Differenz von 100° aber, die zwischen einfachem und polymersiertem Molekül besteht und denselben Wert hat wie bei Aldehyd und Paraldehyd, und der Schwierigkeit, sich mit Hilfe des Fluors eine Bindung der beiden Moleküle vorzustellen, denkt Vf. eher an ein Trimeres des Difluorchloracetylchlorids. Das sowohl aus dem einfachen wie aus dem polymerisierten Chlorid mit NH_3 entstandene *Difluorchloracetamid*, $CClF_2 \cdot CONH_2$, krystallisiert in Tafeln oder Nadeln, F. 78—79°, Kp_{18}. 93°, unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar, ll. in A., W. und Ä., wl. in k. Chlf., unl. in Bzl. — Das gasförmige Chlorierungsprod. wurde bei —80° kondensiert und siedet dann bei —25°, die D. wurde = 4,22 bestimmt, woraus sich das Mol.-Gew. 121,47 berechnet. Nach der Analyse enthielt es 9,82% C und kein H, stimmt also auf die Formel CCl_2F_2, *Dichlorfluormethan.* — Ein bei ca. 170° sd. Chlorierungsprod., das ebenso wie die Verb. CCl_2F_2 in verschwindender Menge gebildet wird, glaubt Vf. als ein *fluochloriertes Chloralid* (?) ansprechen zu dürfen. In den Waschwässern des Gases werden noch beträchtliche Mengen *Difluorchloressigsäure* gewonnen, frei oder in Form ihres *Na-Salzes*, das durch Umkrystallisieren aus einer Mischung A. u. Bzl. gereinigt wird.

Den Verlauf der Hauptrk. denkt sich Vf. so, daß der B. des Säurechlorids die B. eines Aldehyds vorausgeht, dessen Aldehydwasserstoff durch Cl ersetzt wird. Der Aldehyd polymerisiert sich dann, das Polymerisationsprod. aber wird weiter

chloriert. Daneben spielt eine quantitativ sehr untergeordnete Rolle eine zweite Rk., wie sie das folgende Schema wiedergibt:



(Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 339—58. Juli. [13/4.*. 1/3.] Gent. Lab. de chimie générale de l'Univ.) LEIMBACH.

W. Herz und **Bruno Mylius**, *Die Geschwindigkeit der Addition von Jod an Allylalkohol.* Vff. untersuchen die Rk.:

$$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot OH + J_2 = CH_2J \cdot CHJ \cdot CH_2OH$$

bei 25° durch Ermittlung der nach bestimmten Zeiten verbrauchten J_2-Mengen. Für die bimolekulare Rk. ist:

$$K = \frac{1}{t(A-B)} \log \text{nat} \frac{B(A-x)}{A(B-x)}$$

(A = Menge Allylalkohol, B = Menge Jod, t = Zeit, x = umgesetzte Menge).

Vff. finden in $CHCl_3$-Lsgg. die für die bimolekulare Rk. geforderte Konstanz. Die K-Werte sind aber von der Anfangskonzentration nur dann unabhängig, wenn die Alkoholkonzentration wesentlich höher ist, als die des Jods. Im anderen Falle sinkt der K-Wert.

Versuche in $CHCl_3$-Lösung.

A = 4,365. B = 0,6279			A = 1,0315. B = 0,5344		
t	x	K	t	x	K
9	0,1312	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	46	0,2098	$5{,}2 \cdot 10^{-3}$
21	0,2962	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$	120	0,3563	$4{,}9 \cdot 10^{-3}$
26	0,3323	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$	144	0,3835	$4{,}9 \cdot 10^{-3}$
32	0,3890	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	214,5	0,4005	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$
40	0,3988	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	312	0,4206	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$.
53	0,4780	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$			

(A, B und x in Millimolen, t in Stunden).

In CS_2-Lsgg. stimmen die Konstanten bei gleichen Konzentrationen nahezu überein mit den für $CHCl_3$-Lsgg. gefundenen; doch sind die Konstanten bei den CS_2-Verss. aus unerkannten Gründen von den Anfangskonzentrationen abhängig.

Versuche in CS_2-Lösung.

A = 4,411. B = 0,539			A = 2,481. B = 0,539		
t	x	K	t	x	K
7	0,1911	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$	20	0,1480	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$
9	0,2479	$7{,}0 \cdot 10^{-3}$	45,5	0,2769	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$
16	0,3685	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$	54,5	0,3107	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$
19	0,3871	$6{,}9 \cdot 10^{-3}$	67,5	0,3322	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$.
26,5	0,4312	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$			

In CCl_4-Lsgg. verläuft die Rk. schneller, als in $CHCl_3$ oder CS_2. Der Wert der Konstanten beträgt etwa $1{,}0 \cdot 10^{-2}$.

In $CHCl_3$-$CHCl_4$-Gemengen erniedrigt bereits ein kleiner $CHCl_3$-Zusatz die Geschwindigkeitskonstante stark, ebenso verhalten sich CS_2-CCl_4-Gemenge:

Für $^1/_4 CHCl_3$, $^3/_4 CCl_4$ ist $K = 4{,}5—5{,}3 \cdot 10^{-3}$
Für $^1/_2 CHCl_3$, $^1/_2 CCl_4$ ist $K = 4{,}5—4{,}8 \cdot 10^{-3}$
Für $^3/_4 CHCl_3$, $^1/_4 CCl_4$ ist $K = 2{,}9—3{,}0 \cdot 10^{-3}$
Für $^1/_4 CS_2$, $^3/_4 CCl_4$ ist $K = 8{,}4—9{,}2 \cdot 10^{-3}$
Für $^1/_2 CS_2$, $^1/_2 CCl_4$ ist $K = 7{,}1—8{,}7 \cdot 10^{-3}$
Für $^3/_4 CS_2$, $^1/_4 CCl_4$ ist $K = 6{,}8—7{,}1 \cdot 10^{-3}$.

In $CHCl_3$-CS_2-Gemengen sinkt die Geschwindigkeitskonstante unter die des Chloroforms allein:

Für $^1/_4 CHCl_3$, $^3/_4 CS_2$ ist $K = 2{,}6—2{,}9 \cdot 10^{-3}$
Für $^1/_2 CHCl_3$, $^1/_2 CS_2$ ist $K = 3{,}2—3{,}3 \cdot 10^{-3}$
Für $^3/_4 CHCl_3$, $^1/_4 CS_2$ ist $K = 1{,}9—2{,}2 \cdot 10^{-3}$.

Vff. stellen die Ergebnisse ihrer Unterss. durch ein Kurvenbild dar. Bei Berücksichtigung der Tatsache, daß wegen des Überschusses an Allylalkohol dessen Konzentration durch die Rk. nur unbedeutend verändert wird, also als konstant angesehen werden kann, ergibt sich:

$$KA = K_1 = \frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{B}{B - x}.$$

Diese Beziehung finden Vff. experimentell bestätigt. Da K_1 die Anfangskonzentration der Alkohole A enthält, so sind die Werte von K_1 natürlich von diesen Anfangskonzentrationen abhängig:

Für $A = 4{,}365$. $B = 0{,}6279$ ist $K_1 = 1{,}1—1{,}3 \cdot 10^{-2}$
Für $A = 2{,}983$. $B = 0{,}6847$ ist $K_1 = 6{,}7—9{,}1 \cdot 10^{-3}$
Für $A = 4{,}411$. $B = 0{,}539$ ist $K_1 = 2{,}6—3{,}1 \cdot 10^{-2}$.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2898—2904. 22/6. [6/6.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) LÖB.

A. Gutmann, *Über die Einwirkung von Natriumarsenit auf Natriumäthylthiosulfat.* Aus Natriumarsenit und Natriumthiosulfat erhielten WEINLAND und GUTMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. **17**. 409; C. **98**. II. 882) Natriumsulfit und Natriummonosulfoxyarseniat. Aus *Natriumäthylthiosulfat* (*Buntes Salz*) und *Natriumarsenit* entsteht nicht in analoger Weise Natriummonosulfoxyarseniat u. Natriumäthylsulfonat, $SO_2(ONa)C_2H_5$, oder Natriumäthylsulfit, $SO_2(Na)OC_2H_5$, sondern die Einw. erfolgt unter B. von Sulfit, Äthylmercaptan u. tert. Natriumarseniat:

$$2S_2O_3NaC_2H_5 + 2NaOH + 2AsO_3Na_3 = 2SO_3Na_2 + 2C_2H_5SH + 2AsO_4Na_3$$
$$\text{oder } 2S_2O_3H_2 = 2SO_2 + 2SH_2 + 2O.$$

Die O-Abgabe des Natriumäthylthiosulfats unter Anlagerung an Arsenit erinnert an den Zerfall von H_2O_2 und von Verbb. mit derartiger O-Bindung, wie Persulfat, Tetrathionat u. Trithionat. — Wegen der Langsamkeit des Verlaufes vermutet der Vf. die B. eines Zwischenprod. Die Rk. verliefe dann so:

$$\text{a) } SO_2(ONa)SC_2H_5 + AsO_3Na_3 = SO_2(Na)SC_2H_5 + AsO_4Na_3$$
$$\text{und } SO_2Na(SC_2H_5) + NaOH = SO_3Na_2 + C_2H_5SH$$
$$\text{oder b) } SO_2(ONa)SC_2H_5 + NaOH = SO_3Na_2 + C_2H_5S \cdot OH$$
$$\text{und } C_2H_5S \cdot OH + AsO_3Na_3 = C_2H_5SH + AsO_4Na_3.$$

Das hypothetische, sich wie H_2O_2 verhaltende Zwischenprod. $C_2H_5S \cdot OH$ nennt der Vf. *Monoäthylthiohydroperoxyd.*

In ähnlicher Weise läßt sich erklären, warum sich aus *Natriumstannit* und *Natriumthiosulfat* außer Sulfostannat, Stannat u. Sulfit unter gewissen Umständen schwarzes Stannosulfid, aber kein Sulfat bildet, ohne zu einem hypothetischen

Zwischenprod., wie dem Sulfoxystannat greifen zu müssen (vgl. WEINLAND, GUTMANN, a. a. O.):

$$2Sn(ONa)_2 + S_2O_3Na_2 + H_2O = SnS + SO_3Na_2 + SnO_3Na_2 + 2NaOH.$$

Das ist ein weiterer Beweis für das tautomere Verhalten des Thiosulfats. Zu seinen altbekannten Rkk. $S_2O_3H_2 = SO_2 + S + H_2O$ und $S_2O_3H_2 = SO_3 + SH_2$ tritt nunmehr die neue: $S_2O_3H_2 = SO_2 + O + SH_2$.

Im experimentellen Teil beschreibt Vf. den qualitativen Nachweis und die quantitative Best. der nebeneinander entstenden Prodd. Sulfit, Mercaptan u. Arseniat; ferner folgendes: *Quecksilbermercaptid*, $Hg(C_2H_5S)_2$; silberglänzende Blätter; F. 77 bis 77,3° (korr.) (entgegen 86° in RICHTERS Lehrbuch). — *Natriumäthylthiosulfat*; entgegen $Na_2S_2O_3$ reagiert es nicht mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg., vermag kein Halogensilber zu Doppelsalz aufzulösen, keine farblosen Cuprodoppelsalze zu bilden u. nicht die Hälfte seines S an KCN anzulagern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2818—22. 22/6. [22/5.].) BLOCH.

Louis Henry, *Beobachtungen über gewisse Essigsäureester.* A. Vf. hat nach der Methode von HOUBEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1736; C. **1906**. II. 49) *Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid mit den Halomagnesiumderivaten tertiärer Alkohole* in Rk. gebracht und auf diese Weise eine Anzahl bis jetzt wenig oder gar nicht bekannter Acetate erhalten. Die *Halomagnesiumverbb.* erhielt er leicht aus dem fertigen Alkohol oder schwieriger aus den Aldehyden, Ketonen, Säuren oder Säureestern, von denen die Alkohole stammen. — *Dimethylisopropylcarbinolacetat*, $(CH_3)_2 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$, Fl. Kp_{765}. 142—143°, D^{20}. 0,9226, n = 1,41831, Mol.-Refr. 39,31 (theor. 40,63). Bei der Dest. über KOH-Pulver wird der Alkohol zurückgebildet. Das beschriebene Acetat ist identisch mit dem von KONDAKOW bei der Einw. von Essigsäure auf Tetramethyläthylen in Ggw. von festem $ZnCl_2$ (Journ. f. prakt. Ch. [2] **48**. 485; C. **93**. II. 1082) oder bei der Einw. von Zn auf Tetramethyläthylen in Ggw. von Essigsäure (Journ. f. prakt. Ch. [2] **54**. 432; C. **97**. I. 224) erhaltenen, wahrscheinlich aber ist es auch identisch mit dem, das FRIEDEL (C. r. d. l'Acad. des sciences **76**. 229; C. **73**. 211) bei der Rk. des Jodids seines Pinakolinalkohols auf Ag-Acetat erhalten hat. — *Normales Dimethylpropylcarbinolacetat*, $(CH_3)_2 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Rohprod. der Rk. des Methylmagnesiumbromids mit n. Methylpropylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Farblose, stark riechende Fl., unl. in W., Kp_{752}. 142—143°, D^{20}. 0,9114, n = 1,41433, Mol.-Refr. 39,48 (theor. 40,63). Bei der Dest. mit KOH-Pulver wird der Alkohol, Kp. 122—123°, regeneriert. Wss. rauchende HCl und HBr lassen die entsprechenden Ester entstehen. Die Gleichheit der Kpp. dieser normalen und der vorhergehend beschriebenen Isoverb. findet ihr Analogon in der Tatsache, daß der Kp. der Verb. $(H_3C \cdot CH_2)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bei 160,5°, der Kp. der Isoverb. $(H_3C \cdot CH_2)_2 \cdot C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ bei 159,5—161° angegeben wird.

Trimethylcarbinolacetat, $(CH_3)_3 \cdot CO(CO \cdot CH_3)$. B. bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Prod. der Rk. des CH_3MgBr mit Pseudobutylalkohol, die Oxybrommagnesiumverb. $(CH_3)_3 \cdot C(OMgBr)$. Angenehm riechende Fl., Kp_{750}. 95°, D^{20}. 0,8958, n = 1,39469, Mol.-Refr. 31,00 (theor. 31,426). Verhalten wie bei den vorhergehenden Acetaten. — *Pentamethyläthanolacetat*, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CH_3)_2$. B. 1. bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Oxybrommagnesiumverb. des Alkohols. 2. 10 g Pinakolin läßt man mit Methylmagnesiumbromid, wie es aus 2,5 g Mg gewonnen wird, reagieren und gibt tropfenweise 12 g Essigsäureanhydrid in äther. Lsg. hinzu. Klare, bewegliche Fl. von schwachem Camphergeruch und bitterem, scharfem Geschmack, Kp_{80}. 97°, Kp_{760}. 158—160°. Bei Dest. des Rohprod.

unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich das Acetat in Essigsäure u. Methylpseudobutyläthylen. D^{20}. 0,8906, n = 1,42611, Mol.-Refr. 45,43 (theor. 45,235), E. —55°, F. —51°. Unl. in W., l. in allen anderen gebräuchlichen Mitteln, A., Ä., PAc., Chlf. etc. Die Halogenwasserstoffsäuren reagieren außerordentlich leicht unter B. der entsprechenden *Ester*, z. B. $(H_3C)_3C \cdot CCl(CH_3)_2$, ein weißer, fester Körper, F. 130°. Gegen W. u. Ätzalkalien ist das Acetat sehr beständig. Das *Methylpseudobutyläthylen*, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot C(CH_3) : CH_2$, wie es in ganz bequemer Darst. bei der Zers. des Pentamethyläthanolacetats erhalten wird, ist eine schwach riechende Fl., Kp_{750}. 78—80°, D^{20}. 0,7188, Mol.-Refr. 33,00 (theor. 33,828).

B. Vf. macht darauf aufmerksam, daß derselbe Reaktionsunterschied, wie ihn die Alkohole *gegenüber HCl* zeigen, auch bei den Acetaten zu beobachten ist. Primäre und sekundäre Acetate widerstehen der HCl unter Bedingungen, wo tertiäre Acetate rasch angegriffen werden.

C. Vf. vergleicht die *Flüchtigkeit einatomiger, aliphatischer Alkohole* verschiedener Art *und ihrer Acetate*. Es läßt sich ableiten: 1., daß der Assoziationskoeffizient sein Maximum in Methylalkohol erreicht, der dem W. am nächsten steht. 2., daß er sich in dem Maße verringert, als die H-Atome des CH_3-Restes vollständiger durch KW-stoffgruppen ersetzt werden. 3., daß er sich auch vermindert, wiewohl weniger stark, wenn die Anzahl C-Atome im Molekül zunehmen. Für die Acetate gibt es dann noch zwei Ursachen, die ihre Flüchtigkeit in einander entgegengesetztem Sinne beeinflussen. Jede Esterifikation bedeutet eine Desaggregation, also eine molekulare Vereinfachung, die zur Vermehrung der Flüchtigkeit führen muß, andererseits aber auch eine Beschwerung des Moleküls, was die Flüchtigkeit vermindern muß. Vf. erläutert diese Verhältnisse an einer ganzen Reihe tabellarisch zusammengestellter Beispiele. Er betrachtet mit Rücksicht auf ihre Kpp. a) den Methylalkohol und seine Derivate primärer, sekundärer und tertiärer Methylierung, b) isomere Alkohole verschiedener Art mit je derselben Anzahl C-Atomen, wobei sich ergibt, daß die Acetylierung eine vom primären zum tertiären Alkohol wachsende Erhöhung des Kp. zur Folge hat, c) Alkohole derselben Art mit steigender Anzahl C-Atomen.

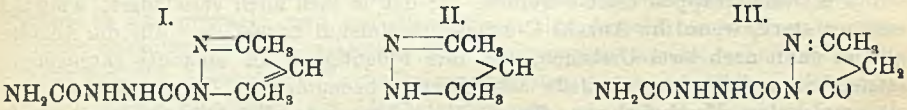
D. Der Reihe nach werden die in der $CH_2 \cdot OH$-Gruppe unveränderten, die in ihr mono- und dimethylierten Äthyl-, Mono-, Di- und Trimethyläthylalkohole miteinander verglichen und gefunden, daß der Unterschied der Kpp. des Alkohols u. seines Acetats für jeden Alkohol größer ist, der mehr CH_3-Gruppen in der $CH_2 \cdot OH$-Gruppe hat, aber auch für jeden, der mehr CH_3-Gruppen in der Methylgruppe des Äthylalkohols hat. — E. Auffallend ist, daß die Acetate der sekundären und tertiären Alkohole $CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, $(CH_3)_2CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$ und $(CH_3)_3C \cdot CH(OH)(CH_3)$, im Gegensatz zu diesen selbst, denselben Kp. 143° haben, während die verschieden hoch sd. primären Alkohole $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ 12—13°, $(CH_3)_3C \cdot CH_2OH$ 11—12° u. $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2OH$ 12° niedriger sdn. als ihre Acetate. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 285—313. Juli. [13/4.*].) LEIMBACH.

G. Schäfer, *Milchsäurefabrikation.* Bericht über Fortschritte. (Chem. Ztschr. **6**. 177—80. 1/6. 189—91. 15/6.) BLOCH.

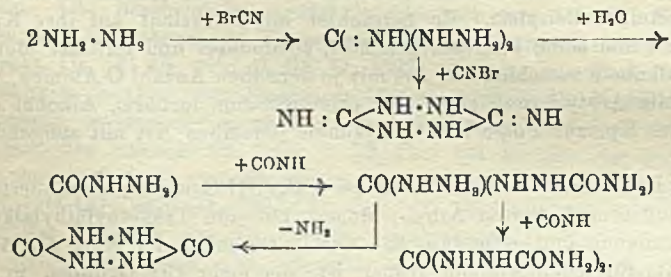
A. Tamburello und **E. Carapelle**, *Über das Lacton der Triacetsäure.* Der Inhalt dieser Arbeit ist bereits nach einem Separatabdruck von TAMBURELLO (C. **1905**. I. 348) referiert worden. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 561—68. 20/6. 1907. [Juli 1904.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. Pellizzari und **F. Roncagliolo**, *Einwirkung von Bromcyan auf das Hydrazin.* II. Mitteilung. Die bei der Einw. von CNBr auf Hydrazin als Nebenprod.

(vgl. PELLIZZARI und CANTONI, Gaz. chim. ital. 35. I. 291; C. 1905. II. 122) erhaltene *Verb.*, F. gegen 230°, erwies sich als *Aminocarbocarbazid* (*Aminohydrazodicarbonimid*), $CO(NHNH_2)(NHNHCONH_2)$ und läßt sich synthetisch direkt aus Carbazid, $CO(NHNH_2)_2$, und Kaliumcyanat gewinnen. Man hat jedenfalls anzunehmen, daß bei der B. des Diaminoguanidins (l. c.) sich ein Teil desselben in alkal. Lsg. in Carbazid umwandelt, besonders bei höherer Temperatur, und daß andererseits Hydrazin, ähnlich wie KOH, Halogencyan zu Cyansäure hydrolysiert. Das Aminocarbocarbazid entsteht am besten, wenn man die wss. Lsg. des Carbazids (1 Mol.) und KCNO (1 Mol.) mit HCl oder Essigsäure allmählich behandelt bis zur beginnenden, sauren Rk. der Fl. Carbaziddichlorhydrat gibt dagegen mit KCNO, am besten der doppelten Menge, *Diaminodicarbocarbazid*, $CO(NHNHCONH_2)_2$, das natürlich auch aus dem Aminocarbocarbazid durch KCNO zu erhalten ist. Das Aminocarbocarbazid geht beim Erhitzen über seinen F. unter NH_3-Abspaltung in *Urazin* (*Diharnstoff*), $C_2O_2N_4H_4$, über, liefert in saurer Lsg. mit Aldehyden und Ketonen Verbb. vom Typus $CO(NHN:CHR)(NHNHCONH_2)$, gibt mit Acetylaceton als primäres Hydrazin ein *Pyrazolderivat* der Formel I., das mit w. KOH zum *Dimethylpyrazol* (Formel II.) hydrolysiert werden kann, und bildet mit Acetessig-



ester ein *Pyrazolonderivat* der Formel III. Das folgende Schema gibt einen Überblick über die in dieser und der früheren Mitteilung erhaltenen Verbb.:



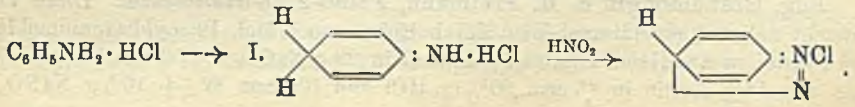
Experimenteller Teil. *Aminocarbocarbazid*, $C_3H_7O_2N_5$. B. in geringen, schwankenden Mengen bei Einw. von Bromcyan (1 Mol.) auf Hydrazin (2 Mol.), glatter aus der Lsg. äquimolekularer Mengen von Carbazid und KCNO in wenig W. durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Rk. in der Kälte. Weiße Kryställchen (aus sd. W.), F. unter Zers. gegen 228°, wl. in W., unl. in A. und anderen organischen Mineralsäuren, daraus durch NH_3 ausfällbar, l. in KOH unter Zers.; reduziert FEHLINGsche Lsg. u. ammoniakal. $AgNO_3$; liefert, im H_2SO_4-Bade auf 226° erhitzt, das Urazin, $C_2H_4O_2N_4$, F. 276°. — *Diaminodicarbocarbazid*, $CO(NHNHCONH_2)_2$. B. a) Carbazid, in konz. HCl gel., wurde nach Verjagen der überschüssigen S. in wss. Lsg. mit der berechneten Menge KCNO behandelt; b) aus 1 g Aminocarbocarbazid in HCl, Eindampfen und Behandeln der wss. Lsg. mit 1,6 g KCNO. Weiße Krystalle (aus W.), F. 232° unter Zers., unl. in verd. SS. — *Benzalaminocarbocarbazid*, $CO(NHNHCONH_2)(NHN:CHC_6H_5)$. B. aus einer Lsg. des Carbazids (2 g) in k., mit etwas HCl angesäuertem W., beim Schütteln mit etwas überschüssigem Benzaldehyd. Weißes Pulver, F. 212°, wl. in sd. W. unter teilweiser Zers., swl. in sd. A. Die entsprechende *Salicylidenverb.*, $CO(NHNHCO\cdot NH_2)(NHN:CHC_6H_4OH)$, aus 1 g Base und 1 g Salicylaldehyd, bildet, bei 100° getrocknet, ein feines Krystallpulver, F. 218°, swl. in W. u. A., das entsprechende

Acetophenonderivat, $CO(NHNHCONH_2)[NHN : C(CH_3)(C_6H_5)]$, ebenfalls aus je 1 g der Komponenten, einen weißen, krystallinischen Nd., F. 214°, fast unl. in W. und A. — *Benzophenonverb.*, $CO(NHNHCONH_2)[NHN : C(C_6H_5)_2]$. B. bei 4-stdg. Kochen von 1,3 g Base und 1,8 g Benzophenon in 20 ccm mit 10 ccm W. verd. A. unter Zusatz einiger Tropfen HCl. Feine, weiße Nädelchen (aus A.), F. 222°, l. in W. u. w. A. — *Benzilverb.*, $CO(NHNHCONH_2)[NHN : C(C_6H_5)(COC_6H_5)]$. B. aus 0,5 g Base in etwas saurer, wss. Lsg. durch 0,2 g Benzil in A. Weiße Krystallmasse, F. 240°, l. in w., wl. in k. A., unl. in W., Bzl. und Ä. — *1-Aminocarbohydrazocarbo-3,5-dimethylpyrazol*, $C_7H_{11}O_2N_5$ (I.). B. aus der Lsg. äquimolekularer Mengen von Aminocarbocarbazid u. Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$, in etwas angesäuertem W. Feine Krystalle (aus A.), F. 166°, wl. in W., l. in A.; zerfällt beim Kochen mit konz. KOH in Hydrazin und *3,5-Dimethylpyrazol*, F. 106—107°. — *3-Methyl-1-aminocarbohydrazocarbopyrazolon*, $C_6H_9O_3N_5$. B. aus der Lsg. des Carbazids in angesäuertem W. durch überschüssigen Acetessigester. Weiße Krystallmasse, F. 186°, fast unl. in k., wl. in w. A. — Bei Zusatz von 33 g CNBr zu 20 g Hydrazinsulfat in 100 ccm W. entstand wahrscheinlich infolge Hydrolyse des CNBr in HBr und CONH und infolge Einw. dieses letzteren auf N_2H_4 das von THIELE (LIEBIGS Ann. **270**. 1) bereits erhaltene *Hydrazodicarbonamid*, $NH_2CONH \cdot NHCONH_2$, F. 248°, neben *Guanazinbromhydrat*. (Gaz. chim. ital. **37**. 434—46. 26/5. [18/1.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

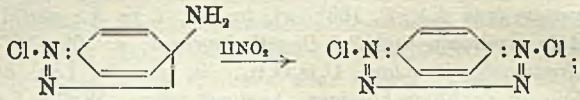
P. A. Levene, *Notiz über die Pikrolonate einiger Nucleinbasen. Adeninpikrolonat.* Lsg. von Adeninsulfat wurde mit einer konz. alkoh. Pikrolonsäurelsg., bis Nd. entstand, versetzt. Aus viel h. W. umkrystallisiert, F. 265°, Zus. $C_5H_5N_5 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$. — *Guaninpikrolonat.* Lsg. von Guanin in n. NaOH wurde bis Entstehung eines voluminösen Nd. mit Pikrolonsäure behandelt. Zus. $C_5H_5N_5O \cdot 2C_{10}H_8N_4O_5$. — *Cytosinpikrolonat.* Die wss. Lsg. des Sulfats wurde wie oben mit Pikrolonsäure behandelt. Zus. $C_4H_6N_3 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$. (Biochem. Ztschr. **4**. 320—21. 26/6. [1/5.] ROCKEFELLER Inst. for med. Research. N. Y.) RONA.

L. Mascarelli und M. Martinelli, *Über das kryoskopische Verhalten der in Ameisensäure gelösten Jododerivate.* (Gaz. chim. ital. **37**. I. 520—52. — C. **1907**. I. 1322.) ROTH-Cöthen.

John Cannell Cain, *Die Konstitution der Diazoverbindungen.* Die bisher für die Diazoverbb. aufgestellten Konstitutionsformeln enthalten, abgesehen von den Chinondiaziden (WOLFF, LIEBIGS Ann. **312**. 119; C. **1900**. II. 576) und den aus halogensubstituierten Diazobenzolsalzen schwacher SS. in wss. Lsg. entstehenden Umwandlungsprodd. (ORTON, Journ. Chem. Soc. London **83**. 796; C. **1903**. II. 425), den *unveränderten Benzolring.* Da nun N, am Ring stehend, sehr fest haftet und nur durch Oxydationsvorgänge eliminiert wird, so ist in diesen Formeln keine Erklärung für die Abspaltung des Diazostickstoffs beim Kochen mit W. zu finden. In dieser Beziehung, neben einigen weiteren, verhalten sich die Diazokörper wie die *Chinonimide*, u. man kann nun annehmen, daß das *Anilin* wie bei einer Oxydation, so auch beim Diazotieren in eine chinoide Form übergeht. Eine derartige tautomere Form des Anilins (I.) haben schon OSTROGOVICH u. SILBERMANN (Bulet. Societ. de Sciinte din Bucuresci **15**. 281; C. **1907**. I. 1194) der Erklärung der Farbstoffbildung durch Oxydation c ler Einw. von Jod zugrunde gelegt. Ausgehend von dieser, würde man die Diazotierung des Anilins in dieser Weise formulieren können:

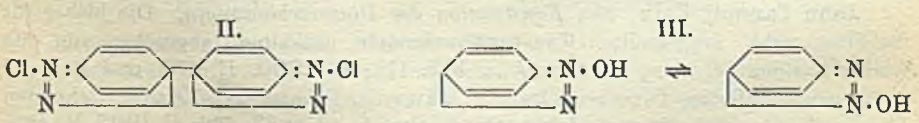


Diese Formel würde den Übergang des *Diazobenzolchlorids* in Phenylhydrazin oder Phenol erklären, aber dasselbe doch nicht als ein wahres Chinon darstellen, so daß es nicht notwendig gefärbt sein muß, wenn auch gefärbte Diazosalze bekannt sind (vgl. HANTZSCH, Proceedings Chem. Soc. **21**. 289; C. **1906**. I. 343. Eine Stütze dieser Auffassung ist die B. von Diazoverbb. aus chinoiden Substanzen. (TORTORICI, Gaz. chim. ital. **30**. I. 526; C. **1900**. II. 325.) Aus dieser chinoiden Diazoformel ist auch abzuleiten, daß *p-Phenylendiamin* nur unter besonderen Bedingungen in die Bisdiazoverb. übergeht; in diesem Fall muß erst die Bindung zwischen N und p-C gelöst werden, worauf die Diazotierung nach folgendem Schema verläuft:



Benzidin dagegen bildet glatt die Bisdiazoverb. (II.). Ferner wird es verständlich, daß nur solche Amine diazotierbar sind, bei denen chinoide Konstitution möglich ist. So werden *ar-Tetrahydronaphthylamin* u. *5-Aminochinolin* diazotiert, nicht aber *ac-Tetrahydronaphthylamin* u. *4-Aminochinolin*. Auch von den *aliphatischen Aminen* sind keine Diazoverbindungen zu erwarten, bisher war es aber noch nicht erklärt, warum die dargestellten Diazokörper, beispielsweise der *Diazoessigester* die Formel $\overset{N}{\underset{N}{\|}}>CH\cdot CO_2C_2H_5$ und nicht $CH_2N_2Cl\cdot CO_2C_2H_5$ haben. Den aliphatischen Diazoverbb. ähnlich hat WOLFF *p-Chinondiazide* und ORTON *o-Chinondiazide* (s. oben) formuliert, deren B. aus *p-Aminophenol* und *halogensubtituierten Diazoniumacetaten* unter Annahme chinoider Diazoverbb. als Zwischenprodd. leicht erklärt werden kann. Die neue Formel enthält auch zur Erklärung der elektrolytischen Dissoziation des Diazobenzolchlorids ein 5-wertiges N, und hierin unterscheidet sie sich vom Chinonchlorimid mit 3-wertigem N, was auch durch das Verhalten des *Chinonchlorimids* bestätigt wird. **Walker u. H. H. Beveridge** stellen nämlich fest, daß die wss. Lsg. nicht mit $AgNO_3$ reagiert, und daß die Leitfähigkeit in 0,16-n. Lsg. nur 0,3 % der Leitfähigkeit des NaCl beträgt oder nur 6 mal so groß wie die des verwendeten W. ist.

Die Konstitution der *Metalldiazoverbb.* ergibt sich durch Tautomerisation (III.).



Letztere Formel wäre den sogenannten *syn-Diazohydroxyden* und deren Metallderivaten zuzuschreiben. Erfolgt aber die Einw. der Base bei höherer Temperatur, so entsteht das *Isosalz* unter Verlust der chinoiden Struktur als *tautomeres Nitrosamin*, $C_6H_5N:NOK$. Demnach kann man bei der Erklärung der verschiedenen Diazokörper auf stereochemische Theorien verzichten u. die Nomenklatur dementsprechend umgestalten: „Diazoniumsalz" würde seine Bedeutung behalten, für „syn-Verbb." wäre aber „*normales Diazooxyd* (-hydrate)", für „anti-Verb." „*Isodiazooxyd*" zu setzen. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 158—59. 18/6.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1049—56. Juni.) FRANZ.

Eug. Grandmougin u. H. Freimann, *Phenol-2,4,6-trisazobenzol.* Diese Verb. entsteht neben Phenoldisazobenzol durch Einw. von 3 Mol. Phenyldiazoniumchlorid auf Phenol in ätzalkal. Lsg. (4,7 g Phenol in 23 g NaOH u. 250 ccm W. mit einer Lsg. von 14 g Anilin in 45 ccm 30%ig. HCl und 100 ccm W. + 10,5 g $NaNO_2$ in

50 ccm W.); sehr leichte, orange Nadeln (aus viel Eg. oder Nitrobenzol), F. 215°; fast unl. in siedendem A., etwas l. in Ä., leichter in Chlf., Eg. und Nitrobenzol; ist in Soda und verd. NaOH beim Erwärmen nur swl. u. fällt in der Kälte wieder aus; ll. in alkoh. Natriumäthylatlsg. mit roter Farbe. Unl. in konz., dunkelgrün l. in alkoh. HCl; tief rotviolett l. in konz. HNO_3; mit etwas W. wird die Farbe grünblau, bei weiterem Verd. fällt die Verb. wieder aus. Die tief rotviolette Lsg. in konz. H_2SO_4 scheidet ebenfalls beim Verd. die Verb. wieder aus. Mit Sn u. HCl entsteht *2,4,6-Triaminophenol* (Konstitutionsbeweis), mit sd. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die *Acetylverb.*; gelbe Krystalle (aus Chlf.-A.), F. 165°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2662—64. 8/6. [27/5.] Zürich. Chem.-techn. Lab. des Polytechn.) BLOCH.

R. Delange, *Über die Ätherfunktion der Diphenole* $C_6H_4<^{O}_{O}>CCl_2$ Die Körper mit dem Komplex $:O_2>Cl_2$ gehen bei der Einw. von k. W. in die entsprechenden Carbonate $:O_2>CO$ über. Dies gilt auch für sehr komplexe Moleküle, wie für den *Dichlorpiperonylsäureäthylester*, $CCl_2<O_2>C_6H_3\cdot COOC_2H_5$, Kp_9. 156—157°, welcher in das *Carbonat*, $CO<O_2>C_6H_3\cdot COOC_2H_5$, Kp_{12}. 169—171°, übergeht, und für das *Dichlorpiperonylchlorid*, $CCl_2<O_2>C_6H_3,COCl$, Kp_{18}. 149—151°, welches ein Gemisch des Carbonats $CO<O_2>C_6H_3\cdot COOH$ und der Protocatechusäure, $(OH)_2C_6H_3\cdot COOH$, liefert. — Nach FITTIG u. REMSEN geht das *Tetrachlorpiperonal*, $CCl_2<O_2>C_6H_3\cdot CHCl_2$, F. 34°, Kp_{14}. 162—164°, bei der Zers. durch W. in ein Dichlorpiperonal, F. 90°, von der Formel $CCl_2<O_2>C_6H_3\cdot CHO$ über. Diesem Körper kommt jedoch in Wirklichkeit die Konstitution eines *Dichlormethylbrenzcatechincarbonats*, $CO<O_2>C_6H_3\cdot CHCl_2$ zu, da er mit Na-Disulfit u. PCl_5 nicht reagiert und durch sd. W. u. verd. SS. im Sinne der Gleichung:

$$CO<O_2>C_6H_3\cdot CHCl_2 + 2H_2O = (OH)_2C_6H_3\cdot CHO + CO_2 + 2HCl$$

zersetzt wird.

Kalilauge reagiert mit der Gruppe $:O_2>CCl_2$ unter Verdoppelung des Mol. $:O_2>C:C<O_2:$ So bildet das *Dichlormethendioxypropylbenzol* bei Einw. von Kalilauge eine *Verb.* von der Zus. $C_3H_7\cdot C_6H_3<O_2>C:C<O_2>C_6H_3\cdot C_3H_7$, Kp_{10}. 242 bis 243°, die sich in konz. H_2SO_4 löst u. beim Verdünnen dieser Lsg. mit viel W. in je 1 Mol. $C_3H_7\cdot C_6H_3<O_2>C(OH)_2$ und $(SO_3H)_2C<O_2>C_6H_3\cdot C_3H_7$ zerfällt. Die letztere Verb., welche in W. sll. ist, schm. bei 52° und läßt sich nur dadurch isolieren, daß man genau die theoretische Menge von H_2SO_4 zur Anwendung bringt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1278—80. [10/6.*].) DÜSTERBEHN.

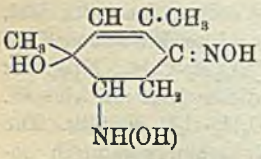
Eug. Bamberger u. **L. Rudolf**, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf 2,4-Dimethylchinol und seine Äther.* Die eigentümlichen Umlagerungen der Chinole unter B. von Hydrochinon- u. Resorcinderivaten (vgl. S. 228) lassen sich am besten durch die Annahme deuten, daß eines der beiden in α,β-Stellung zum Chinolcarbonyl befindlichen, doppelt gebundenen C-Paare intermediär H_2O, bezw. Alkohole addiert. Einen Beweis für die Additionsfähigkeit der Chinole bietet ihr Verhalten zu Hydroxylamin, bezw. Phenylhydrazin (vergl. das folgende Ref.). — Xylochinol gibt mit 2 Mol. Hydroxylamin die Verb. I. ohne aktive Beteiligung des Chinolhydroxyls, denn die Xylochinoläther liefern analoge Verbb. Die Struktur von I. folgt daraus, daß es die typischen Eigenschaften β-substituierter Hydroxylamine besitzt, sich u. a. mit Aceton kondensiert (Phenylhydroxylamin gibt mit 1 Mol. Aceton eine schön krystallisierende Verb., $C_9H_{11}ON$, vermutlich $(CH_3)_2\overset{O}{\overset{\frown}{C}}\text{—}N\cdot C_6H_5$, F. 138,5—139,5°), ein in Alkalien unl. Tribenzoylderivat liefert u. sich durch $SnCl_2$

zu dem Xylylendiamin, $C_6H_2(CH_3)_2{}^{1,3}(NH_2)_2{}^{4,6}$, reduzieren läßt. Mit Oxydationsmitteln gibt es das Dioxim des Diketodimethyloxytetrahydrobenzols.

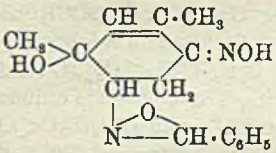
Experimenteller Teil. Zur Darst. des *Ketodimethyloxyhydroxylaminotetrahydrobenzoloxims*, $C_8H_{14}O_3N_2$ = I, mischt man die Lsg. von 20 g Hydroxylaminchlorhydrat in 150 ccm absol. CH_3OH mit einer Lsg. von 6,6 g Na in 60 ccm CH_3OH, saugt vom NaCl ab, engt im Vakuum auf 50 ccm ein, versetzt mit 10 g gepulvertem 2,4-Dimethylchinol und läßt 48 Stdn. im Eisschrank stehen. Mkr., weiße, gekreuzte Nadeln (aus A.), zers. sich bei 169° (Bad 150°), bezw. 171,5° (Bad 163°); zll. in k., sll. in sd. W., wl. in sd. Ä. u. Chlf., swl. in PAe., wl. in k., sll. in h. A., ll. in k. Aceton. — Die wss. Lsg. reduziert rasch FEHLINGsche Lsg.; die ätzalkal. Lsg. zers. sich leicht. Die Lsg. in verd. H_2SO_4 gibt beim Erwärmen ein flüchtiges, grünes, stechend riechendes, in W. wl. Öl (Nitrosoxylol?) u. einen chinonartig riechenden Rückstand. — Mit Benzaldehyd in sd. A. gibt I. die *Benzalverb.*, $C_{15}H_{18}O_3N_2$ = II., farblose, atlasglänzende Blättchen (aus A.), F. 218° (Bad 205°), bei raschem Erhitzen ca. 221° unter Aufschäumen; swl. in k. A., Bzl., Chlf., h. Lg., wl. in k. Aceton, h. Chlf., Bzl. u. W., zll. in h. A. u. Aceton; l. in Alkalien u. daraus durch SS. wieder fällbar. Wird durch HCl momentan hydrolysiert. — *o-Nitrobenzalderivat*, $C_{15}H_{17}O_5N_3$, entsteht analog mit o-Nitrobenzaldehyd; farblose, perlmutterglänzende Nadeln (aus A.), F. 239° (Bad 50°), bezw. 245,5° (Bad 238°) unter Bräunung u. Aufschäumen; swl. in A., Chlf. u. Bzl., zwl. in Pyridin, zll. in Eg. — *m-Nitrobenzalderivat*, mkr. glasglänzende, farblose Platten (aus A.), F. 216,5° (Bad 20°), bezw. 220,5° (Bad 215°) unter Aufschäumen u. Bräunung; swl. in k. A., Blz. u. h. Chlf., wl. in h. A. und Bzl., ll. in h. Eg. — *p-Nitrobenzalderivat*, citronengelbe, glasglänzende, quadratische Platten (aus A.), schäumt bei 207° (Bad 20°), bezw. 211,5° (Bad 200°) auf; swl. in k. A., h. Bzl. u. Chlf., wl. in k. Aceton, zwl. in h. Aceton, zll. in h. A., ll. in k. Pyridin.

o-Nitrodiazobenzolderivat, $C_{14}H_{17}O_5N_5$ = III., aus dem Oxim und o-Nitrobenzol-

I.



II.



III.

diazoniumnitrat in wss. Lsg.; hell orangegelbe, mkr. rhombische, stark glänzende Täfelchen (aus h. A.), F. 196,5° (Bad 190°); swl. in k. Bzl. u. Lg., wl. in k. A., Chlf. u. h. Lg., zll. in Ä. und h. Bzl., ll. in h. Chlf., sll. in h. A. u. Aceton; ll. in verd. NaOH mit bordeauxroter Farbe; fast unl. in k., besser l. in h. Sodalsg. mit hellroter Farbe; fast unl. in NH_3. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelgrün, mit Kupferacetat tief braunrot. — *p-Nitrodiazobenzolderivat*, schwefelgelbe, glänzende Blättchen (aus A.), F. 220,5° (Bad 207°); swl. in k. Chlf., Ä. und h. Lg., wl. in k. A. u. h. Chlf., ll. in k. Aceton u. h. A., sll. in h. Aceton. Tiefrot l. in verd. NaOH, weniger l. in NH_3, fast unl. in Sodalsg.; die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ dunkelgrün und gibt mit Kupferacetat hellbraune Flocken. — *Tribenzoylderivat*, $C_{29}H_{26}O_6N_2$, entsteht aus dem Oxim I. in Sodalsg. mit Benzoylchlorid; weiße, glänzende Nadeln (aus A.), F. 149—150° (Bad 140°); wl. in k., zll. in h. A. u. Lg., wl. in k., ll. in h. Bzl. u. k. Chlf.; ist unl. in Alkalien und gibt keine Eisenrk.

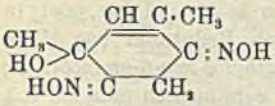
Durch Oxydation von I. mit neutralisierter Sulfomonopersäurelsg. bei 0° (mit $FeCl_3$ anscheinend weniger rein) entsteht *Diketodimethyloxytetrahydrobenzoldioxim*, $C_8H_{12}O_3N_2$ = IV.; farbloses Krystallpulver, schäumt bei 176° (Bad 20°), bezw. 158° (Bad 158°); wl. in w. Ä., Essigester, Lg., Aceton, k. A., zll. in h. A., ll. in kaltem Pyridin u. Alkalien. Gibt in Pyridin mit Benzoylchlorid je nach den Bedingungen

eine Di- oder Tribenzoylverb. — *Dibenzoylverb.*, $C_{22}H_{20}O_5N_2$ (wahrscheinlich sind die beiden Oximgruppen benzoyliert), farblose, seideglänzende Nadeln (aus h. A.), F. 139,5° (Bad 125°), bezw. 141° (Bad 137°) unter schwachem Aufschäumen und Schwärzung; wl. in k. A. u. h. Lg., zwl. in k. Bzl., zll. in h. A., ll. in k. Aceton, sll. in h. Bzl. u. Aceton, l. in Alkalien. — *Tribenzoylverb.*, $C_{29}H_{24}O_6N_2$, weiße Nädelchen (aus A.), F. 153° (Bad 142°) zu einer dunkelroten Fl. unter Aufschäumen. Aus Bzl. wird sie bei ca. 110° weich (Bad 97°), bei 115° zähflüssig, allmählich rotbraun u. schäumt bei 140° auf. Swl. in PAe., wl. in k. A. u. Lg., zll. in k. Ä., ll. in k. Bzl. u. h. Ä., A. u. Lg., sll. in h. Bzl., unl. in Alkalien. — Mit HNO_2 gibt I. ein wahrscheinlich dimolekulares *Nitrosamin*, $C_{16}H_{25}O_7N_5$; mkr. glasglänzende Krystalle (aus A.), bräunt sich gegen 180°, schäumt bei 183,5° auf (Bad 167°); swl. in k. A., Ä., Bzl., Aceton, wl. in k. Eg., Pyridin, h. A. und Bzl., ll. in wss. A., h. Eg. und Pyridin. Gibt die LIEBERMANNsche Rk. u. hat basische und saure Eigenschaften. Die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ braunrot. — Durch Reduktion mit $SnCl_2$ in konz. HCl bei ca. 45—50° gibt I. neben as-m-Xylidin und as-m-Xylenol (aus intermediär entstandenem 2,4-Dimethylchinol) *1,3-Dimethyl-4,6-phenylendiamin.*

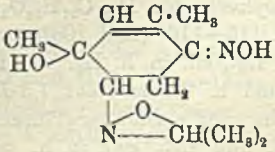
Das *Kondensationsprod. aus Aceton und Hydroxylaminochinoloxim*, $C_{11}H_{16}O_3N_2$ = V., entsteht aus den Komponenten unter dem Einfluß von etwas HCl; pseudohexagonal trikline (HINZ), wasserhelle, glasglänzende, stark lichtbrechende Tafeln (aus A.), F. 195,5° (Bad 180°); wl. in k. Chlf., Bzl. u. h. Ä., zwl. in k. A., Aceton und h. W., zll. in h. Bzl., ll. in k. Chlf. u. h. A. u. Aceton; ll. in Mineralsäuren unter sofortiger Hydrolyse. Die alkal. Lsg. wird in der Kälte langsam, beim Kochen rasch citronengelb. FEHLINGsche Lsg. wird erst nach längerem Stehen reduziert. Mit Benzoylchlorid in Sodalsg. entsteht die *Dibenzoylverb.*, $C_{25}H_{26}O_5N_2$; weiße Krystallkörnchen (aus A.), F. 145—146° (Bad 130°) nach vorherigem Erweichen; zwl. in k. A. u. Lg., ll. in h. Lg., sll. in h. A. und k. Bzl. u. Aceton; unl. in Alkalien. — Mit p-Nitrobenzoldiazoniumnitrat reagiert V. nur bei Abwesenheit von H-Ionen, vermutlich in seiner Eigenschaft als Oxim; es entsteht die *Verb.* $C_{28}H_{29}O_8N_7$, citronengelbe Flocken (aus Eg.-W.). zers. sich bei 150° unter Aufschäumen; l. in NaOH mit himbeerroter Farbe. Die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ tief grün u. gibt mit Kupferacetat braune Flocken. — Analog entsteht mit o-Nitrobenzoldiazoniumnitrat eine *Verb.* $C_{28}H_{29}O_8N_7$, ebenfalls amorph; l. in Alkalien mit carmoisinroter Farbe. Die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ dunkelgrün, mit Kupferacetat braun. — Benzaldehyd wirkt auf V. in h. A. unter Verdrängung des Acetonrestes u. B. der entsprechenden Benzalverb. (s. o.) ein. In Acetonlsg. tritt diese Rk. nicht ein, vermutlich weil sie umkehrbar ist. — p-Nitrophenylhydrazin spaltet V. in essigsaurer Lsg. in seine Komponenten u. kondensiert sich mit dem Aceton.

2,4-Dimethylchinoläthyläther gibt mit Hydroxylamin unter ähnlichen Bedingungen wie das Chinol *Ketodimethyläthoxyhydroxylaminotetrahydrobenzoloxim*, $C_{10}H_{18}O_3N_2$ = VI., farblose, perlmutterglänzende, naphthalinartige Blättchen F. 161°

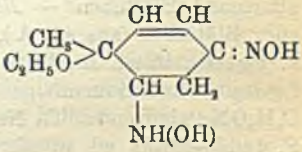
IV.



V.



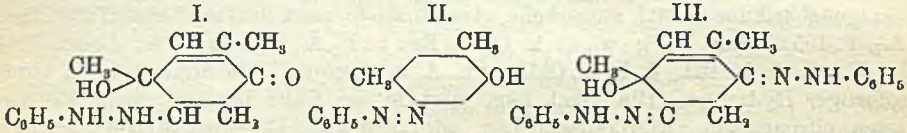
VI.



(Bad 152°); swl. in k. W. und Bzl., wl. in h. W., Bzl. und k. A., zwl. in k. Aceton, zll. in sd. A., sll. in sd. Aceton; ll. in verd. SS. und Alkalien. Die Lsg. in wss. Aceton reduziert FEHLINGsche Lsg. rasch. Mit Aceton erfolgt weder in saurer, noch alkal. Lsg. Kondensation; mit einer wss. Diazoniumsalzlsg. entsteht das entsprechende Azohydroxyanilid in gelblichen, krystallinischen Flocken. — Benzaldehyd

liefert in h. A. ein *Benzalderivat*, $C_{17}H_{22}O_3N_2$; atlasglänzende, flache Nadeln (aus A.), F. 192—192,5° (Bad 175°); sll. in k. A. u. Aceton, zll. in Ä., swl. in PAe., fast unl. in W.; l. in Alkalien, unl. in SS.; durch letztere erfolgt rasche, durch Alkalien langsame Hydrolyse. — *Ketodimethylmethoxyhydroxylaminotetrahydrobenzoloxim*, $C_9H_{16}O_3N_2$, aus 2,4-Dimethylchinolmethyläther und Hydroxylamin; farblose, flache, glasglänzende Nadeln (aus CH_3OH), F. 156,5—157° (Bad 150°); swl. in k., zll. in sd. W.; wl. in k., ll. in sd. A. u. Aceton. Verhält sich gegen SS., Alkalien und FEHLINGsche Lsg. wie die entsprechende Äthylverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2236—58. 8/6. [18/4.] Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

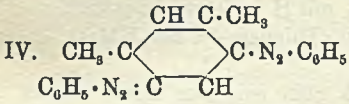
Eug. Bamberger u. Emil Reber, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf 2,4-Dimethylchinol.* Die Einw. von Phenylhydrazin auf 2,4-Dimethylchinol ist je nach den Bedingungen verschieden. Bei Ggw. von OH-Ionen erfolgt fast ausschließlich Anlagerung von $—NH·NH·C_6H_5$ und H unter B. der Hydrazoverb. I., während in neutraler (äth.) Lsg. als Hauptprod. das Bisphenylhydrazon eines Diketodimethyloxytetrahydrobenzols (III.) entsteht. Nebenbei bildet sich 1-Phenylazo-2,4-xylol, sowie, wenn die Rk. in wss. Lsg. ausgeführt wird, etwas Bisphenylazo-m-xylol.

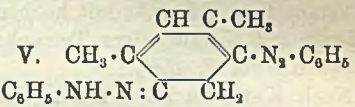


Experimenteller Teil. Durch Versetzen von 5 g Dimethylchinolhydrat in 35 ccm W. mit 3,5 g Phenylhydrazin und ca. 7 ccm A. bis zur Klärung, Entlüften mittels Leuchtgas, Zugabe von wenig NaOH und Stehen im verschlossenen Gefäß erhält man *Ketodimethyloxyphenylhydrazinotetrahydrobenzol*, $C_{14}H_{18}O_2N_2$ = I.; feine, weiße, seideglänzende Nadeln (aus sd. A.), F. 213—213,5° (Bad 200°) unter Bräunung und Gasentw. nach vorherigem Sintern; swl. in W., k. A., Chlf. u. Bzl., wl. in sd. Lg., zwl. in Ä. und h. A., Chlf. u. Bzl., zll. in k., sll. in h. Pyridin. — Sll. in verd. Mineralsäuren; Ätzalkalien bewirkten bei Luftzutritt in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch Gelb-, dann Braunfärbung. FEHLINGsche Lsg., sowie HgO und $AgNO_3$ werden rasch reduziert. — HCl-Salz, derbe, farblose, ll. Prismen. — Pikrat, $C_{14}H_{18}O_2N_2·C_6H_3O_7N_3$, citronengelb, feinkrystallinisch (aus A.), wird beim Erhitzen allmählich schwarz und schäumt bei 177° auf (Bad 172°). — Oxalat, $(C_{14}H_{18}O_2N_2)_2·C_2H_2O_4$, weiße Nädelchen (aus sd. A.), F. 180° (Bad 166°) unter Aufschäumen nach vorheriger Dunkelfärbung. — Durch Oxydation von I. mit $FeCl_3$ in verd. HCl entsteht *1,3-Dimethyl-4-phenylazo-6-oxybenzol*, $C_{14}H_{14}ON_2$ = II.; orangegelbe Nadeln (aus Lg., PAe. oder Eg.), F. 113,5—114° (Bad 100°), ll. in k. CH_3OH, A., Aceton, Eg., Bzl., h. PAe. und Lg., wl. in k., etwas l. in sd. W.; ll. in verd. NaOH, in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe l. — Na-Salz, orangegelbe, bronzeglänzende Blättchen. — *Benzoylverb.* von II., $C_{21}H_{18}O_2N_2$, orange, flache Nadeln oder Blättchen (aus sd. A.), F. 115—116° (Bad 106°); wl. in k. A. und Lg., zwl. in k. Eg., zll. in sd. A., ll. in h. Lg., sll. in h. Eg. — Durch Reduktion von II. in Lg. mit Aluminiumamalgam und h. W. entsteht *1,3-Dimethyl-4-oxy-6-aminobenzol*, C_8H_9ON; glänzendweiße Nadeln oder perlmutterglänzende Schüppchen (aus sd. A.), F. 166,5—167°; wl. in sd. Lg. und Bzl., zwl. in k., mäßig l. in h. W., zll. in k., sll. in h. W.; ll. in Mineralsäuren und Ätzalkalien. Die Konstitution ergibt sich aus folgender Synthese: Durch Einlaufenlassen einer schwefelsauren Lsg. der Diazoverb. von Nitro-as.-m-xylidin in sd., verd. H_2SO_4 erhält man 1,3-Dimethyl-4-oxy-6-nitrobenzol, das durch Reduktion mit Fe u. verd. Essigsäure oder $SnCl_2$ u. konz. HCl in obiges Aminoxylenol übergeht. — Sd., konz. HCl zerlegt die Verb. I. in

Phenylhydrazin und 2,4-Dimethylchinol und verwandelt letzteres in ein Gemisch von *1,3-Dimethyl-4-oxy-5-* und *6-chlorphenol.*

In äth. Lsg. (50 g Ä.) kondensieren sich 2,4-Dimethylchinol (5 g) und Phenylhydrazin (10 g) durch 35—40-stünd. Erhitzen der Lsg. unter Rückfluß, wiederholtes Entfernen des entstandenen W. durch Filtration und schließlich noch 5-stünd. Erhitzen mit wasserfreiem Na_2SO_4. Beim Abdestillieren der Hauptmenge des Ä. und Ausfällen von III. (s. u.) mit PAe. bleibt in der Mutterlauge *1-Phenylazo-2,4-dimethylbenzol;* orangerotes, zähfl., schwer mit Wasserdampf flüchtiges Öl, Kp_{18}. ca. 180°; charakterisiert durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoh.-alkal. Lsg. zu *as.-Phenylhydrazo-m-xylol;* farblose, flache Nadeln (aus sd. Lg.), F. 99,5—100° (Bad 90°); wl. in k. Lg., zll. in k. A., sll. in h. Lg. u. k. Bzl. u. Ä. — *Diketodimethyloxytetrahydrobenzolbisphenylhydrazon,* $C_{20}H_{22}ON_4$ = III., mikr. citronengelbe, seidegläuzende Nädelchen (aus h. Bzl., A. oder Lg.), F. 168,5—169,5° (Bad 160°) nach vorheriger Bräunung; kaum l. in W., wl. in PAe. und k. Lg., zwl. in k. A. und Bzl., zll. in k. Ä., ll. in w. Ä. und Lg., sll. in h. A., Bzl. u. k. Aceton. Die alkoh. Lsg. reduziert FEHLINGsche Lsg. und HgO nicht, wohl aber $AgNO_3$ bei längerer Einw. — Die Einw. von $FeCl_3$ auf III. in konz. alkoh. Lsg. führt zu *1,3-Bisphenylazo-4,6-dimethylbenzol,* $C_{20}H_{18}N_4$ = IV.; glänzende, orangerote Schüppchen oder flache Nadeln (aus A. oder Lg.), F. 171—171,5° (Bad 160°) nach vorherigem Erweichen; swl. in k. Lg. und A., wl. in sd. A., zwl. in Ä., mäßig l. in k. Eg., ll. in sd. Lg., sll. in h. Eg.; gibt mit Aluminiumamalgam in sd. A. *1,3-Xylylen-4,6-diamin* (Konstitutionsbeweis). — Die Oxydation von III. zu IV. erfolgt unter vorheriger Anhydrisierung zu *Ketodimethylphenylazodihydrobenzolphenylhydrazon,* $C_{20}H_{20}N_4$ = V., das durch Einw. von etwas HCl auf eine konz., vor Luft geschützte





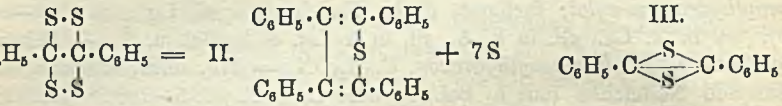
Acetonlsg. von III. darstellbar ist; orange Nadeln (aus Aceton, W., Chlf.-A. oder A.), F. 152,5—153,5° Bad 145°); kaum l. in W., swl. in k. A., wl. in h. A., mäßig l. in k. Bzl., zll. in k. Aceton, ll. in k. Chlf., sll. in h. Aceton, Bzl. u. Chlf.; läßt sich leicht zu IV. oxydieren, z. B. mit sd. Eg. bei Luftzutritt oder $FeCl_3$ in A. — Die Einw. von Phenylhydrazin auf 2,4-Dimethylchinol in W. oder A. gibt qualitativ dieselben Resultate wie die Rk. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2258—74. 8/6. [18/4.] Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

G. Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen. X. Mitteilung.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 835—43. — C. **1907**. II. 215.) ROTH-Cöthen.

R. Ciusa, *Über die Einwirkung des Lichtes auf die Oxime.* (Gaz. chim. ital. **37**. I. 463—71. — C. **1907**. I. 548.) ROTH-Cöthen.

Emil Fromm u. Ph. Schmoldt, *Über die Thiobenzoesäuren. Thiolbenzoesäure,* $C_6H_5CO \cdot SH$; aus dem Na-Salz und HCl; krystallinisch, F. 24°; das Na-Salz gibt bei der trockenen Dest. *Tetraphenylthiophen* (*Thionessal*) vom F. 184°. Thiolbenzoesäure gibt beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ H_2S und Benzoesäure. — *Benzoylsulfid,* $(C_6H_5CO)_2S$; Darst. aus Na_2S und 2 Mol. Benzoylchlorid. Prismatische Krystalle (aus Ä.) F. 48°. — *Benzoyldisulfid,* $C_6H_5CO \cdot S \cdot S \cdot COC_6H_5$; wird am leichtesten und reinsten erhalten durch Oxydation der Lsgg. von thiolbenzoesaurem Salz mit Ferricyankalium. Als Disulfid mit benachbarten Doppelbindungen $R \cdot C(:X) \cdot S \cdot S \cdot C(:Y) \cdot R$ liefert es nach den von FROMM (LIEBIGs Ann. **348**. 146; C. **1906**. II. 792) aufgestellten Regeln mit Alkali S, Thiolbenzoesäure u. Benzoesäure. — Thiolbenzoesäure,

Benzoylsulfid und Benzoyldisulfid liefern bei der trockenen Dest. die gleichen Zersetzungsprodd., nämlich H_2S, S, Benzoesäure und *Tolantetrasulfid*, $C_{14}H_{10}S_4$, welches am besten aus Benzoyldisulfid gewonnen wird. Krystalle (aus A.), F. 164°, wl. in A., ist gegen NH_3 und Anilin beständig; gibt mit alkoh. KOH S und quantitativ Tetraphenylthiophen (Thionessal, erste Darstellungsform desselben bei niedriger Temperatur); gibt mit Reduktionsmitteln H_2S und Tetraphenylthiophen, bei der Dest. mit Kupferpulver ebenfalls Tetraphenylthiophen. Die dem Tolantetrasulfid von den Vff. zuerteilte Konstitutionsformel (I.) erklärt die Übergänge in Tetraphenylthiophen (II.) leicht.



Dithiobenzoesäure, $C_6H_5CS_2H$; charakteristisch ist das Pb-Salz; rote Krystalle (aus Bzl.). — *Thiobenzoyldisulfid*, $C_{14}H_{10}S_4 = C_6H_5 \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot C_6H_5$; gibt beim Kochen mit alkoh. KOH entsprechend den für Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen aufgestellten Regeln H_2S, Dithiobenzoesäure und Benzoesäure; wahrscheinlich verläuft die Spaltung zuerst nach der Gleichung:

$$C_6H_5CS \cdot S \cdot S \cdot CSC_6H_5 + 2KOH = C_6H_5CS_2K + C_6H_5CS \cdot OK + S + H_2O.$$

Thiobenzoesaures Salz scheint aber unbeständig zu sein und mit W. zu zerfallen in H_2S und Benzoat. Thiobenzoyldisulfid gibt beim Erhitzen mit Anilin u. A. H_2S, S u. Thiobenzanilid. — *Tolandisulfid*, $C_{14}H_{10}S_2$ (III.); B. bei der trockenen Dest. von Bleidithiobenzoat. Nadeln (aus A.), F. 174—175°; verhält sich wesentlich wie Tolantetrasulfid; gibt mit kochendem Alkali, mit H im status nascendi und bei der Dest. mit Kupferpulver Tetraphenylthiophen (Thionessal); mit $KMnO_4$ entsteht eine Verb. vom F. 158°.

Nach KLINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 862) soll aus *Benzalchlorid* und *viel KSH* primär Thiobenzaldehyd entstehen, der mit KSH dann unter B. von Benzylmercaptan und Dithiobenzoesäure reagieren soll. Verss. der Vff. mit Benzalchlorid u. Na_2S in sd. alkoh. Lsg. führten zu p-Trithiobenzaldehyd und einem in Bzl. l., hochpolymeren Thiobenzaldehyd, der durch wenig Jod quantitativ in β-Trithiobenzaldehyd übergeführt werden konnte. Aus Benzalchlorid u. NaSH entstand 70% Benzyldisulfid, aber keine Dithiobenzoesäure; letztere dürfte aus einem benzotrichloridhaltigen Benzalchlorid entstanden sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2861 bis 2870. 22/6. [3/6.] Freiburg i/Br. Chem. Univ.-Lab. Abteil. d. philos. Fakultät.)

BLOCH.

Tiffeneau und Daufresne, *Anetholglykol; seine Umwandlung in Anisylaceton.* BALBIANO u. PAOLINI (Gaz. chim. ital. **36**. I. 291; C. **1906**. I. 122) haben bei der Umwandlung der Glykole R·CHOH·CHOH·Ar mittels $ZnCl_2$ Hydrozimtaldehyde anstatt Arylacetone erhalten. Infolgedessen haben Vff. die von TIFFENEAU (Ann. Chim. et Phys. [8] **10**. 345; C. **1907**. I. 1577) studierte Umwandlung:

$$Ar \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot R \longrightarrow Ar \cdot CH : COH \cdot R \longrightarrow Ar \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$$

zu verallgemeinern gesucht und zu diesem Zweck das Anetholglykol näher untersucht. — *Anetholdibromid* geht beim Erhitzen mit Blei- oder Silberacetat in essigsaurer Lsg. bald in das *Diacetat des Anetholglykols*, Kp_{12}. 187—189°, D^0. 1,127, bald in das *Acetobromhydrin*, Kp_{14}. 180—185°, D^0. 1,460, über, ohne daß es bis jetzt möglich war, die Bedingungen für die eine oder andere Rk. festzulegen. Das Acetobromhydrin verliert bei der Dest. einen Teil der Essigsäure und verwandelt sich in das *ungesättigte Bromderivat*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot CH_3$, Kp_{15}. 153—154°, D^0. 1,325.

Wird die essigsaure Lsg. des Anetholdibromids mit Zinkacetat erhitzt, so tritt eine unerwartete Umlagerung in *p-Methoxyhydratropaaldehyd* ein.

Das durch Verseifen des Diacetats erhaltene *Anetholglykol*, F. 116°, geht bei der Dest. im Vakuum unter Verlust von W. anscheinend in das korrespondierende *Diäthylenoxyd*, F. 98°, Kp_{14}. 240—250°, über und liefert bei der Einw. von 20%ig. H_2SO_4 *Anisylaceton*. Während AgOH das Anisylaceton zu Anissäure oxydiert, liefert der p-Methoxyhydrozimtaldehyd unter den gleichen Bedingungen p-Methoxyhydrozimtsäure. — Das Einwirkungsprod. von alkoh. Kalilauge auf Anetholdibromid dürfte kein Anetholoxyd sein, da dieses sich nach HÖRING in Anisylaceton, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, umlagert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1354—56. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu u. I. Lazennec, *Einwirkung von Hydroxylamin auf die Acetylennitrile, -amide und -ester und auf die korrespondierenden β-Ketosäureverbindungen.* Läßt man eine methylalkoh. Lsg. von *freiem Hydroxylamin* (aus dem Chlorhydrat u. Na-Methylat) auf *Phenylpropiolsäurenitril* einwirken, so erhält man eine Additionsverb., $C_9H_6ON_2$, F. 111°, F. des Chlorhydrats 154—155°, des Benzoylderivates 179 bis 180°. Diese Verb., das *3-Phenyl-5-isoxazolonimin*, ist identisch mit dem von OBREGIA (LIEBIGS Ann. **266**. 328; C. **92**. I. 162) aus Benzoylacetonitril u. Hydroxylaminchlorhydrat in Ggw. von NaOH und dem von BURNS (Journ. f. prakt. Ch. [2] **47**. 123; C. **93**. I. 567) aus Hydroxylaminchlorhydrat und dem korrespondierenden Imin erhaltenen Körper. Der von BURNS durch Kochen des Phenylisoxazolonimins mit konz. HCl gewonnene Körper $C_9H_7O_2N$, F. 151—152° (korr.) unter Zers., l. in Alkalien, F. des Ammoniumsalzes 168—169° unter Zers., ist das *3-Phenyl-5-isoxazolon*, $C_6H_5 \cdot \overline{C:CH \cdot CO \cdot O \cdot NH}$. Dieses Phenylisoxazolon wurde von CLAISEN u. ZEDEL u. von HANTZSCH aus Benzoylessigester, von OBREGIA aus Benzoylacetamid, von POSNER aus β-Hydroxylamino-β-phenylpropionsäure, von den Vff. aus freiem Hydroxylamin und Phenylpropiolsäureäthylester, β-Äthoxyzimtsäureäthylester, bezw. Phenylpropiolsäureamid dargestellt. Die B. dieses Körpers aus β-Äthoxyzimtsäureester beweist, daß die ihm von CLAISEN u. ZEDEL zuerteilte Konstitution unzutreffend ist.

Aus Amylpropiolsäurenitril u. Caproylacetonitril erhielten Vff. bei der Einw. von freiem Hydroxylamin das entsprechende *Amylisoxazolonimin*, $C_8H_{14}ON_2$, F. 41°, F. des Chlorhydrats 104—106°, des Acetylderivates 87—88°, welches beim Kochen mit konz. HCl in Hydroxylaminchlorhydrat, NH_4Cl, CO_2 u. Methylamylketon zers. wird. Das wahrscheinlich intermediär entstehende *Amylisoxazolon*, F. des Ammoniumsalzes, $C_8H_{12}O_2N \cdot NH_4$, 174—175° (korr.) unter Zers., des Benzoylderivates 72—73°, entsteht bei der Einw. von Hydroxylamin auf Amylpropiolsäureäthylester und Caproylessigester, bezw. auf Amylpropiolsäureamid und Caproylacetamid. — Hexylpropiolsäurenitril und Heptoylacetonitril lieferten bei der Einw. von Hydroxylamin *Hexylisoxazolonimin*, F. 32°, F. des Acetylderivates 82,5—83°.

Die Acetylennitrile u. nicht substituierten β-Ketonsäurenitrile liefern demnach bei der Einw. von Hydroxylamin die gleichen Isoxazolonimine, die Acetylenamide und -ester, sowie die korrespondierenden β-Ketonsäureamide u. -ester die gleichen Isoxazolone. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1281—83. [10/6.*].) DÜSTERBEHN.

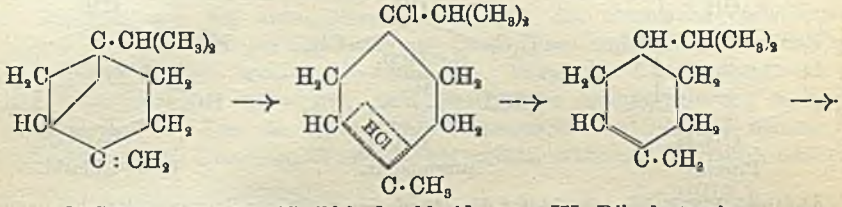
Luigi Mascarelli, *Das Cyclohexan als kryoskopisches Lösungsmittel.* I. Mitteilung. Das jetzt leicht zugängliche und im Handel erhältliche *Cyclohexan*, C_6H_{12}, E. 6,2°, Kp. 81—81,5°, verhält sich als kryoskopisches Lösungsmittel fast so wie *Bzl.* Die kryoskopische Konstante *K* von Cyclohexan wurde durch Bestst. mit *Naphthalin*, *Diphenyl*, *p-* und *m-Xylol*, *Dibenzyl* und *Cymol* im Mittel zu 203 ermittelt; Cyclohexan besitzt danach unter den organischen Körpern eine der höchsten Konstanten, die der des s.-Tribromphenols $K = 204$ (vgl. BRUNI und

PADOA, Gaz. chim. ital. **33**. I. 78; C. **1903**. I. 1110) nahe kommt. — Kryoskopische Beststs. mit Cyclohexan sind leicht auszuführen und ergaben für *Bzl.*, C_6H_6, die Zahlen 99—102 (Theorie 78), für *Phenol*, C_6H_6O. 240—316 (Theorie 94), für *Anilin*, C_6H_7N, 106—136 (Theorie 93), für *Pyridin*, C_5H_5N, Kp_{757}. 116°, 109—114 (Theorie 79), für *Cyclohexanol*, $C_6H_{12}O$, Kp. 161°, 775—1609 (Theorie 100), für *Cyclohexanon*, $C_6H_{10}O$, Kp. 155°, 461—527 (Theorie 98), für *Piperidin*, $C_5H_{11}N$, Kp. 106—107°, 716—695 (Theorie 85), für *Thiophen*, C_4H_4S, Kp. 85°, 106—113 (Theorie 84), für *Pyrrol*, C_4H_5N, Kp_{760}. 129—130°, 73—113 (Theorie 67) und für *Pyrrolidin*, C_4H_9N, Kp_{761}. 85—87°, 73—111 (Theorie 71).

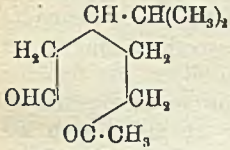
Alle diese Körper bilden auch, soweit sie untersucht sind, mit Bzl. feste Lsgg. Die beobachteten kryoskopischen Anomalien betrafen sämtlich Verbb., die eine gewisse Analogie in der chemischen Konstitution mit dem Cyclohexan zeigen. Bei Phenol und Cyclohexanol mit ihren auffallend großen Anomalien ist noch außerdem die Ggw. von Hydroxylgruppen die Ursache, die bekanntlich ganz allgemein, wenn in KW-stoffen gel., infolge Polymerisierungserscheinungen kryoskopische Anomalien bewirken. Jedenfalls geht aus den Unterss. hervor, daß die Hauptbedingung, daß die verschiedenen Substanzen Mischkrystalle bilden können, nicht in dem chemischen Charakter, sondern in der Molekularstruktur besteht, daß hinsichtlich der Fähigkeit zusammenzukrystallisieren ein Fünfring einem Sechsring entspricht, und daß im allgemeinen in einer geschlossenen Kette die Gruppen —CH_2— mit —CHOH—, —CO—, —NH— und —$CH_2 \cdot CH_2$— mit —CH : CH—, —N : CH—, —NH— und —S— ersetzt werden können, ohne daß darunter die Konfiguration des Moleküls leidet und die Fähigkeit von 2 Verbb., Mischkrystalle zu bilden. In einer offenen Kette macht sich der Einfluß einer Substitution meist mehr geltend. Die cyclischen und Kernverbb. vom Benzoltypus geben mit den entsprechenden völlig reduzierten, cyclischen Verbb. feste Lsgg., wenigstens wenn die ersteren in den letzteren gel. sind; im umgekehrten Falle scheint es nicht so zu sein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 924—29. 1/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.* I. *Dihydroterpinen = Carvomenthen;* II. *Untersuchung des Pileaöls;* III. *Anlagerung von Halogenwasserstoff etc. an bicyclische, einfach ungesättigte Systeme;* IV. *Derivate des Sabinens und Konstitution des Terpinens.* In Gemeinschaft mit **Leisath** hat Vf., anschließend an frühere Arbeiten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4414; **40**. 751; C. **1907**. I. 566. 964) über die Einw. von SS. auf Sabinen (I.), den Verlauf der Rk. bei Einw. von HCl auf das semicyclische Sabinen eingehender studiert, speziell um die Konstitution der entstehenden Verbb. aufzuklären, und um die von ihm aufgestellte Sabinenformel gegenüber Einwendungen KONDAKOWs zu stützen. — *Sabinenmonohydrochlorid*, $C_{10}H_{16} \cdot HCl$. Durch Einleiten von trockenem HCl in die Lösung von Sabinen in absol. Ä. unter Ausschluß aller Feuchtigkeit. Kp_9. 82 bis 86°; D^{20}. 0,970; $n_D = 1,482$; $\alpha_D = -0° 15'$. — *Dihydroterpinen*, $C_{10}H_{18}$ (III.), durch Einw. von Na auf Sabinenmonohydrochlorid in sd. A. Kp_9. 57—60°; D^{20}. 0,8184; $n_D = 1,4566$; $\alpha_D = +12° 30'$. Die Drehung wechselt, je nachdem man stärker oder schwächer drehendes Monochlorid verwendet. Der Körper ist, wie *Dihydrolimonen* und *Dihydrophellandren*, identisch mit *Carvomenthen*. Dies beweist der Verlauf der Oxydation mit $KMnO_4$, bezw. Ozon, wobei eine *Ketosäure* $C_{10}H_{18}O_3$, bezw. ein *Ketoaldehyd* $C_{10}H_{18}O_2$ (IV.) entsteht. Letzteren gewinnt man auch durch Ozonisieren von Dihydroterpinen in Bzl. Kp_9. 119—125°; D^{20}. 0,9439; $n_D = 1,449 62$. Bildet ein *Disemicarbazon*, $C_{12}H_{24}O_2N_6$, vom F. 183°. — Die *Methylketosäure* $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht aus dem Ketoaldehyd durch Behandeln mit verd. $KMnO_4$-Lsg. Kp_9. 174—180°; D^{20}. 1,019; $n_D = 1,456 62$. Das *Phenylhydrazon* schm. bei 102°. Die S. ist identisch mit der von v. BAEYER

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 32) aus dem Tetrahydrocarvon hergestellten. — Durch Behandlung mit Nitrosylchlorid liefert das Dihydroterpinen ein schön krystallisierendes *Dinitrosochlorid*, $(C_{10}H_{15}NOCl)_2$, vom F. 87°, welches mit Benzylamin ein *Nitrolamin*, $NOH : C_{10}H_{18} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, vom F. 107° bildet. — Zum Vergleich wurde das *Menthen*, $C_{10}H_{18}$, mit Ozon oxydiert, wobei der *Ketoaldehyd* $C_{10}H_{18}O_2 = CHO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_3H_7$, entsteht. Kp_9. 122—124°; D^{20}. 0,959; $n_D = 1{,}4453$; Drehung schwach links. Dieser liefert, mit $KMnO_4$ oxydiert, *Oxymenthylsäure*, $C_{10}H_{18}O_3$, deren *Semicarbazon* bei 162° schm. — Da im Sabinen zweifellos eine semicyclische, doppelte Bindung vorhanden ist, im Dihydroterpinen aber eine cyclische, doppelte Bindung, so ist die Anlagerung von HCl an Sabinen in trocknen Lösungsmitteln, sowie der weitere Abbau des Dihydroterpinens folgendermaßen zu formulieren:



I. Sabinen. II. Bishydrochlorid. III. Dihydroterpinen.



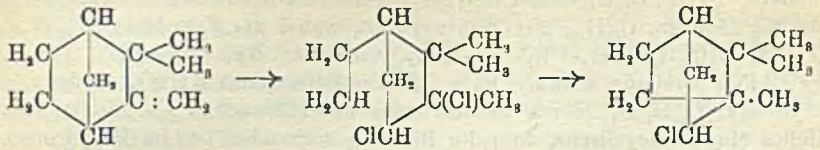
IV. Ketoaldehyd.

Wegen der analogen Verhältnisse beim Übergang des aktiven Linalools in das aktive Terpineol ist die B. des gleichfalls optisch-aktiven Monochlorids, $C_{10}H_{17}Cl$ aus dem aktiven Sabinen theoretisch sehr wichtig. Zur B. der in beiden Fällen erwarteten, optisch-inaktiven, intermediären Prodd. kommt es wahrscheinlich nicht, da sofort 1 Mol. HCl abgespalten wird. — Das Monohydrochlorid geht sehr leicht in das *Dihydrochlorid* (II.) vom F. 54° über, u. dieses, sowie auch das Monohydrochlorid, liefert durch Abspaltung der HCl *Terpinen*. Das beweist die cyclische Natur der einen doppelten Bindung im Terpinen und zeigt ferner, daß sie sich an der gleichen Stelle befinden muß, wie sie in obiger Formel für Dihydroterpinen (III.) nachgewiesen wurde; denn auch das Monohydrochlorid liefert bei der HCl-Abspaltung mit guter Ausbeute Terpinen.

II. Untersuchung des Pileaöls. Im Anschluß an die früheren Unterss. von SCHIMMEL & Co. (*Halbjahresbericht*, Oktober **1906**. 84; April **1907**. 113; C. **1906**. II. 1497; **1907**. I. 1414) hat sich Vf. mit der Zus. eines ihm von der erwähnten Firma überlassenen, aus einer noch unbenannten Spezies der Gattung Pilea gewonnenen Rohöls näher beschäftigt und festgestellt, daß dasselbe neben geringen Mengen *Pinen* hauptsächlich *rechtsdrehendes Sabinen* enthält, das bisher vom Vf. nur im Sadebaumöl aufgefunden wurde. — Die Hauptfraktion des Rohöls von der Zus. $C_{10}H_{16}$ sd. von 167—168°; D^{20}. 0,8402; $n_D = 1{,}469\,54$; $\alpha_D = +61°\,20'$. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert das Prod. ein *Glykol* $C_{10}H_{18}O_2$; Kp. 150—154°; D^{20}. 1,0332; $n_D = 1{,}485\,19$; Mol.-Refr. 46,97; hieraus geht das Vorliegen eines bicyclischen Terpens hervor. Das Glykol ist identisch mit dem aus Sabinen erhaltenen.

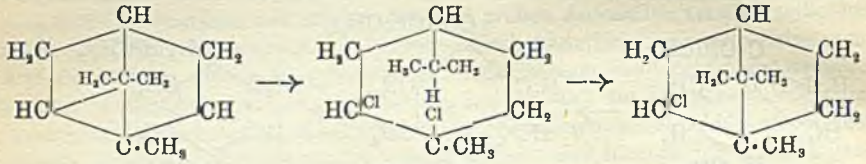
III. Anlagerung von Halogenwasserstoff etc. an bicyclische, einfach ungesättigte Systeme. Durch den inzwischen erbrachten Nachweis, daß beim Übergang des Sabinens in sein Monohydrochlorid Ringsprengung und Verschiebung der doppelten Bindung eintreten, werden nunmehr auch andere Rkk. in der Terpenchemie klarer. Während beim Sabinen sich 1 Mol. HCl an eine Brückenbindung, das zweite an die Doppelbindung anlagert, u. dann sekundär 1 HCl unter Schaffung einer doppelten Bindung abgespalten wird, findet z. B. in der *Camphen-*

reihe zwar ebenfalls eine Anlagerung von je 1 Mol. HCl an die doppelte Bindung und eine Brückenbindung unter Ringsprengung statt, aber bei der Abspaltung der HCl entsteht dann ein neues Ringsystem:



Camphen. intermediär. Isobornylchlorid.

Dasselbe gilt für den *Übergang vom Pinen zum Bornylchlorid:*



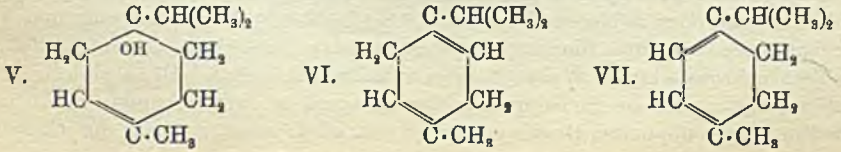
Pinen. intermediär. Bornylchlorid.

Ähnliche Erscheinungen bietet die *Oxydation* gewisser Terpene dar, bei welcher zwei OH-Gruppen an die doppelte Bindung gehen unter gleichzeitiger Anlagerung der Elemente des W. an eine Brückenbindung. Unter Abspaltung von W. entsteht dann ein neuer Ring oder eine Doppelbindung, bezw. die Wasserabspaltung findet zwischen zwei OH-Gruppen statt und führt zum Oxyd. — So liefert das Sabinen bei der Oxydation mit $KMnO_4$, neben der α-Oxysäure, unter Umständen eine *Oxydsäure* $C_{10}H_{16}O_3$ vom Kp_9. 140°. Das dritte O-Atom ist weder als OH-, noch als CO-Sauerstoff vorhanden. Der Vorgang ist folgender:

intermediär. Oxydsäure $C_{10}H_{16}O_3$.

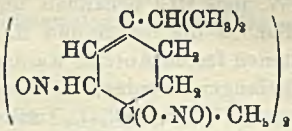
Den gleichen Reaktionsverlauf nimmt Vf., im Gegensatz zu MOYCHO und ZIENKOWSKY, für die B. der *Camphencamphersäure* aus dem semicyclischen *Camphen* an.

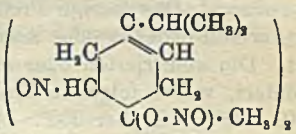
IV. Derivate des Sabinens und Konstitution des Terpinens. Durch Verseifung des aus Sabinen und Ameisensäure hergestellten Formiats entsteht ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$, der die größte Ähnlichkeit hat mit dem Origanol, welches Vf. als Hauptbestandteil im Majoranöl fand. Dem *Origanol* kommt demnach Formel V. zu, wie aus der Konstitution des Terpinenmonohydrochlorids, bezw. Dihydroterpinens hervorgeht. — Da, wie erwähnt, eine Doppelbindung des Terpinens endgültig festgelegt ist, so kommen alle dieser Tatsache widersprechenden Formeln in Wegfall, und es bleiben für die *Konstitution des Terpinens* nur die beiden Möglichkeiten, die in den Formeln VI. u. VII. ausgedrückt sind. Da durch die



V. VI. VII.

Unterss. von BRÜHL festgestellt ist, daß 1 Mol. mit einem konjugierten System von zwei doppelten Bindungen im allgemeinen eine Exaltation in der Molekularrefraktion von mindestens 1,0 aufweist, so hat Vf. die Molekularrefraktionen von zwei möglichst reinen *Terpinenen* bestimmt. Die beiden Proben zeigten folgende Daten: Kp. 176—179°; D^{20}. 0,845; n_D = 1,480, bezw. Kp. 179—181°; D^{20}. 0,846; n_D = 1,4789. Hieraus berechnet sich eine mittlere Mol.-Refr. von 45,6, während ein Terpen mit 2 Doppelbindungen 45,24 verlangt. Da diese Exaltation von 0,36 bei weitem nicht der für ein Terpen mit zwei benachbarten Doppelbindungen erwarteten entspricht, so ist unbedingt der Formel II. der Vorzug zu geben. Hierzu kommt, daß HARRIES und ANTONI (LIEBIGS Ann. **328**. 104. 119 ff.; C. **1903**. II. 244) ein Terpen der Formel III. dargestellt haben, welches die erforderliche Exaltation zeigt. Auch liefert dieses Terpen, im Gegensatz zum Terpinen, kein Nitrit mehr. In gutem Einklang mit der neuen Formel steht auch das chemische Verhalten des Terpinens. Während bei der Oxydation mit Ozon *Cymol* entsteht, tritt durch Einw. von Na u. Amylalkohol keine Hydrierung ein. Läge eine Konstitution nach der zweiten Formel vor, so müßte, wie beim Phellandren eine Hydrierung zu $C_{10}H_{18}$ vor sich gehen. — Von den beiden für *Terpinennitrit* in Betracht kommenden Formeln VIII. u. IX. bevorzugt WALLACH die erstere, während Vf. glaubt, daß auch

VIII. 

IX. 

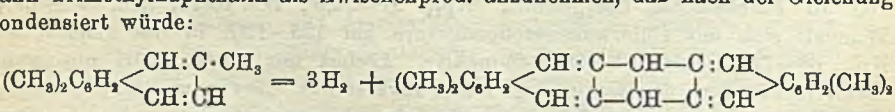
Formel IX. sehr wohl denkbar ist; allerdings ist dann bei der zur B. von Carvenon und Tetrahydrocarvylamin führenden Reduktion eine Umlagerung anzunehmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2959—68. 22/6. [12/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
STELZNER.

J. Kondakow und J. Schindelmeiser, *Über Bornyl- und Fenchylderivate.* Die Arbeit untersucht die komplizierten Umlagerungen, welche bei der Behandlung der sekundären, hydroaromatischen Alkohole mit Halogenwasserstoffsäuren vor sich gehen. Das *Acetat des l-Borneols* (aus dem Öl von Abies sibirica) wurde 3 Stdn. bei 125° mit HCl-Essigsäure behandelt. Es entstand reines *Chlorwasserstoffpinen.* Krystalle aus A., F. 124°. Optisch-inaktiv. Diese Verb. ist also ein echtes Bornylchlorid. *Fenchylalkohol*, bei dem jetzt der F. 47° beobachtet wurde, und dessen wechselnde Daten für F. und $[\alpha]_D$ nach Ansicht der Vff. auf eine Beimengung von Fenchon zurückzuführen sind, wurde durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160° in *Fenchylacetat* übergeführt. Kp_{12}. 91—91,5°, D^{20}. 0,972, $[\alpha]_D$ = —63,4°. Wandelt sich mit Chlorwasserstoffessigsäure bei 125—130° in das *Chlorid* um. Kp_{11}. 68—74°, D^{20}. 0,952. Optisch-inaktiv. Liefert mit alkoh. KOH nur wenig inaktives Fenchen; die Hauptmenge bleibt unverändert. Das so erhaltene beständige Chlorid hat den Kp_{12}. 76—78° und ist inaktiv. Es reagiert nicht mit Silbernitrat. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 529—38. 14/6. [April.] Dorpat.) POSNER.

J. Kondakow, *Isofenchylalkohol und seine Derivate.* Der *Isofenchylalkohol* stellt ein Gemenge eines festen und eines fl. Alkohols dar, deren Natur noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt ist. Die Ester der Ameisen-, Essig- und Baldriansäure, die aus einem Fenchen vom Kp. 152—159° erhalten wurden, gaben bei der Zerlegung einen festen Alkohol vom F. 61,5° und $[\alpha]_D$ = +45° 40′. Zur Darst. größerer Mengen wurde das Acetat benutzt. Sowohl ein linksdrehendes, wie ein inaktives Acetat ergaben einen Isofenchylalkohol von etwa der gleichen Linksdrehung $[\alpha]_D^{17}$ = —6,07 bis —6,31°. Behandelt man einen inaktiven Isofenchyl-

alkohol mit PCl_5, so erhält man ein linksdrehendes *Chlorid*, das mit alkoh. KOH hauptsächlich den Alkohol regeneriert und nur wenig Fenchen liefert. Mit alkoh. $AgNO_3$ spaltet es nahezu alles Cl ab; mit W. liefert es unter Abspaltung des ganzen Cl festen Isofenchylalkohol vom F. 61,5—65°. Das Chlorid ist demnach strukturidentisch mit *Chlorwasserstofffenchen.* Zum Schluß wendet sich Vf. gegen einige neuere Ausführungen von SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 439; C. **1907**. I. 724). (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 539—48. 14/6. [April.] Dorpat.) POSNER.

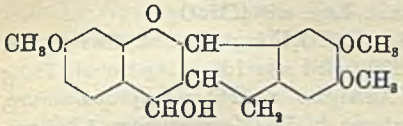
Annie Homer, *Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 66.) DEWAR u. JONES (Journ. Chem. Soc. London **85**. 212; C. **1904**. I. 939) erhielten aus Nickelcarbonyl und Naphthalin in Ggw. von $AlCl_3$ einen KW-stoff, den sie für identisch mit dem von BISCHOFF durch Behandlung von Naphthalin mit CH_3Cl in Ggw. von $AlCl_3$ erhaltenen KW-stoff $C_{16}H_{12}$ hielten. Es ergibt sich nun bei der Nachprüfung dieser Verss., daß der in Frage stehende KW.-stoff ausschließlich durch die kondensierende Wrkg. des $AlCl_3$ auf Naphthalin entsteht und identisch ist mit FRIEDEL u. CRAFTS *β,β-Dinaphthyl* $C_{20}H_{14}$. Die Wrkg. des $AlBr_3$ ist die gleiche. — Eine Mischung äquimolekularer Mengen $AlCl_3$ und Naphthalin wird, vor Feuchtigkeit geschützt, 1—3 Stunden auf 100° erwärmt. Das teerige Prod. wird mit W. und HCl behandelt und dann entweder durch Filtrieren oder Ausziehen mit Bzl. in die festen und fl. Bestandteile zerlegt. Die abfiltrierten oder aus Bzl. erhaltenen festen Anteile werden bei 10 mm fraktioniert, wobei folgende Fraktionen aufgefangen werden. I. Kp_{10}. 215—225°; II. 250—300°; III. über 300°. Aus I. wird ein *KW-stoff* $C_{14}H_{16}$ isoliert, welcher mit HNO_3 zu einer *Naphthalincarbonsäure,* F. 204—208°, oxydiert wird und daher als ein Homologes des Naphthalins, *Tetramethylnaphthalin* oder *Diäthylnaphthalin,* anzusehen ist. II. Gelbe Krystalle aus Bzl., F. 181°; die Zus. $C_{20}H_{14}$ wird durch die Analyse des *Pikrates,* $C_{20}H_{14} \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, bewiesen. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht je nach der Menge des Oxydationsmittels β,β-Di-α-naphthochinon oder β-Naphthylnaphthochinon. — Die III. Fraktion ist ein rotes Harz mit grüner Fluorescenz, die besonders in den Lsgg., auch bei sehr starker Verdünnung, zu beobachten ist. Die Analyse der Substanz, der Nitroderivate und des Nitrooxydationsprod. sprechen für die Formel $C_{26}H_{22}$. Diese könnte als ein Homologes des Dinaphthanthracens, $C_{22}H_{14}$ (RUSSIG, Journ. f. prakt. Ch. [2] **62**. 30; C. **1900**. II. 677) gedeutet werden, dessen anthracenoide Bindung die intensive Fluorescenz erklären würde; daß Seitenketten vorhanden sind, folgt aus der B. der Nitrocarbonsäure. Die B. der Verb. könnte so erklärt werden, daß $AlCl_3$ aus Naphthalin wie aus Benzol zunächst Homologe erzeugt; neben dem oben beschriebenen $C_{14}H_{16}$ wäre dann Trimethylnaphthalin als Zwischenprod. anzunehmen, daß nach der Gleichung kondensiert würde:



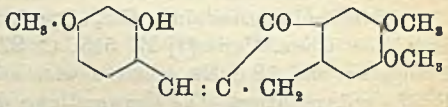
$C_{26}H_{22}$ gibt bei 6tägiger Einw. von 6 Tln. rauch. HNO_3 bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes *Nitroprod.* $C_{26}H_{16}(NO_2)_6$, das, aus Chlf. mit PAe. gefällt, bei 167° schm.; h. konz. HNO_3 erzeugt die *Carbonsäure*, $C_{24}H_{12}(NO_2)_5 \cdot CO_2H$. — Der Rückstand von der Dest. ist ein nichtflüchtiges, rötliches Pulver, das bei 190—200° dunkel wird und bei höherer Temperatur in einen Teer übergeht. Analyse und Mol.-Gew.-Best. erweisen den Körper als $C_{40}H_{26}$; er reagiert in CCl_4 mit Br unter B. von Br-Substitutionsprodd., deren Zus. die Formel $C_{40}H_{26}$ bestätigen: es werden $C_{40}H_{24}Br_2$, $C_{40}H_{23}Br_3$, $C_{40}H_{22}Br_4$ und $C_{40}H_{21}Br_5$ analysiert. (Journ. Soc. Chem. London **91**. 1103—14. Juni. Cambridge. Chem. Lab. d. Univ.) FRANZ.

William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, *Brasilin und Hämatoxylin.* VII. Teil. *Synthese von Derivaten des Hydrindens, welche mit Brasilin und Hämatoxylin nahe verwandt sind.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1906**. II. 882.) (Vgl. auch Journ. Chem. Soc. London **81**. 1057; C. **1902**. II. 750.) Nachdem durch die Spaltung des Trimethylbrasilins in p-Methoxysalicylaldehyd u. 1-Oxy-5,6-dimethoxyhydrinden die Konstitution I. bewiesen war, werden nun Verss. zu Synthesen ähnlicher Körper beschrieben. Aus *Veratrumaldehyd* und *Piperonal* werden nach KIPPING (Journ. Chem. Soc. London **65**. 480; C. **94**. II. 92) die entsprechenden *1-Hydrindone* dargestellt, welche ebenfalls nach KIPPING mit

I.

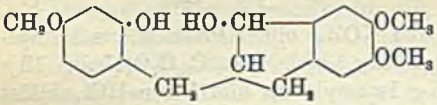


II.

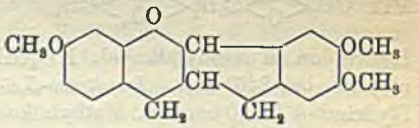


Salicylaldehyd oder *p-Methoxysalicylaldehyd* kondensiert werden; die Kondensationsprodd. gehen nach der Reduktion durch Abspaltung von H_2O in die gesuchten *Hydrindochromane* über; so geben *p-Methoxysalicylaldehyd* und *5,6-Dimethoxy-1-hydrindon* (aus Veratrumaldehyd) *2'-Oxy-4',5,6-trimethoxy-2-benzal-1-hydrindon* (II.), das mit Natriumamalgam zu *1,2'-Dioxy-4',5,6-trimethoxy 2-benzylhydrinden* (III.) redu-

III.



IV.



ziert wird, dessen Anhydrid *4',5,6-Trimethoxy-1,2-hydrindochroman* (IV.) vom Trimethylbrasilin nur durch einen Mindergehalt von O unterschieden ist.

Experimentelles. Zur Darst. größerer Mengen *Veratrumaldehyd* mischt man 250 g *Vanillin* in 750 ccm Methylalkohol mit 70 g NaOH in möglichst wenig W. und fügt 250 g Methylsulfat hinzu; nach Beendigung werden noch 200 g Methylsulfat hinzugegeben, wobei durch Zusatz von kleinen Mengen 50%ig. NaOH die Lsg. dauernd alkal. gehalten wird; durch Verdünnen mit 6—7 Vol. W. wird der Aldehyd abgeschieden. Durch Kondensation des Veratrumaldehyds (100 g) mit Essigester (200 g) in Ggw. von fein verteiltem Na (20 g) erhält man die *3,4-Dimethoxyzimtsäure* (PERKIN, SCHIESS, Journ. Chem. Soc. London **85**. 164; C. **1904**. I. 723), welche in schwach alkal. Lsg. mittels Na-Amalgam zu *3,4-Dimethoxphenylpropionsäure*, $(CH_3O)^{3,4}\cdot C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, reduziert wird. Diese S. geht durch Einw. von P_2O_5 oder durch Kondensation ihres Chlorids in Ggw. von Aluminiumchlorid in *5,6-Dimethoxy-1-hydrindon* über. Zur Ausführung der letzteren Rk. überschichtet man 20 g der S. mit 10 ccm PAe. und fügt 25 g PCl_5 hinzu; nach Beendigung der HCl-Entw. gießt man die Lsg. in 200 ccm PAe., trennt das $POCl_3$ ab, filtriert u. gibt zum Filtrat 25 g $AlCl_3$; man erwärmt ½ Stde. auf dem Wasserbad, kühlt ab, zers. mit A., gibt W. hinzu und extrahiert mit Ä. $C_{11}H_{12}O_3$ (V.) bildet farblose Prismen aus A., F. 115°, ll. in A., wl. in Ä., fast unl. in PAe.; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Besser gewinnt man die Verb., wenn man 40 g der

V. $(CH_3O)_2^{5,6}C_6H_2<\begin{smallmatrix}CO\\CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$ VI. $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CO\\CH_2\end{smallmatrix}>C:NOH$

S., in 300 ccm sd. Bzl. gel., allmählich unter Umschütteln mit 200 g P_2O_5 behandelt; man kocht dann 2—3 Stdn., zers. mit Eis und äthert aus. — *Isonitroso-5,6-dimethoxy-1-hydrindon*, $C_{11}H_{11}O_4N$ (VI.), aus 5 g des Hydrindons in 15 ccm Methyl-

alkohol, 7 g Isoamylnitrit u. 3 ccm HCl, bildet gelbe Nadeln aus A. oder Eg., bei 240° Zers., in verd. KOH mit gelber, in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe l.; aus letzterer wird es durch W. unverändert gefällt; gibt in A. mit $FeCl_3$ eine orange Färbung, die sich beim Erwärmen vertieft, beim Erkalten wieder abschwächt. 3 g Isonitrosoverb., in 200 ccm Ä. suspendiert, werden durch 10 g PCl_5 in *2-Carboxy-4,5-dimethoxyphenylessigsäure*, $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2^{4,5}(CO_2H)^2C_6H_2 \cdot CH_2CO_2H$, übergeführt, welche auch aus Trimethylbrasilin erhalten wurde. Die entsprechende *2-Carboxyphenylessigsäure* (Homophthalsäure) entsteht analog aus *Isonitroso-1-hydrindon* (KIPPING). — *m-Hemipinsäure*, $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O = (CH_3O)_2^{4,5}C_6H_2(CO_2H)_2^{1,2}$, entsteht aus 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon bei der Oxydation von 3 g mit 12 g HNO_3 in 36 ccm W. oder durch Oxydation der Isonitrosoverb. in alkal. Lsg. mit $KMnO_4$.

Methylendioxyzimtsäure, $CH_2 : O_2 : C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (vgl. BAUDE, REYCHLER, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 515; C. **97**. H. 270) wird aus 100 g Piperonal, 180 g Essigester und 18 g Na erhalten und mit Na-Amalgam zu *Piperonylpropionsäure*, F. 87—88°, reduziert. Die Umwandlung der letzteren in *5,6-Methylendioxy-1-hydrindon* erfolgt über das Chlorid mit $AlCl_3$, oder besser durch Einwirkung von P_2O_5. $C_{10}H_8O_3$ (VII.) bildet farblose Prismen aus Ä., F. 160°, ll. in A., Essigester, sd. Bzl., wl. in PAe.; löst sich in H_2SO_4 mit cherryroter Farbe; gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 einen sich beim Erkalten abscheidenden roten Körper, bei langem Kochen entsteht ein blauer Körper. *5,6-Methylendioxy-1-hydrindonoxim*, $C_{10}H_9O_3N$, aus dem

VII. $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO}_{CH_2}>CH_2$ VIII. $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO}_{CH_2}>C : CH \cdot C_6H_5$

Hydrindon in Methylalkohol, $NH_2OH \cdot HCl$ und KOH, bildet Prismen aus Methylalkohol, bei 246° Zers. *Isonitroso-5,6-methylendioxy-1-hydrindon*, $C_{10}H_7O_4N$, aus 10 g Hydrindon in 30 ccm sd. Methylalkohol, 15 g Isoamylnitrit und 5 ccm HCl, bildet gelbe Nadeln aus A., bei 230° Zers., und ist der Dimethoxyverb. sehr ähnlich. — 2 g 5,6-Methylendioxy-1-hydrindon u. 3 g Benzaldehyd kondensieren sich in Ggw. von wenig alkoh. KOH zu *5,6-Methylendioxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{17}H_{12}O_3$ (VIII.), gelbe Prismen aus A., F. 200°. Aus Isonitroso-5,6-methylendioxy-1-hydrindon erzeugt PCl_5 *2-Carboxy-4,5-methylendioxyphenylessigsäure*, $C_{10}H_8O_6 = CH_2 : O_2 : C_6H_2(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Nadeln aus W., F. 236° (Zers). Oxydation des Hydrindons (5 g) mit HNO_3 (20 g) und W. (60 ccm) führt zu *Hydrastsäure*, $C_9H_6O_6 = CH_2 : O_2 : C_6H_2(CO_2H)_2$.

Kocht man 10 g *1-Hydrindon*, 10 g *Salicylaldehyd* und 4 g KOH in 50 ccm Methylalkohol 20 Min. lang, so erfolgt die Kondensation zu *2'-Oxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{16}H_{12}O_2$, kanariengelbe Nadeln aus A., F. 206° (Zers.), gibt in A. mit $FeCl_3$ Gelbfärbung; löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, beim Erwärmen fluoresciert die Lsg. violett; zerfällt beim Erhitzen mit W. auf 150° in die Komponenten. Die *K-Verb.*, $K \cdot C_{16}H_{11}O_2$, bildet rote Krystalle mit grünem Schimmer aus alkoh. Lsg. beim Verdünnen mit W. — *2'-Acetoxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{18}H_{14}O_3$, fast farblose Nadeln aus A., F. 150°, entsteht beim Erwärmen der K-Verb. (5 g) mit Essigsäureanhydrid (20 ccm) in 5 Min.; liefert mit Br in CS_2 das *Dibromid*, $C_{18}H_{14}O_3Br_2$ (IX),

IX. $C_2H_3O \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CBr<^{CO}_{CH_2}>C_6H_4$

farblose Nadeln aus A., F. 159°, das bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure amorphe Prodd. gibt. — *2'-Benzoxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{23}H_{16}O_3$, aus dem Hydrindon u. Benzoylchlorid in Ggw. von NaOH, gelbliche Nadeln aus A., F. 149°. Bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat und KOH wird das *2'-Oxy-2-benzal-1-hydrindon* in Salicylaldehydoxim und 1-Hydrindonoxim gespalten. Aus seiner Lösung in H_2SO_4 fällt nach längerem Stehen eine *Sulfosäure*, deren K-Salz,

$C_{16}H_{11}O_2SO_3 \cdot K$. aus A. in Nadeln krystallisiert. Die Reduktion mit Na-Amalgam wird so ausgeführt, daß 5 g Hydrindon in 50 ccm Methylalkohol mit 2 g KOH gel. und mit 200 ccm W. verd. werden; dann behandelt man mit 200 g 3%ig. Na-Amalgam unter starkem Umrühren und gibt noch zweimal nach je 1 Stde. 100 g Amalgam hinzu, wobei zeitweilig mit HCl vorsichtig neutralisiert wird; schließlich wird sauer gemacht, ausgeäthert, eingedampft, nach dem Krystallisieren auf Ton gestrichen, wieder in Ä. gel., mit Tierkohle behandelt und eingeengt. Das entstandene *1,2'-Dioxy-2-benzylhydrinden*, $C_{16}H_{16}O_2$, bildet kleine Kugeln von Nadeln aus Ä., F. 143°, welche ll. in den meisten Mitteln sind. Läßt man auf 2 g davon 10 ccm Acetylchlorid 10 Min. lang einwirken, so bildet sich unter Austritt von H_2O *1,2-Hydrindochroman*, $C_{16}H_{14}O$, Prismen aus A., F. 61°; es scheint bei gewöhnlicher Temperatur zu sublimieren, ist unl. in sd. KOH, löst sich in H_2SO_4 farblos. — Kondensiert man 2 g *Salicylaldehyd* und 2 g *Hydrindon* in 35 ccm A. mit 30 ccm konz. HCl, die mit 30 ccm W. verd. sind, indem man die Mischung drei Wochen stehen läßt, so bildet sich *Verb.* $C_{25}H_{18}O_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 206°, die aus 1 Mol. Salicylaldehyd und 2 Mol. Hydrindon unter Austritt von $2H_2O$ entstanden ist; ihre Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb mit intensiver blauer Fluorescenz.

2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzal-1-hydrindon, $C_{17}H_{14}O_3$, aus 5 g *p-Methoxysalicylaldehyd* und 5 g *1-Hydrindon* bei einstdg. Erwärmen mit 5 g KOH in Methylalkohol, bildet gelbe Nadeln aus A., F. 220° (Zers.); sein *Acetylderivat*, $C_{19}H_{16}O_4$, durch Einw. von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhalten, bildet gelbe Nadeln aus A., F. 155°. Durch Reduktion mit Na-Amalgam erhält man *1,2'-Dioxy-4'-methoxy-2-benzylhydrinden*, $C_{17}H_{18}O_3$, Nadeln aus Ä., F. 152—154°, aus dem beim Kochen mit Eg. während 10 Min. H_2O abgespalten wird unter B. von *1,2-Hydrindo-4'-methoxychroman*, $C_{17}H_{16}O_2$, dicker Sirup, der bei 0° fest wird und unl. in sd. verd. KOH ist. — *2',4'-Dioxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{16}H_{12}O_3$, entsteht in Ggw. von Alkali nur in geringer Menge; man gewinnt es, wenn man 5 g *p-Oxysalicylaldehyd* (β-Resorcylaldehyd) und 5 g *1-Hydrindon* in 25 ccm Eg. löst u. unter Eiskühlung eine gesättigte Lsg. von HCl in Eg. allmählich hinzufügt und 2 Stdn. lang einen langsamen Strom von HCl einleitet; es bildet orangebraune Platten aus Methylalkohol, die sich bei 180° dunkel färben und bei 210° zers., löst sich in KOH purpurrot, in H_2SO_4 gelb, beim Erwärmen mit grüner Fluorescenz. Bei der eben beschriebenen Bildung scheidet sich das Kondensationsprodukt als roter Nd. des durch W. zers. *Chlorhydrats*, $C_{16}H_{12}O_3 \cdot HCl$, ab, welches gewöhnlich amorph ist, einmal aber in dunkelroten Krystallen erhalten wurde. [Die B. solcher Chlorhydrate wird durch anwesende Methoxyle sehr begünstigt; ihre Konstitution könnte durch die B. eines Oxoniumsalzes in der CO-Gruppe erklärt werden; möglicherweise ist aber die rote Farbe der Chlorhydrate auf eine tiefere Veränderung bei der Anlagerung von HCl zurückzuführen] — *2',4'-Dimethoxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{18}H_{16}O_3$, wird entweder durch Methylierung der eben beschriebenen Dioxyverb. mittels Methylsulfat in Ggw. von Alkali, oder durch Kondensation von *2,4-Dimethoxybenzaldehyd* mit 1-Hydrindon in Ggw. von KOH erhalten; gelbe Prismen aus A., F. 127°.

6-Methoxy-2-benzal-1-hydrindon, $C_{17}H_{14}O_2$, aus Benzaldehyd und *6-Methoxy-1-hydrindon* (aus *p-Methoxy-β-phenylpropionsäure* mittels P_2O_5) in A. in Ggw. von KOH, gelbe Nadeln aus A., F. 134°. — *2'-Oxy-5,6-dimethoxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{18}H_{16}O_4$, aus 5 g Salicylaldehyd u. 5 g 5,6-Dimethoxyhydrindon in A. bei 1/4-stünd. Erwärmen mit konz. KOH (5 g), gelbe Nadeln aus A., bei 211° beginnende Zers., F. 225° (unter lebhafter Zers.); l. in Alkali, ebenso mit gelber Farbe in konz. H_2SO_4. Seine *K-Verb.* $C_{18}H_{15}O_4K$, scheidet sich aus A. auf Zusatz von W. in ziegelroten Krystallen ab. Das *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{16}O_4 \cdot HCl$, scheidet sich beim Sättigen der alkoh. Lsg. mit HCl in roten Nadeln ab, die im Vakuum über KOH HCl verlieren;

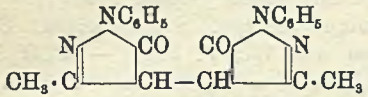
W. bewirkt langsame Spaltung. Das *Acetylderivat*, $C_{20}H_{18}O_5$, bildet schwach gelbliche Nadeln aus Alkohol, F. 180°. — *1,2'-Dioxy-5,6-dimethoxy-2-benzylhydrinden*, $C_{18}H_{20}O_4$, aus 2'-Oxy-5,6-dimethoxy-2-benzal-1-hydrindon durch Reduktion mit Na-Amalgam, Nadeln aus PAe. und Ä., F. unscharf bei 130°, ll. in Ä., A., Chlf., wl. in PAe.; l. in Alkalien. Bei ½-stünd. Kochen mit Eg. erfolgt unter Austritt von H_2O B. von *5,6-Dimethoxy-1,2-hydrindochroman*, $C_{18}H_{18}O_3$, Flocken kleiner Nadeln aus Chlf. + PAe., sintert bei 110°, F. ca. 120°, ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in PAe.; unl. in KOH. — *2'-Oxy 5,6-methylendioxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{17}H_{12}O_4$, aus 6 g Salicylaldehyd und 9 g 5,6-Methylendioxyhydrindon in A. beim ½-stünd. Kochen mit konz. wss. KOH (4 g), gelbe Nadeln aus viel A., bei ca. 250° Zers. Das *Acetylderivat*, $C_{19}H_{14}O_5$, entsteht bei ½-stünd. Digerieren mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Natriumacetat und bildet gelbe Nadeln aus A., F. 199°. — *2',4'-Dioxy-5,6-dimethoxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{18}H_{16}O_5 + 2H_2O$, aus β-Resorcylaldehyd und 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon durch Kondensation mit HCl (vgl. oben) in Eg.; das sich abscheidende Gemisch der Chlorhydrate des Ketons u. einer Pyranolbase wird mit Natriumacetat behandelt und zum Lösen der Pyranolbase mit Eg. gewaschen; das Hydrindon krystallisiert in Schuppen aus sehr viel A., bei ca. 240° Zers.; das W. wird erst bei ca. 150° ausgetrieben, wobei bereits langsame Zers. der Substanz erfolgt. Die *Diacetylverb.*, $C_{22}H_{20}O_7$, entsteht in bekannter Weise u. bildet farblose Nadeln aus A., F. 193°. — *2'-Oxy-4',5,6 trimethoxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{19}H_{18}O_5$, aus 5 g p-Methoxysalicylaldehyd und 5 g 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon in Methylalkohol bei ½-stünd. Kochen mit 4 g KOH in Methylalkohol, gelbliche Prismen aus Isoamylalkohol, bei 240° Zers. *K-Verb.*, $C_{19}H_{17}O_5K$, orangegelbe Nadeln aus verd. A. *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{18}O_5 \cdot HCl$, aus der Lsg. des Hydrindons in Eg. beim Sättigen mit HCl, karmesinrote Nadeln, welche durch W. nur langsam zers. werden. *Acetylverb.*, $C_{21}H_{20}O_6$, gelbliche Prismen aus A., F. 175°; ihre Lsg. in Chlf. absorbiert Br unter B. eines eigentümlichen roten *Dibromids*, $C_{21}H_{20}O_6Br_2$, welches beim Kochen mit Methylalkohol in eine *Brommethoxyverb.*, $C_{22}H_{23}O_7Br$, gelbe Nadeln, bei ca. 270° Zers., übergeht (vgl. A. WERNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 35; C. **1906**. I. 673). — *1,2'-Dioxy-4',5,6-trimethoxy-2-benzylhydrinden*, $C_{19}H_{22}O_5$, wird erhalten, wenn man die eben erwähnte K-Verb., in h. W. gel., auf dem Wasserbade mit einem großen Überschuß an Na-Amalgam reduziert u. durch häufigen Zusatz von Essigsäure die Lsg. immer nur schwach alkal. hält; nach dem Fällen mit Essigsäure wird es durch Fällen mit PAe. aus Bzl. gereinigt; frisch bereitet, löst es sich leicht in KOH, geht aber leicht in *4',5,6-Trimethoxy-1,2-hydrindochroman* über. Zur vollständigen Umwandlung erwärmt man es ½ Stde. mit Eg. $C_{19}H_{20}O_4$ wird durch Fällen seiner alkoh. Lsg. mit W. gereinigt, wobei es sich in Flocken abscheidet, welche aus kleinen Nadeln zu bestehen scheinen. Bei dieser Rk. wurde einmal ein Nebenprod., F. 115°, beobachtet. — *2',4',5,6-Tetramethoxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{20}H_{20}O_5$, entsteht entweder durch Methylierung der entsprechenden 2',4'-Dioxyverb. mit Methylsulfat oder durch Kondensation von Dimethyl-β-resorcylaldehyd mit 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon in Ggw. von KOH; gelbe Prismen aus A., F. 189°. — *2',4',5,6-Tetramethoxy-2-benzyl-1-hydrindon*, $C_{20}H_{22}O_5$, aus der letzten Verb. durch Reduktion mit Na-Amalgam, wird durch Fällen aus Bzl. mit PAe. gereinigt, löst sich in konz. H_2SO_4 mit Purpurfarbe auf, welche mit W. blau wird, und liefert ein krystallisiertes Oxim. — Ferner wurden folgende Kondensationsprodd. des 5,6-Dimethoxy-1-hydrindons in Ggw. von KOH dargestellt: *5,6-Dimethoxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{18}H_{16}O_3$, F. 174°. — *5,6-Dimethoxy-2-anisal-1-hydrindon*, $C_{19}H_{18}O_4$, F. 188°; sein *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{18}O_4 \cdot HCl$, aus der Eg.-Lsg. des Hydrindons beim Sättigen mit HCl, orangerote Flocken von kleinen Nadeln. — *5,6-Dimethoxy-2-veratral-1-hydrindon*, $C_{20}H_{20}O_5$, F. 193°. — *5,6-Dimethoxy-2-piperonal-1-hydrindon*, $C_{19}H_{16}O_5$, F. 245°. Letztere Verb. entsteht so leicht, daß es

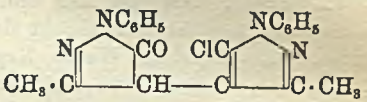
sich vielleicht empfiehlt, Piperonal anstatt Benzaldehyd als Reagens auf die Gruppe $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ zu verwenden. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1073—1103. Juni. Manchester. Victoria-Univ.) FRANZ.

L. **Marchlewski**, *Ein weiterer Beweis der chemischen Verwandtschaft des Chlorophylls und des Blutfarbstoffs.* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 57—59. — C. **1907**. I. 1044.) BLOCH.

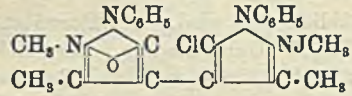
K. **Feist**, *Über Columbin.* Vf. betont gegenüber ULRICH u. FREY (LIEBIGS Ann. **351**. 363. 372; C. **1907**. I. 1423. 1424), daß die wirksamen Bestandteile der Columbowurzel schon seit längerer Zeit durch GADAMER und seine Schüler bearbeitet werden. Im Anschluß daran beschreibt er einige Verss. zur Molekulargewichtsbest. und Titration des Columbins, die noch kein eindeutiges Resultat ergaben. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **45**. 137. 2/3. 15/2. Breslau. Pharmazeut. Univ.-Inst.) BLOCH.

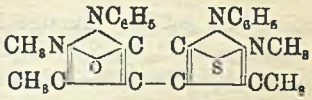
A. **Michaelis**, **Otto Rademacher** u. **Enoch Schmiedekampf**, *Über die Pyrine des Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons.* Es ist früher (LIEBIGS Ann. **339**. 117; C. **1905**. I. 1398) gezeigt worden, daß sich den Pyrazolonen eine Reihe von Verbb. anschließt, die als *Pyrine* bezeichnet werden. Von diesen Pyrinen erscheinen die des *Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons* (I.) von besonderem Interesse, da hier Verbb. möglich waren, deren beide Hälften die Reste zweier verschiedener Pyrine darstellten (gemischte Pyrine). Andererseits konnten beide Pyrazolonreste in dasselbe Pyrin übergeführt und so Bispyrine erhalten werden. Alle diese Verbb. ließen sich in der Tat darstellen.

I. 

II. 

1. Gemischte Pyrine. Das als Ausgangsmaterial benutzte *Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* wurde nach der Vorschrift von KNORR (LIEBIGS Ann. **238**. 167) gewonnen und durch Übergießen mit alkoh. HCl in das Chlorhydrat, $C_{20}H_{18}N_4O_2 \cdot 2HCl$, übergeführt. Weißes Pulver. Zers. sich bei hoher Temperatur, ohne zu schm. — *Bis-1 phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-5-chlorpyrazol* (II.). Aus 20 g Bisphenylmethylpyrazolon und 30 g $POCl_3$ am Rückflußkühler bei 140—150° (12 Stdn. oder länger). Nadeln aus viel A. oder aus Eg. + W.; F. 240°; wl. in Ä. und Chlf., l. in Natronlauge und konz. Salzsäure. — *Jodmethylat*, $C_{22}H_{22}ON_4ClJ + 4H_2O$ (III.), entsteht, wenn man die vorstehende Verb. mit Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt

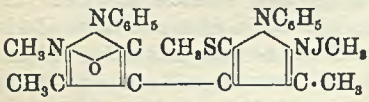
III. 

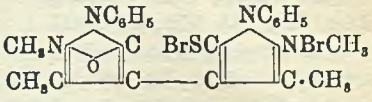
IV. 

(wobei das Chlor teilweise durch Jod ersetzt wird) oder besser mit der doppelten Menge Dimethylsulfat im Reagensglas erhitzt, in W. gießt und mit Jodkalium versetzt. Der Pyrazolonrest geht hierbei in einen Antipyrinrest über. Blättchen aus h. W.; F. 203°; zll. in k., sll. in h. W. und in A., unl. in Ä. Liefert in A. mit Alkali Bisantipyrin. *Chlormethylat* (analog III.). Aus dem Jodmethylat mit AgCl. Weiße Nadeln; F. 213°; sll. in W. und A., unl. in Ä. $(C_{21}H_{22}ON_4Cl_2)_2PtCl_4$. Entsteht mit ungenügenden Mengen Platinchlorid. Gelber Nd.; Prismen aus alkoh. HCl; F. 236°. — $C_{22}H_{22}ON_4Cl_2,HCl,PtCl_4$. Entsteht mit überschüssigem Platinchlorid. Gelbe, krystallinische M. Zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm.

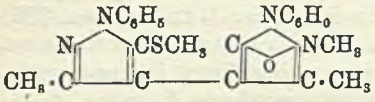
Antithiopyrin (IV.). Aus 5 g des Jodmethylats in h. W. mit 10 ccm Natrium-

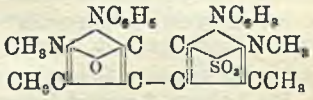
sulfhydratlsg. (15%ig. Natronlauge mit H_2S gesättigt) auf dem Wasserbad. Weiße Nadeln aus A. + Ä. oder Krystalle mit 2 Mol. W. beim freiwilligen Verdunsten der wss. Lsg.; F. 225°; l. in W., A., Chlf., sll. in SS., swl. in Ä. Gibt mit $FeCl_3$ rotbraune, mit SO_2 gelbe Färbung. — $C_{22}H_{22}N_4SO,2HCl$. Sehr zerfließliche Nadeln. — $C_{22}H_{22}N_4SO,H_2PtCl_6,4H_2O$. Hellroter Nd. unl. Zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — *Jodmethylat* (V.). Beim Erhitzen von Antithiopyrin in Methylalkohol mit CH_3J. Sternförmig angeordnete Nadeln bei Zusatz von Ä.; F. 192°. — *Dibromid* (VI.). Aus Antithiopyrin und Brom in Chlf. Dunkelrot, krystallinisch.

V. 

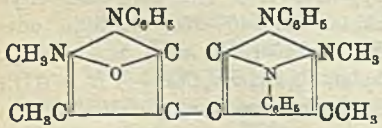
VI. 

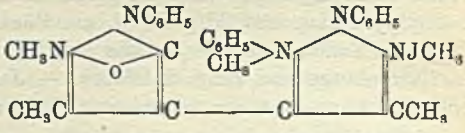
F. 189° unter Zers. — *Antipseudothiopyrin* (*1-Phenyl-3-methyl-4-antipyrino-5-thiomethylpyrazol* (VII.). Aus Antithiopyrinjodmethylat beim Destillieren im luftverd. Raum. Farblose Krystalle aus A.; F. 168°; unl. in W., l. in A. und Chlf., l. in konz. HCl; wird durch W. gefällt. — *Antithiopyrintrioxyd* (VIII.). Beim Erhitzen

VII. 

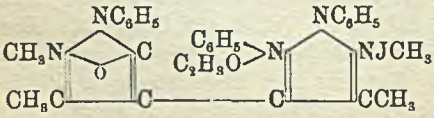
VIII. 

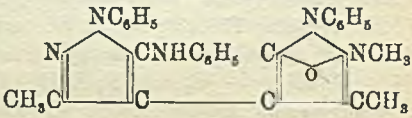
einer wss. Lsg. des Pyrazolon-5-chlorpyrazoljodmethylats mit neutralem Kaliumsulfit im Rohr bei 130°. Derbe Krystalle mit 4 Mol. H_2O. — *Antianilopyrin* (IX.). Beim Erhitzen des Jodmethylats mit ca. 2 Mol. Anilin auf 100—110°. Gelbe Krystalle aus A. + W.; F. 215°; ll. in A., Chlf., wl. in Bzl., unl. in Ä. und Lg., wl. in W. (1 : 300). Die wss. Lsg. und das frisch mit Alkali gefällte Prod. sind farblos und repräsentieren vielleicht das Ammoniumhydrdxyd. Stark basisch. Chlorhydrat, $C_{28}H_{29}N_5OCl_2$. Weiße Krystalldrusen aus W.; F. 106°. — $C_{28}H_{27}N_5O \cdot H_2PtCl_6,3H_2O$. Braunrote Prismen aus HCl-haltigem A., unl. in W. Zers. sich bei hoher Temperatur, ohne zu schm. — $C_{28}H_{27}N_5O,2HAuCl_4,4H_2O$. Gelbrote Krystalle aus HCl-haltigem A.; F. 117°. — $C_{28}H_{27}N_5O,HgCl_2$. Weiße Blättchen aus A.; F. 157°. — Pikrat, $C_{28}H_{27}N_5O,C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 228°; unl. in W. — *Jodmethylat* (X.). Entsteht beim Erhitzen in alkoh. Lsg. mit CH_3J.

IX. 

X. 

Wird mit Ä. gefällt. Harzige M., die allmählich fest wird. — Chloroplatinat des Chlormethylats, $C_{28}H_{27}N_5O,CH_3Cl,HCl,PtCl_4,2H_2O$. Gelbe Nadeln. Zers. sich in der Hitze, ohne zu schm. — *Jodbenzylat*, $C_{28}H_{27}N_5O,C_6H_5CH_2J$. Beim Erwärmen mit Benzylchlorid und Umsetzen des Chlorbenzylats in wss. Lsg. mit KJ. Farblose Krystalle aus A.; F. 126°; ll. in A. u. h. W. — *Jodacetylat* (XI.). Beim Erwärmen des Antianilopyrins mit Acetylchlorid u. Umsetzen der wss. Lsg. des öligen Chloracetylats mit KJ. Farblose Prismen aus W. oder A.; F. 116°.

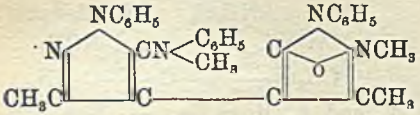
XI. 

XII. 

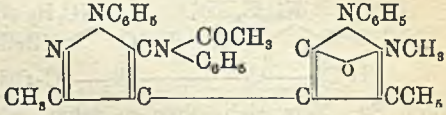
1-Phenyl-3-methyl-4-antipyrino-5-anilinopyrazol (XII.). Beim Erhitzen des Anti-

anilopyrins mit Salmiak oder dessen Chlorhydrats oder aus den Jodmethylaten des Bisphenylmethylpyrazolonchlor- oder -jodpyrazols mit 2 Mol. Anilin auf 180—200°. Weiße Blättchen aus A.; F. 240°; ll. in A., Chlf., unl. in W., Ä., Bzl. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ Gelbfärbung. — $(C_{27}H_{25}N_5O,HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Krystalle aus A. Zers. sich bei hoher Temperatur, ohne zu schm. Liefert mit Jodmethyl ein nicht krystallisierendes Salz, aus dem NaOH Antianilopyrin fällt. — *Antipseudoanilopyrin* (*1-Phenyl-3-methyl-4-antipyrino-5-methylanilinopyrazol* (XIII.). Beim Erhitzen des Antianilopyrinjodmethylats im Vakuum. Farblose Krystalle aus A.;

XIII.

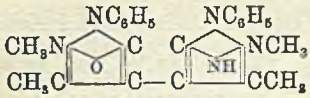


XIV.

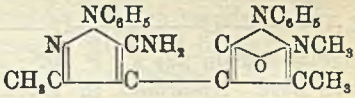


F. 101°; ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä., unl. in W., ll. in verd. SS. — $(C_{28}H_{27}N_5O \cdot HCl)_2PtCl_4,4H_2O$. Gelbrote Nadeln. Zers. sich, ohne zu schm. — *1-Phenyl-3-methyl-4-antipyrino-5-acetylanilinopyrazol* (XIV.). Aus dem Jodacetylat des Antianilopyrins durch Erhitzen. Weiße Blättchen aus A.; F. 238°; wl. in A., unl. in W. — *Antiiminopyrin* (XV.). Aus dem Jodmethylat des Bisphenylmethylpyrazolonchlor- oder -jodpyrazols beim Erhitzen mit konz. NH_3 im Rohr auf 130—140°. Blättchen aus A.; F. 259—260° unter Bräunung; ll. in W., A., Chlf. Starke Base. Absorbiert CO_2. — $C_{22}H_{23}N_5O,H_2PtCl_6,H_2O$. Gelbrote Prismen aus A. Zers. sich, ohne zu schm. — *1-Phenyl-3-methyl-4-antipyrino-5-aminopyrazol* (XVI.). Aus dem Jodmethylat

XV.



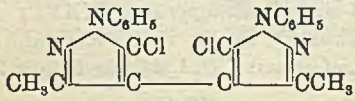
XVI.



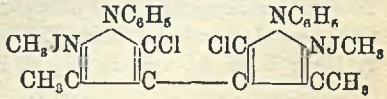
des Bisphenylmethylpyrazolon-5-jodpyrazols mit NH_3 im Rohr bei 250° (10 Stdn.). Weiße Nadeln aus Essigester; F. 220°; ll. in A., Chlf., wl. in W., ll. in verd. SS. *Acetylverb.* $C_{23}H_{18}N_5O_2$ entsteht mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln; F. 237°; wl. in Wasser.

2. Bispyrine. Als Ausgangsmaterial diente *Bis-1-phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (XVII.). 20 g Bisphenylmethyl-5-pyrazolon u. 30 g $POCl_3$ werden 12 Stdn. auf 170° erhitzt. Weiße Nadeln aus A.; F. 160°; ll. in Chlf., zwl. in A., unl. in NaOH, l. in konz. HCl; wird durch W. wieder gefällt. — *Jodmethylat* (XVIII.).

XVII.

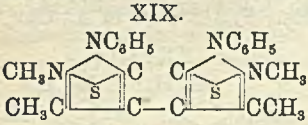


XVIII.

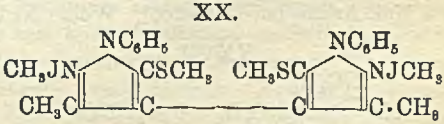


Wird analog dem Jodmethylat des Pyrazolon-5-chlorpyrazols dargestellt. Blättchen aus W.; F. 205°. Enthält 3 Mol. W., von denen eins sehr fest haftet. — *Chlormethylat* (*Bisantipyrinchlorid*) (analog XVIII.). Aus dem Jodmethylat in wss. Lsg. mit AgCl. Weiße Krystalle aus A. + Ä.; F. 225°; sll. in W. Enthält 1 Mol. W. — *Bisthiopyrin* (XIX.). Aus vorstehendem Jodmethylat analog dem Antithiopyrin.

XIX.



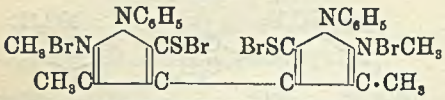
XX.



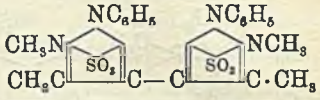
Weiße Krystalle; F. 237°; wl. in Wasser, zll. in h. A. und Chlf., ll. in verd. HCl.

$FeCl_3$ gibt gelbliche Färbung, SO_2 einen gelben Nd. — $C_{22}H_{22}N_4S_2,H_2PtCl_6 + 4H_2O$. Braunroter Nd. Zers. sich, ohne zu schm. — *Jodmethylat* (XX.). Aus dem Bisthiopyrin beim Erwärmen mit CH_3J in A. Weiße Prismen aus A. + Ä.; F. 234°. Krystalle mit $2H_2O$ aus W.; F. 154°. Analog wird das *Chlorbenzoylat*, $C_{36}H_{32}N_4S_2O_2Cl_2$. F. 134°. — *Tetrabromid* (XXI.). Aus Bisthiopyrin in Chlf. mit Brom. Rote, krystallinische M.; F. ca. 133°; ll. in Chlf. und Ä. *Tetrachlorid* erstarrt schwierig und zerfließt an der Luft. — *Bisthiopyrintrioxyd* (XXII.). Durch Einleiten von Chlor in die wss. oder essigsaure Lsg. von Bisthiopyrin. Derbe Krystalle aus

XXI.

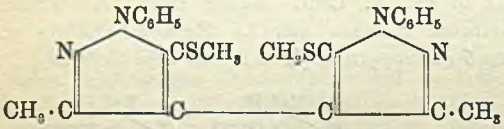


XXII.

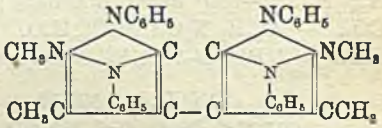


verd. Eg. Zers. sich, ohne zu schm., wl. in W. und A., ll. in Eg. — *Bispseudothiopyrin* (XXIII.). Aus dem Jodmethylat des Bisthiopyrins beim Erhitzen und Destillieren im Vakuum (200°). Farblose Krystalle aus verd. A.; F. 124°; l. in A., unl. in W., l. in konz. Salzsäure und Eg. Bei der Oxydation der essigsauren Lsg. mit $KMnO_4$ entsteht das *Sulfon* $C_{22}H_{22}N_4S_2O_4$. Weiße Blättchen; F. 149°. — *Bisanilopyrin* (XXIV.). Aus Bisantipyrinchlorid und 4 Mol. Anilin bei 110° (6 Stdn.)

XXIII.

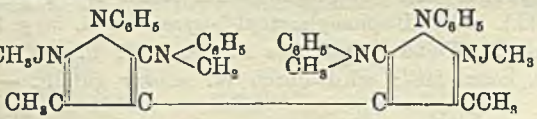


XXIV.



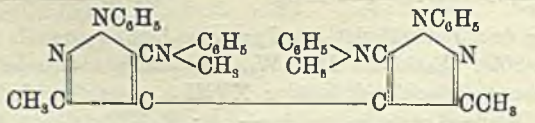
Hellgelbe Nadeln aus A.; F. 207°; ll. in A., Chlf., Bzl., wl. in W., unl. in Ä. u. Lg. Starke Base. Absorbiert in alkoh. Lsg. CO_2. — $C_{34}H_{32}N_6,H_2PtCl_6,4H_2O$. Gelbe Krystalle aus HCl-haltigem A. Zers. sich, ohne zu schm. — $C_{34}H_{32}N_6,2HAuCl_4$. Rote Nadeln aus HCl-haltigem A.; F. 218°. — $C_{34}H_{32}N_6,2HJ$. Krystalle aus W.; F. 328°. — $C_{34}H_{32}N_6,C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 214°. — *Jodmethylat* (XXV.). Aus Bisanilopyrin und CH_3J. Farblose Krystalle mit $2H_2O$ aus W.; F. 120° unter Schäumen.

XXV.



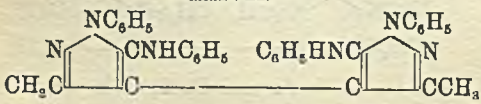
Pseudobisanilopyrin (*Bis-1-phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol*) (XXVI.) Aus vorstehendem Jodmethylat beim Erhitzen im Vakuum. Derbe, weiße Krystalle aus A.; F. 108°; ll. in A., unl. in W., ll. in SS. Liefert mit CH_3J wieder obiges Jod-

XXVI.

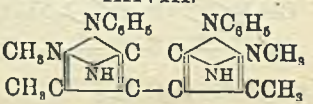


methylat. — *Bisphenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol* (XXVII.). Aus dem Chlor- oder Jodhydrat des Bisanilopyrins beim Erhitzen oder besser aus Bisanilopyrinchlorid mit 4 Mol. Anilin bei 180—200°. Weiße Nadeln aus Eg.; F. 315°; wl. in A., Chlf. etc.

XXVII.

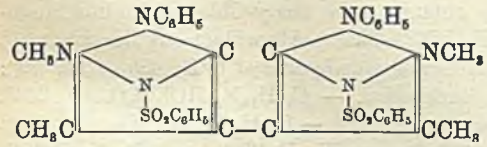


XXVIII.

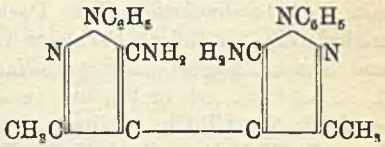


zll. in Eg. Liefert beim Erhitzen mit CH_3J Bisanilopyrinjodhydrat. — *Bisiminopyrin* (XXVIII.). Aus Bisantipyrinchlorid mit 25%ig. NH_3 bei 130—140° (6 Stdn.). Weiße Blättchen aus A.; F. 250° unter Zers.; ll. in W., A., Chlf., unl. in Äther. Starke Base. Absorbiert CO_2. Liefert ein öliges Jodmethylat. — $C_{22}H_{24}N_6, 2HJ$. Weiße Krystalle aus verd. A.; F. 280°. — $C_{22}H_{24}N_6, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Goldgelbe Blättchen; F. 204°. — *Benzolsulfonverb.* (XXIX.). Aus dem Bisiminopyrin mit NaOH und Benzolsulfochlorid. Krystalle aus A.; F. 198°. *Pseudoverb.* Harzig. —

XXIX.



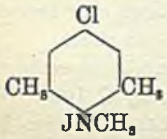
XXX.



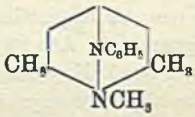
$C_{22}H_{24}N_6, H_2PtCl_6, H_2O$. Gelbrote Krystalle. — *Bisaminopyrazol* (XXX.). Aus Bisantipyrinchlorid u. NH_3-Fl. bei 250°. Konnte nicht rein erhalten werden. *Acetylverb.* Farblose Nadeln aus A. Sintert bei 250°; F. 272°. (LIEBIGS Ann. 354. 55 bis 90. 28/6. [5/2.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. Michaelis u. Otto Hillmann, *Über Methylanilinolutidine.* Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, ob aus dem Jodmethylat des γ-Chlorlutidins (I.) bei der Einw. von Anilin das dem Anilopyrin entsprechende *Anilomethyllutidin* (II.) entsteht. Es zeigt sich, daß bei der genannten Rk. das Jodhydrat einer Verb. entsteht, die ein Mol. H_2O fest gebunden enthält. Die Vff. halten für diese Verb. aber nicht die Formel II. + H_2O für richtig, sondern nehmen an, daß in ihr das *Anilinolutidinmethylammoniumhydroxyd* (III.) vorliegt. Mit CH_3J liefert diese Verb. unter Wasserabspaltung das *Jodmethylat* eines *Methylanilinolutidins* (IV.), das beim

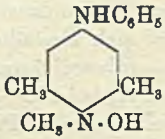
I.



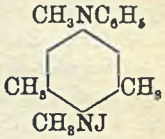
II.



III.

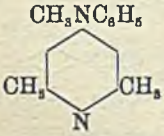


IV.

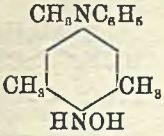


Erhitzen unter Abspaltung von Jodmethyl *Methylanilinolutidin* (V.) selbst gibt. Diese Base nimmt leicht ein Mol. H_2O auf u. liefert so ein Hydrat, das das *Methylanilinolutidinammoniumhydroxyd* (VI.) darstellt. Hierdurch wird die früher von MICHAELIS ausgesprochene Ansicht bestätigt, daß die alkal. Rk. der Iminopyrine in wss. Lsg. auf der B. von Ammoniumhydroxyden beruht.

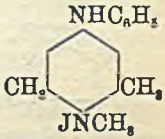
V.



VI.



VII.

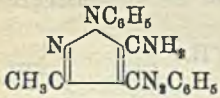


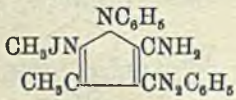
Jodmethylat des Anilinolutidins (VII.). Aus 5 g γ-Chlorlutidinjodmethylat mit 3,5 g Anilin bei 100° (3 Stdn.). Weiße Nadeln, F. 223°. Liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von CH_3J das schon bekannte *Phenylaminolutidin.* Löst man das Jodmethylat in w. W. und versetzt mit konz. Kalilauge, so fällt das *Methylammoniumhydroxyd des Anilinolutidins* (III.). Gelblichweiße Nadeln aus W., F. 115°; ll. in W., A., Chlf., wl. in Bzl., unl. in Ä. Stark basisch. Absorbiert begierig CO_2. — $C_{14}H_{16}N_2, HCl$. Farblose Nadeln aus A. + Ä., F. 240°. Sehr hygroskopisch. — $(C_{14}H_{16}N_2)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Prismen aus HCl-haltigem A., F. 218°. — $C_{14}H_{16}N_2$,

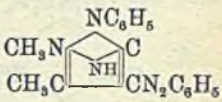
$HAuCl_4$. Rötliche Nadeln aus A., F. 159°. — $C_{14}H_{16}N_2,HgCl_2$. Weiße Tafeln aus W., F. 173°. — $C_{14}H_{16}N_2,HJ$. Aus dem Chlorhydrat mit KJ. Ist identisch mit dem vorher erwähnten Jodmethylat. — $C_{14}H_{16}N_2,HSCN$. Aus dem Chlorhydrat in A. mit Rhodankalium. Krystalle aus A., F. 172°. — $C_{14}H_{16}N_2,C_6H_2(NO_2)_3OH$. Grüngelbe Blättchen aus A., F. 178°. *Jodmethylat des Methylanilinolutidins* (IV.). Aus dem vorher beschriebenen Ammoniumhydroxyd und CH_3 in alkoh. Lsg. beim Erhitzen. Weiße Blättchen aus A. + Ä., F. 166°; ll. in A. und W. Das *Chlormethylat* bildet eine hygroskopische, weiße M. Es zerfällt bei der Dest. in CH_3Cl und *Methylanilinolutidin* (V.). Dasselbe entsteht auch aus γ-Chlorlutidin und Monomethylanilin im Rohr. Farbloses Öl, Kp. 263—265°. Absorbiert aus der Luft W. und erstarrt hierbei. *Methylanilinolutidinammoniumhydroxyd* (VI.) schm. bei 75°; ll. in A., Chlf., wl. in W., unl. in Ä. Stark alkal. — $C_{14}H_{16}N_2,HCl,H_2O$. F. 214°. — $(C_{14}H_{16}N_2)_2H_2PtCl_6$. Gelbrote, feine Nadeln, F. 208°. — $C_{14}H_{16}N_2,HAuCl_4$. Rötliche Krystalle, F. 118°. — $C_{14}H_{16}N_2,HgCl_2$. Plättchen aus W., F. 126°. — $C_{14}H_{16}N_2,HSCN$. Aus dem Chlorhydrat in A. mit Rhodankalium. Weiße Nadeln aus A. + Ä., F. 145°. — Pikrat, $C_{14}H_{16}N_2,C_6H_2(NO_2)_3OH$. Entsteht in alkoh. Lsg. (LIEBIGS Ann. **354**. 91—101. 28/6. [5/2.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. Michaelis u. Hans Klopstock, *Über 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-alkylaminopyrazole und über 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol.* Es ist früher gezeigt worden, daß das Chloratom im *1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazol* leicht durch H, J oder SH ersetzbar ist. Die Vff. finden jetzt, daß NH_3 auf das Chlorpyrazol fast gar nicht, etwas besser auf das Jodpyrazol einwirkt, daß dagegen primäre und sekundäre aliphatische Amine sowie Piperidin leicht reagieren. Das *Phenylmethylazobenzol-5-aminopyrazol* liefert ein Jodmethylat, das als das Jodhydrat des *4-Azobenzoliminopyrins* aufzufassen ist und letztere Verb. selbst rein darstellen läßt. Durch Reduktion erhält man aus dem Azobenzolaminopyrazol ein 4,5-Diamin, das mit HNO_2 ein Azin, mit Phenanthrenchinon ein Phenanthrazin, dagegen mit Essigsäureanhydrid keine den Imidazolen entsprechende Verb., sondern eine Diacetylverb. liefert. Es verhält sich also ähnlich wie die aliphatischen Diamine.

1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-aminopyrazol (I.). Aus Phenylmethyl-4-azobenzol-5-jodpyrazol mit alkoh. NH_3 bei 200—210° (12 Std.) Krystalle aus A., F. 140°. Wird besser aus Diazobenzolchlorid und Phenylmethylaminopyrazol (LIEBIGS Ann. **339**. 145; C. **1905**. I. 1398) erhalten. — $C_{16}H_{15}N_5,HCl$. Rote Nadeln aus 20%ig. Salzsäure, F. 170°. Verliert sehr leicht HCl. — $(C_{16}H_{15}N_5,HCl)_2PtCl_4$. Gelbroter, wl. Nd., zers. sich bei 199°. — *Jodmethylat* (II.). Aus voriger Verb. mit CH_3J im Rohr bei 100° (5—6 Stdn.). Schuppen aus viel W. oder aus Nitrobenzol + Ä., F. 225°, wl. in A. und W. — *Chlormethylat.* Aus dem Jodmethylat in W. mit AgCl beim Kochen. Hellgelbe Blättchen, F. 126°. — *4-Azobenzoliminopyrin* (III.). Aus vor-

I. 

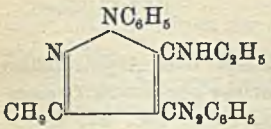
II. 

III. 

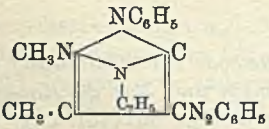
stehendem Chlormethylat in W. mit KOH. Gelbrote Blättchen aus Chlf., F. 161°. l. in A., Chlf., Bzl., wl. in Ä. u. W. Stark alkal., absorbiert CO_2, ll. in verd. SS. — Chlorhydrat. Identisch mit vorstehendem Chlormethylat. — $(C_{17}H_{17}N_5,HCl)_2PtCl_4$. Rote Nadeln aus alkoh. HCl, F. 225°. — $C_{17}H_{18}N_5Cl,HgCl$. Weißer Nd., F. 201°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-äthylaminopyrazol* (IV.). Aus Phenylmethylazobenzol-5-chlorpyrazol mit 33% Äthylaminlsg. im Rohr bei 130—140° (5—6 Stdn.). Gelbrote Kryställchen aus Lg., F. 51°, unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln u. verd. SS. — $C_{18}H_{19}N_5,HCl$. Rote Nadeln aus A., F. 99°, wird von W. zersetzt. — $(C_{18}H_{19}N_5HCl)_2PtCl_4$. Gelbrote Krystalle, F. 184°. — *Jodmethylat*, $C_{19}H_{19}N_5,CH_3J$.

Hellgelbe Schuppen, F. 218°. Liefert in analoger Weise, wie das Jodmethylat des Phenylmethylazobenzolaminopyrazols ein *2,5-Äthyliminopyrin* (V.), das jedoch nicht krystallisierte. — $(C_{10}H_{22}N_5Cl)_2PtCl_4$. Rotbrauner Nd., F. 212°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-diäthylaminopyrazol* (VI.). Entsteht analog der Äthylaminoverb. Gelb-

IV.



V.



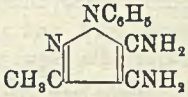
VI.

rote Krystalle aus Lg., F. 82°, sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln.

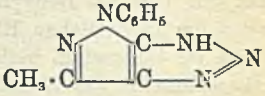
1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-piperidopyrazol (VII.). Aus 10 g des Chlorpyrazols, 10 g Piperidin u. etwas A. im Rohr bei 130—140°. Gelbrote Nadeln, F. 112°. — $C_{21}H_{23}N_5$, HCl. Rotes Pulver, F. 142°, wird von W. zers. — *Jodmethylat* entsteht bei 100—110° im Rohr. Gelbe Nadeln aus W., wl. in W. und A., ll. in Chlf. — *1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol* (VIII.). Die Lsg. des Phenylmethylazobenzolaminopyrazols in alkoh. HCl wird in der Kälte mit Zinnchlorür versetzt und nach Entfärbung $^1/_2$ Stde. erwärmt. Da die Isolierung des Diamins auf diesem Wege schwierig ist, wurde aus Phenylmethyl-5-aminopyrazol mit diazotierter Sulfanilsäure *Phenylmethyl-5-aminopyrazol-4-azobenzolsulfosäure* dargestellt (roter Nd., wl. in W., Eg. u. A., F. 255°) und mit Zinnchlorür reduziert. Auf diese Weise konnte reines Diamin erhalten werden. Am besten stellt man dasselbe aber durch Reduktion von Phenylmethyl-4-isonitroso-5-iminopyrazolon in konz. HCl mit Zinnchlorür dar. Das *1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol* bildet Nadeln aus Lg., F. 119°; sll. in den meisten Lösungsmitteln, wl. in Lg. u. PAe., ll. in W. Reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Kälte. — $C_{10}H_{12}N_4$, 2HCl. Weißer Nd. aus äth. Lsg., sll. in W., wl. in A. — *1-Phenyl-3-methyl-4,5-azimidopyrazol* (IX.). Aus dem Diamin in verd. Eg. mit

VII.

VIII.



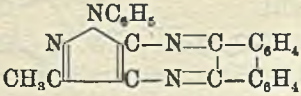
IX.



Natriumnitrit bei 0° bei darauffolgendem Erhitzen. Schuppen oder gelbe Nadeln aus Xylol, F. 190° unter Zers., ll. in A., Chlf., zwl. in Bzl., Lg., Ä., unl. in W.

1-Phenyl-3-methyl-4,5-phenanthrazinpyrazol (X.). Aus 0,38 g Pyrazoldiamin in A. mit einer Lsg. von 0,42 g Phenanthrenchinon in Eg. auf dem Wasserbad. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 265°, zwl. in A., Eg., Bzl., ll. in Chlf., unl. in Ä., l. in konz. Salzsäure mit roter Farbe. — *1-Phenyl-3-methyl-4,5-diacetylaminopyrazol*, $C_{14}H_{16}O_2N_4$. Aus Pyrazoldiamin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Weiße Masse aus Chlf., F. 233°, wl. in W., A., Bzl., unl. in Ä., l. in konz. HCl. — *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-piperidopyrazol* (XI.). Aus Phenylmethylazobenzol-5-piperidopyrazol in

X.



XI.

alkoh. HCl. Durch Reduktion mit Zinnchlorür. Farblose Krystalle aus Lg. oder W., F. 87°, ll. in A., Ä. und h. W., wl. in PAe. und Lg. Starke Base, reduziert FEHLINGsche Lsg. und Platinchloridlsg. in der Kälte. Die Salze krystallisieren schwer. — *1-Phenyl-3-methyl-4-acetylamino-5-piperidopyrazol*, $C_{17}H_{22}ON_4$. Aus dem Aminopiperidopyrazol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Weiße Nadeln aus A., F. 171°, ll. in A. und Chlf., unl. in Ä. und W., l. in verd. SS. — *Benzoylverb.*, $C_{22}H_{24}ON_4$. Beim Schütteln einer alkal. Lsg. des Aminopiperidopyrazols in verd.

A. mit Benzoylchlorid. Weiße Krystalle aus A., F. 208°. (LIEBIGS Ann. **354**. 102 bis 115. 28/6. [5/2.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

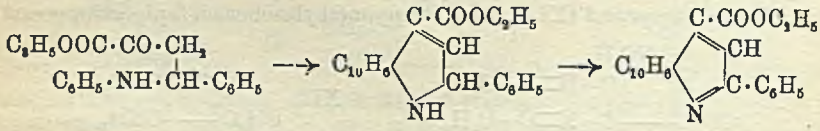
Bernardo Oddo, *Verbindungen der gemischten Organomagnesiumverbindungen mit Pyridin- und Chinolinbasen.* (Gaz. chim. ital. **37**. I. 514—20. — C. **1907**. I. 1543.) ROTH-Cöthen.

Bernardo Oddo, *Neue Methode zur Einführung von Alkyl- oder Arylradikalen in die Pyridin- und Chinolinbasen und über die Konstitution der gemischten Organomagnesiumverbindungen.* Vorläufige Mitteilung. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 568 bis 576. — C. **1907**. II. 73.) ROTH-Cöthen.

L. J. Simon und **Ch. Mauguin**, *Über den Mechanismus der Synthese der Chinolinderivate (Reaktion von Döbner).* Um sich über das Schicksal des bei der DÖBNERschen Rk. frei werdenden H:

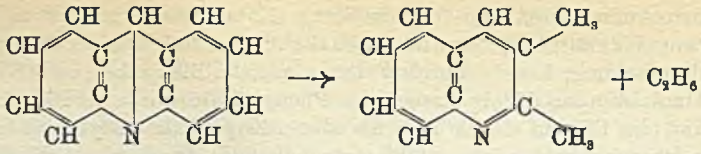
$$C_{10}H_7NH_2 + 2CH_3\cdot CO\cdot COOH = CO_2 + H_2 + 2H_2O + C_{15}H_{11}O_2N,$$
$$C_{10}H_7NH_2 + CH_3\cdot CO\cdot COOH + C_6H_5\cdot CHO = H_2 + 2H_2O + C_{20}H_{18}O_2N$$

Gewißheit zu verschaffen, haben Vff. diese Rk. von neuem studiert, und zwar nicht, wie dies DÖBNER getan hat, in sd. alkoh. Lsg., sondern in der Kälte in Ggw. von Chlf. oder Bzl. wodurch jede Verharzung vermieden wurde. Auch ließen sie nicht Benzaldehyd und β-Naphthylamin getrennt, sondern reines Benzyliden-β-naphthylamin in äquimolekularer Menge auf Brenztraubensäure einwirken. Erhalten wurden hierbei 3 SS., eine Base und ein konstanter Überschuß von Benzaldehyd. Die 3 SS. bestanden aus *Methyl-, Phenyl- und Tetrahydrophenylnaphthochinolincarbonsäure*, die Base aus *Benzylnaphthylamin.* Die Isolierung der beiden letzteren Verbindungen beantwortet also die Frage nach dem Verbleib des H. Der Umstand, daß ein Teil des Benzylidennaphthylamins durch den Übergang in Benzylnaphthylamin der eigentlichen Rk. entzogen wird, und sich infolgedessen die Brenztraubensäure im Überschuß befindet, erklärt die Ggw. der Methylcinchoninsäure und des Überschusses von Benzaldehyd. Die Tetrahydrophenylnaphthochinolincarbonsäure dürfte erst sekundär durch Zerfall der primär gebildeten Dihydrosäure in ein äquimolekulares Gemisch von nicht hydrierter S. und Tetrahydrosäure entstanden sein. Ein Additionsprod. von Benzylidennaphthylamin und Brenztraubensäure selbst ließ sich nicht fassen, wohl aber ein solches von Brenztraubensäureäthylester, wenn dieser an Stelle der freien S. mit dem Benzylidennaphthylamin in Rk. gebracht wurde. Das in diesem Falle neben dem Phenylnaphthochinolincarbonsäureester in geringer Menge entstehende Additionsprod., $C_2H_5OOC\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$, läßt sich leicht in den ersteren überführen:



(C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1275—78. [10/6.*].) DÜSTERBEHN.

Maurizio Padoa und **Ugo Fabris**, *Katalytische Einwirkung der fein verteilten Metalle auf die stickstoffhaltigen Verbindungen.* (Forts. von S. 468.) Während Chinolin durch Einw. von H und Nickel in Methylketol übergeht, liefert *Acridin* unter denselben Bedingungen, statt des erwarteten methylierten Carbazols, nach dem Schema:



unter Öffnung eines der homocyclischen Ringe *α,β-Dimethylchinolin* neben *Methan* oder *Äthan*. Dieses verschiedene Verhalten von Chinolin u. Acridin bei der katalytischen Hydrierung spricht für die auch aus anderen Gründen angenommene verschiedene Struktur dieser beiden KW-stoffe. — Bei den Verss. selbst diente als Katalysator ein durch Reduktion von Carbonat bei 300—320° erhaltenes Nickel in einer Schicht von 25 cm Länge in einem etwa 60 cm langen Rohr, in dem sich das Rohr in einem Porzellanschiffchen befand. Der H-Strom wurde so geleitet, daß man die Gasblasen in den Waschflaschen zählen konnte, die Temperatur schwankte zwischen 250—270°. Unter diesen Bedingungen wurde als Reaktionsprod. *α,β-Dimethylchinolin* mit seinen bekannten Eigenschaften, F. 66°, identifiziert durch sein *Pikrat*, $C_{11}H_{11}NC_6H_3O_7N_3$, F. 220°, und sein Pt-Salz, $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6$, F. 227° unter Zers., erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 921—24. 1/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

P. A. Levene u. C. L. Alsberg, *Über die Hydrolyse der Proteine mittels verdünnter Schwefelsäure.* Bei den vergleichenden Spaltungsverss. an Gelatine, Casein und Edestin mit verd. H_2SO_4 von steigender Konzentration zeigte es sich, daß sich Gelatine verschieden von den anderen Proteinen gegen die spaltende Wrkg. von SS. verhält. Die Gelatosen verschwinden schon bei verhältnismäßig schwachem Angreifen; eine maximale Ausbeute an Aminosäuren entsteht im Momente, wo die biuretgebenden Substanzen verschwinden. Beim Casein und Edestin sind bei dieser Phase der Hydrolyse noch nicht alle Aminosäuren freigesetzt, da die Ausbeute an Aminosäuren noch nicht maximal ist. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, daß auch die einfacheren Peptide, die am Aufbau dieser Körper teilnehmen, resistenter sind, als jene der Gelatine. (Biochem. Ztschr. **4**. 312—15. 26/6. [1/5.] ROCKEFELLER Inst. for med. Research N. J. und Biochem. Depart. of HARWARD Univ. Boston.) RONA.

P. A. Levene u. C. A. Rouiller, *Über die Tryptophangruppe im Proteinmolekül.* Aus den Unterss. der Vff. ergibt es sich, daß die violetten Körper, die bei der Zugabe von Bromwasser zu Verdauungsprodd. entstehen, ein Gemisch von Mono- und Dibromid des Tryptophans sind. Bei Zugabe eines Überschusses von Bromwasser bildet sich ein Dibromid. Bei der Spaltung des Proteinmoleküls bildet sich zuerst ein scheinbar komplizierteres Prod. als das Tryptophan von noch unaufgeklärter Konstitution. (Biochem. Ztschr. **4**. 322—27. 26/6. [1/5.] ROCKEFELLER Inst. for med. Research. N. J.) RONA.

P. A. Levene u. W. A. Beatty, *Über die tryptische Verdauung des Eialbumins.* Bei der tryptischen Verdauung des Eialbumins konnten Vff. Leucin, Isoleucin und Tryptophan, ferner einen scheinbar zur Gruppe der Proteinchromogene gehörenden Körper, der aber kein Indolderivat ist, isolieren. Außerdem wurde ein biuretfreier Körper nachgewiesen, der nach der Säurespaltung nur Lysin und Glykokoll lieferte. (Biochem. Ztschr. **4**. 299—304. 20/6. [1/5.] ROCKEFELLER Inst. for medical Research N. J.) RONA.

P. A. Levene u. W. A. Beatty, *Über die Analyse der Spaltungsprodukte des Eialbumins.* Bei der Spaltung vom trockenen Eialbumin mittels konz. HCl wurden

die einzelnen Aminosäuren wie folgt isoliert. Glutaminsäure nach dem Verf. von HEASIWETZ u. HABERMANN, Tyrosin durch Fällung mittels Bleizuckerlsg., aus der Leucin-Valinmischung, Leucin durch Fällung mittels Bleizucker und NH_3, Valin durch Krystallisieren aus 75%ig. Essigsäure. Phenylalanin wurde als Phosphorwolframat getrennt, das Protein erhielt man als alkoh. Kupfersalz. Glykokoll und Alanin wurden als Phosphorwolframate gefällt u. voneinander durch alkoh. Pikrinsäurelsg. getrennt. Aus 100 g Substanz berechnet erhielt man folgende Zahlen: Glykokoll-Alanin 2 g, Valin-Leucin 17,0 g, Asparaginsäure ?, Glutaminsäure 8,75 g, α-Prolin (inaktiv) 0,5 g, Tyrosin 1,25 g. (Vergl. ABDERHALDEN u. PREGL, Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 24; C. **1905**. II. 1362.) (Biochem. Ztschr. **4**. 305—11. 26/6. [1/5.] ROCKEFELLER Inst. for med. Research. N. J.) RONA.

E. Fuld, *Über die Molkenalbumose.* Die Verss. des Vfs. ergeben, daß das Labferment auch bei Vermeidung eines Überschusses bereits in der Kälte aus dem Casein unabhängig von einer sichtbaren Veränderung desselben eine Substanz von Albumosencharakter abspaltet, welche weder in der Lablsg. enthalten, noch in einer ebenso behandelten, mit gekochtem Lab versetzten Caseinlsg. auch nur angedeutet ist. (Biochem. Ztschr. **4**. 488—99. 26/6. [16/5.] Berlin. Exp.-biol. Abt. des Path. Inst. der Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

A. Fernbach u. J. Wolff, *Über die Verzuckerung der löslichen Stärke durch Gerstenextrakt.* Der in der früheren Unters. (S. 416) gefundene Unterschied in der Wirkung von Gersten- und Malzauszug auf die Verzuckerung der beständigen Dextrine aus Stärke schwindet, wenn man mit Gerstenextrakt statt bei 45° bei 30° arbeitet. Dann findet, wie bei Malzextrakt, eine fortschreitende Verzuckerung zu Maltose statt, nur in langsamerem Tempo. Die Diastasen des Malzes wirken weit energischer, als die der Gerste, was an der Art-, nicht der Mengenverschiedenheit der Diastasen liegt. Bei 45° läßt Gerstenauszug ein beständiges Dextrin, das bei 30° verzuckert wird, unangegriffen, ebenso wirkt Malzextrakt bei 60°. Die beiden Diastasen haben sowohl für den schnell verlaufenden Verzuckerungsprozeß, wie für die Umwandlung der beständigen Dextrine in Maltose verschiedene Temperaturoptima. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 80—82. [1/7.*]) LÖB.

Thomas B. Osborne u. Isaac F. Harris, *Die Eiweißkörper der Erbse (Pisum sativum).* Durch frühere Unterss. hatten Vff. nachgewiesen, daß die Samen von Pisum sativum 3 verschiedene Eiweißkörper, Legumin, Vicilin und Legumelin enthalten, die durch fraktionierte Fällung aus NaCl-Lsg. sich darstellen lassen. Da diese Methode sehr zeitraubend und verlustreich ist, beschreiben Vff. ein Verf. der fraktionierten Fällung mit $(NH_4)_2SO_4$. Die gepulverten Samen werden mit einer 10%ig. NaCl-Lsg. extrahiert, die klar filtrierte Lsg. wird mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt. Der entstandene Nd. wird in verd. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gel. und 5 Tage dialysiert. Das ausgefällte Globulin wird in NaCl-Lsg. gel. und durch $(NH_4)_2SO_4$ gefällt. Der Nd. wird in NaCl-Lsg. aufgenommen, das klare Filtrat 10 Tage lang dialysiert. Der Nd. wird in 1000 ccm H_2O suspendiert und durch Zusatz von 75 g $(NH_4)_2SO_4$ gel. Durch weiteren Zusatz von 380 g $(NH_4)_2SO_4$ wird das Globulin gefällt. Der Nd. wird mit $^6/_{10}$ gesättigter $(NH_4)_2SO_4$ gewaschen, in verd. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gel. und die klare Lösung 10 Tage dialysiert. Der so gewonnene Nd. war klar l. in 10%ig. NaCl-Lsg. und koagulierte nicht beim Kochen einer solchen Lsg. Der mit A. und W. ausgewaschene Rückstand hatte, bei 110° getrocknet, die Zus. C. 51,74%, H. 7,14%,

N. 17,77 %. Durch Zusatz von $^{8}/_{10}$ gesättigter $(HN_4)_2SO_4$-Lsg. zu der nach dem Auswaschen des Globulinnd. erhaltenen $^{6}/_{10}$ gesättigten $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. entstand ein Nd., der ebenfalls in verd. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. aufgenommen und 10 Tage dialysiert wurde. Die so gewonnene Fällung war l. in verd. NaCl-Lsg., die im kochenden Wasserbade koagulierte. Die Zus. war C 52,25 %, H 7,28 %, N 17,17 %. Aus der $^{8}/_{10}$ gesättigten $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. ließ sich durch gesättigte $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. ein Nd. erhalten, völlig l. in verd. NaCl-Lsg., koagulierbar bei 100°, von der Zus. C 52,17 %, H —, N 17,08 %. (Journ. of Biol. Chem. **3**. 213—17. 9/5. Connecticut. Lab. d. Agricultur. Experiment. Stat. Juli 1907.) BRAHM.

Thomas B. Osborne u. S. H. Clapp, *Die Hydrolyse des Legumins der Erbse.* Die nach den bekannten Methoden ausgeführte Hydrolyse des *Legumins*, das nach der von OSBORNE u. HARRIS beschriebenen Methode (vgl. vorsteh. Ref.) hergestellt war, ergab nachstehendes Resultat:

Glykokoll	0,38 %	Serin	0,53 %
Alanin	2,08 „	Cystin	nicht bestimmt.
Valin	nicht isoliert.	Tyrosin	1,55 %
Leucin	8,00 %	Arginin	10,12 „
Prolin	3,22 „	Lysin	4,29 „
Phenylalanin	3,75 „	Histidin	2,42 „
Asparaginsäure	5,30 „	Ammoniak	1,99 „
Glutaminsäure	13,80 „	Tryptophan	vorhanden.
		Total	57,43 %

(Journ. Biol. of Chem. **3**. 219—23. Juli. [9/5.] Connecticut. Lab. d. Agric. Exp. Stat.) BRAHM.

Gabriel Bertrand und Muttermilch, *Über die Existenz einer Tyrosinase in der Weizenkleie.* Die Weizenkleie enthält nicht, wie BOUTROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 934) angegeben hat, eine Laccase, sondern eine Tyrosinase, und zwar eine Thermostabiltyrosinase. Außer der Tyrosinase finden sich in der Kleie noch mehrere andere Enzyme, u. a. das *Leptomin* von RACIBORSKY, auch *Peroxydase*, noch besser *Peroxydiastase* genannt. Infolge der Ggw. dieser Peroxydiastase ruft der aus der Weizenkleie gewonnene Enzymnd. genau wie die Laccase in Ggw. von etwas H_2O_2 selbst bei völliger Abwesenheit von freiem oder gel. O mit Guajacol eine fast augenblickliche B. von Tetraguajacochinon, mit Hydrochinon eine rasche Krystallisation von Chinhydron und mit Guajacharztinktur eine intensive Blaufärbung hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1285—88. [10/6.*].) DÜSTERBEHN.

Alexander Nathansohn, *Über die Bedingungen der Kohlensäureassimilation in natürlichen Gewässern, insbesondere im Meere.* In Gewässern, speziell im Meere ist CO_2 nicht frei gelöst, sondern in Form von Carbonaten und Dicarbonaten vorhanden. Deshalb ist die Unters. des Assimilationsvorganges in Lösungsgemischen doppelter und einfacher Carbonate wichtig, zumal die Frage, wie weit die Ausnutzung derartiger Lsgg. gehen kann, und unter welchen Bedingungen eine Grenze gesetzt ist. Vf. versuchte, in Carbonat-Dicarbonatlsgg. verschiedener Zus. diese Frage zu entscheiden. Es wurde zuerst die Methode der Blasenzählung angewandt. *Elodea* und Blätter von *Cabomba* ließ Vf. in reinen $NaHCO_3$-Lsgg. von 0,1—0,2 % assimilieren. Dann wurden die Pflanzen in die Versuchslsgg. übertragen. Es zeigte sich, daß Carbonatzusatz die Assimilationstätigkeit stark hemmt. Um zu entscheiden, ob die Grenze des Assimilationsprozesses von der CO_2-Tension oder der OH'-Konzentration abhängt, wurde den Versuchslsgg. wenig O-freies Blut zugesetzt und spektroskopisch das Auftreten der Oxyhämoglobinlinien beobachtet. Da in reinen

Carbonatlsgg. die Assimilation auf eine eigene CO_2-Quelle der Pflanze zurückgeführt werden mußte (auch in CO_2-freiem, destilliertem W. trat vorübergehende Assimilation auf), so wurde das Verhalten von Pflanzen in Carbonatlsgg., die noch eigene CO_2 besaßen, mit solchen verglichen, welche diese CO_2 schon verbraucht hatten. Es zeigte sich, daß CO_2-beladene Objekte in 0,15% K_2CO_3-Lsgg. sofort O_2 abscheiden. Ersetzte man die Lsg. durch reine Blutlsg. und wartete das Verschwinden der Oxyhämoglobinlinien ab, so hatte die Pflanze ihre eigene CO_2 aufgebraucht. Brachte man diese nunmehr wieder in Carbonatlsgg., so fand keine Assimilation statt, wohl aber, wenn $KHCO_3$ in geringer Menge zugesetzt wurde. Die Pflanze kann also in Carbonatlsgg. nur assimilieren, solange sie eigene CO_2 besitzt. Nicht die Konzentration der OH′, sondern der Mangel an CO_2-Zufuhr ist der Grund der Assimilationshinderung. Maßgebend ist die durch die Art und den Gehalt an kohlensauren Salzen und durch die Temperatur bestimmte CO_2-Tension. Diese Tension ist nicht gleich der der atmosphärischen CO_2, weil trotz der steten Berührung von Luft u. W. eine Anzahl Faktoren (Luftbewegung, Organismentätigkeit) beträchtliche Verschiedenheiten in der lokalen und zeitlichen Verteilung bedingen. Vf. macht schließlich auf die Bedeutung der OH′, deren Einfluß besonders bei *Cladophora* in Carbonatlsgg. hervortritt und eine Säureausscheidung aus dem Zellsaft bewirkt, aufmerksam. Da Wässer von gleicher CO_2-Tension, aber ungleicher Temperatur, verschiedene CO_2-Mengen enthalten, so ist das Verhältnis Carbonat-Dicarbonat durchaus nicht konstant, und ebenso schwankt der Gehalt an OH′. Da Konzentrationsoptima existieren, so ist die Verteilung der OH′ jedenfalls ein wirksames Moment bei den Lebensäußerungen bestimmter Organismen. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 59. 211—27. [25/2.*] Leipzig. Botan. Inst. der Univ.) LÖB.

R. W. Thatcher u. H. R. Watkins, *Über den Einfluß, den Beschattung während der Reife auf die hauptsächlichen Konstituenten des Weizenkorns ausübt.* Im Sommer 1906 haben Vff. einige (vorläufige) Verss. ausgeführt, um festzustellen, wie direktes Sonnenlicht im Vergleich zum diffusen Lichte während der Reifeperiode auf die Konstituenten des Weizenkorns einwirkt. Dabei fanden Vff., daß im Schatten gereifter Weizen folgende Eigenschaften zeigt: Der Wassergehalt wird nicht beeinflußt, er ist bei dem beschatteten Korn bald größer, bald kleiner. Dasselbe gilt für den Aschengehalt. Der Proteingehalt war in 5 von 6 Fällen bei dem beschatteten Korn größer, die Differenz betrug im Durchschnitt 2,01%. Es scheint demnach, daß durch die Beschattung der relative Gehalt an N-haltiger Substanz erhöht wird. Bei der einzigen Probe, die eine Ausnahme macht, ist die Abweichung wahrscheinlich durch andere Einflüsse veranlaßt worden. Der Stärkegehalt wurde in allen Fällen durch die Beschattung herabgesetzt, und zwar um 4,42—7,15%. Der Ölgehalt (Ätherextrakt) scheint durch die Beschattung etwas erhöht zu werden, doch war die Zunahme, mit einer Ausnahme, nur unbedeutend. Es ist demnach von wesentlichem Einfluß auf den Gehalt der Weizenkörner an Protein und an Stärke, wenn die Pflanzen während der letzten 10—12 Tage der Reifeperiode nicht dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt sind. Eine bestimmte Beziehung zwischen der Abnahme des Stärkegehaltes und der Zunahme des Proteingehaltes lassen die ermittelten Zahlen nicht erkennen. Das Steigen des Rohproteingehaltes scheint nicht einfach durch das Unvermögen der Pflanzen, die normale Stärkemenge zu bilden, veranlaßt zu werden, sondern muß auf gewisse, bei Abwesenheit des direkten Sonnenlichtes auftretende Störungen der physiologischen Vorgänge zurückgeführt werden.

Vff. beabsichten, die Unterss. auf andere Körnerfrüchte und auf Vegetabilien auszudehnen, die als Reservestoffe andere Kohlehydrate, als Stärke, aufspeichern.

(Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 764—67. Mai. [28/2.] Washington State Exp. Stat.)
ALEXANDER.

W. D. Bigelow u. H. C. Gore, *Das Reifen von Orangen.* Vff. berichten über Unterss. zur Ermittlung der während des Wachstums und während des Reifens eintretenden Veränderungen der chemischen Konstituenten von *Orangen.* Die Früchte wurden einem in dem staatlichen Gewächshause gezogenen Baume entnommen. Bei jeder Probenahme wurden Früchte von allen Teilen des Baumes gepflückt u. dafür Sorge getragen, daß die in regelmäßiger Folge entnommenen Proben den fortschreitenden Reifestadien entsprachen. Die Probenahme erfolgt in allen Fällen unmittelbar vor der Unters. Unterss. über das Reifen von Orangen sind bisher nur von BERTHELOT u. BUIGNET (C. r. d. l'Acad. des sciences **51**. 1094) ausgeführt worden. Nach den Angaben dieser Autoren soll der Rohrzuckergehalt der Früchte während der Reife steigen, während der Gehalt an Invertzucker nahezu konstant bleibt. Vff. haben dies in keinem Falle bestätigt gefunden. Ihre Verss. ergaben vielmehr das Folgende:

Fruchtfleisch und Schale nehmen während des Wachsens an Menge zu, und zwar das Fruchtfleisch in stärkerem Maße, als die Schale. Die Säure und das Zellgewebe (das Mark) des Fruchtfleisches werden während der früheren Stadien der Entw. gebildet und bleiben bei der weiteren Entw. der Frucht an Menge nahezu konstant. Der Zuckergehalt nimmt während des Wachstums allmählich zu, doch ist das Verhältnis des Rohrzuckers zum reduzierenden Zucker in allen Entwicklungsstadien annähernd das gleiche. Beim Lagern der Frucht bei Zimmertemperatur tritt während aller Entwicklungsstadien ein geringer Verlust an Säure und Gesamtzuckergehalt ein. Der Gehalt an reduzierendem Zucker steigt merkbar, während der Rohrzuckergehalt sich entsprechend verringert. Der Verlust an Säure und Gesamtzucker wird durch das Atmen der Frucht veranlaßt. Das Gewicht des Markes bleibt bei allen Entwicklungsstadien während des Lagerns praktisch konstant. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 767—75. Mai. Bur. of Chem., Dep. of Agr.)
ALEXANDER.

Paul Mayer, *Über Blutjecorin und über das physikalisch-chemische Verhalten des Zuckers im Blut.* Frühere Unterss. des Vfs. (Biochem. Ztschr. **1**. 81; C. **1906**. II. 536) zeigten, daß durch die Einw. von Blut kein Zucker aus dem (Leber-) *Jecorin* abgespalten wird, was gegen die Annahme spricht, daß Zucker an Lecithin gebunden, als Jecorin im Blute kreist. Um das Verhalten des *Blutjecorins* in dieser Richtung zu studieren, stellte Vf. aus Pferde-, Rinder- und Hundeblut das Jecorin nach der DRECHSELschen Methode dar. Niemals konnte aus $1^1/_2$—2 l Blut mehr als 0,3 bis 0,5 g reine Substanz gewonnen werden. Die gewonnenen Präparate enthielten alle N, P, S und Na. Die aus Pferde- und aus Rinderblut isolierten Präparate zeigen jedoch (auch nach der Spaltung mit Säure) keine Reduktion mit FEHLINGscher Lsg. enthalten also keine Kohlehydratgruppe. Sie bilden gelblichweiße, an der Luft beständige Pulver; in W. lösen sie sich zur einer klaren, im Gegensatz zu Leberjecorin, schwach alkal. Fl., die durch konz. ClNa- oder Cl_2Ba-Lsg. nicht gefällt wird. Silbernitrat bewirkt eine Fällung; die silberhaltige Lsg. wird durch Zusatz von NH_3 klar, verändert sich beim Kochen nicht (Leberjecorin wird rot). Durch Lipase wird dieses, wie Lecithin u. Leberjecorin (vom Pferd), reichlich gespalten. — Im Gegensatz zu den aus Pferde- und Rinderblut dargestellten Jecorinsubstanzen zeigt das Jecorin aus Hundeblut die gleichen Eigenschaften wie das Leberjecorin. Es reduziert stark FEHLINGsche Lsg., ist außerordentlich hygroskopisch etc. Die reduzierende Substanz erwies sich als Traubenzucker. — Aus diesen Befunden ergibt es sich, daß man nur von „jecorinartigen Substanzen", keineswegs aber von einem einheitlichen Jecorin sprechen kann. Weiterhin zeigt es sich, daß der Na-Gehalt des Jecorins lediglich von einer Verunreinigung desselben mit Kochsalz her-

rührt. Der Schwefelgehalt wurde gefunden beim Jecorin aus Pferdeblut zu 0,25%, aus Rinderblut 0,35%, aus Hundeblut 0,61%; der Phosphorgehalt bezw. 0,35%, 0,39%, 0,45%. — Ferner zeigen Unterss. an Hunden, daß das Leberjecorin bei diesen Tieren ganz erheblich mehr Zucker enthält als das Blutjecorin (18,5—20,9% gegen 4,48—8,2%). Ein nennenswerter Einfluß der Ernährung auf den Kohlehydratgehalt des Leberjecorins konnte nicht nachgewiesen werden. — Im ganzen ergibt es sich aus den in der Arbeit wiedergegebenen Befunden, daß auch die die Blutjecorin- und dessen Zuckergehalt betreffenden quantitativen Verhältnisse die Anschauung von der Bindung des Traubenzuckers im Blute, wenigstens insoweit das Jecorin im Blute in Betracht kommt, als sehr problematisch erscheinen lassen. (Biochem. Ztschr. **4**. 545—53. 26/6. [18/5.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

Robert Muir u. W. B. M. Martin, *Über die verbindenden Eigenschaften des Opsonins, eines Immunserums.* Das thermolabile Opsonin eines Normalserums und das thermostabile Opsonin eines Immunserums sind zwei verschiedene Klassen von Substanzen. In ihren verbindenden Eigenschaften sind Unterschiede vorhanden, ebenso in Hinsicht auf das Verhalten gegen Hitze. Das thermostabile Opsonin des untersuchten Antiserums ist ein echter Antikörper mit allen spezifischen Eigenschaften dieser Körper. Es ist unbestimmt, ob dasselbe die Konstitution eines Agglutinins hat oder eines Immunkörpers. Emulsionen von fremden Organismen, als zur Immunisierung benutzt wurden (Staphylococcus aureus) absorbieren das Immunopsonin nicht. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie B. 187—96. 9/5. [7/2.] Glasgow. Univ.) BRAHM.

Ludwig Pincussohn, *Die Gefrierpunktserniedrigung des Pankreassaftes.* Wie die Verss. zeigen, ist die molekulare Konzentration des Pankreassaftes beim Hunde fast stets die gleiche (Δ = —0,58 bis —0,63); er ist scheinbar isotonisch gegen Blut. — Wie aus den Unterss. der Molekularkonzentration bei verschiedener Ernährung hervorgeht, übt der Gang der Verdauung irgendwelchen Einfluß auf die Molekulardepression des ausgeschiedenen Pankreassaftes nicht aus. (Biochem. Ztschr. **4**. 484 bis 487. 26/6. [13/5.] Berlin. Experim. biol. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

Martin Jacoby, *Zur Kenntnis der Fermente und Antifermente. 5. Mitteilung.* (Vergl. Biochem. Ztschr. **1**. 53; **2**. 144. 247; **4**. 21; C. **1907**. I. 180. 358. 1636.) Die Mitteilung bildet die Fortsetzung der früheren über diesen Gegenstand angestellten Unterss. des Vfs. — Als hauptsächliche Ergebnisse und Schlußfolgerungen dieser und der früheren Arbeiten wäre zunächst hervorzuheben, daß es sich bei der Lab- und Pepsinwrkg. möglicherweise nur um verschiedene Wrkgg. eines Enzymmoleküls handelt, deren Spezifität nur durch das Milieu bedingt ist. Überhaupt muß in Zukunft stets bei jeder Enzymwrkg. und verwandten Wrkgg. als entscheidend das gesamte Milieu studiert werden. — Ferner wurden folgende Befunde erhoben. Die Antifermentwrkg. wird durch ganz bestimmte Säurekonzentrationen aufgehoben, so daß man jederzeit die Fermentwrkg. wieder zur Geltung bringen kann. Fixiert man Fermente an Fibrinflocken, so kann man die Wrkg. der mit Ferment beladenen Flocken durch Serum aufheben. Dabei ist die absolute Menge des unverd. Serums hauptsächlich maßgebend, in zweiter Linie seine Konzentration. Die durch das Serum erfolgende Ablösung der fixierten Fermente ist nicht ausschließlich eine Funktion der Antifermente, sondern es sind im Serum wahrscheinlich dialysable, sicher auch schwer dialysable kochbeständige Substanzen, die imstande sind, Ferment den Flocken zu entreißen. — Lab und Pepsin werden durch Alkalien, die Lab-Antilabverb. hingegen durch S. vom Fibrin getrennt. Lab und Pepsin sind

alkalilöslich, Trypsin säurelöslich, während Pepsin bei saurer, Trypsin bei alkal. Rk. wirkt. Bezüglich der daran anschließenden theoretischen Erörterungen über die biologische Konstitution der Fermente cf. Original. (Biochem. Ztschr. **4**. 471 bis 483. 26/6. [10/5.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses Moabit.) RONA.

Walter Jones u. C. R. Austrian, *Die Nucleinfermente des Embryos.* In einer früheren Arbeit (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 110; C. **1906**. II. 262) hatten Vff. gefunden, daß in den Organen verschiedener Tiere, Hund, Schwein, Kaninchen die Verteilung der Fermente Guanase, Adenase und Xanthooxydase, eine verschiedene, für jede Art charakteristische ist. Vorliegende Unterss. bezweckten den Nachweis der Fermente und die Verschiedenheit in den Organen erwachsener Tiere u. von Embryonen. Die Leber von Schweineembryonen bis zu einer Länge von 150 mm enthielt keines der Fermente. In fortgeschrittenerem Alter, Länge des Embryos 150 bis 170 mm, findet sich Adenase, während Xanthooxydase und Guanase nicht aufgefunden werden konnten. Die Leber erwachsener Tiere enthielt Adenase u. Xanthooxydase, es fehlte Guanase. Vff. wenden sich zum Schluß gegen die Versuche SCHITTENHELMs über die Anwesenheit von Adenase in Kaninchenleber und die Fähigkeit dieses Organs, Adenin in Hypoxanthin umzuwandeln. (Journ. of Biol. Chem. **3**. 227—32. 29/5. JOHNS HOPKINS Univ. Physiol.-chem. Lab. Juli.) BRAHM.

Henryka Rozenblat, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Kochsalzes und des doppeltkohlensauren Natrons auf die Magensaftsekretion.* Nach den Untersuchungen der Verfasserin ist das *Kochsalz* als ein ausgesprochener und von der Konzentration in hohem Grade abhängiger Erreger der Magensaftsekretion anzusehen, dessen Wrkg. sich in vermehrten Sekretmengen und gesteigerter Acidität kund gibt. Das *doppeltkohlensaure Natron* erwies sich hingegen ausgesprochen sekretionshemmend. In der Mischung wirken beide Komponenten konkurrierend und sich gegenseitig bis zu einem gewissen Grade paralysierend. (Näheres cf. Original.) (Biochem. Ztschr. **4**. 500—41. 26/6. [16/5.] Berlin. Exper.-biol. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.) RONA.

Carl Oppenheimer, *Über die Frage der Anteilnahme elementaren Stickstoffs am Stoffwechsel der Tiere. Eine historisch-kritische und experimentelle Studie.* Die Ergebnisse dieser umfangreichen Arbeit sind bereits nach der vorläufigen Mitteilung (Biochem. Ztschr. **1**. 177; C. **1906**. II. 809) angegeben worden. (Biochem. Ztschr. **4**. 328—470. 26/6. [23/4.] Berlin. Tierphysiol. Inst. der Landw. Hochsch.) RONA.

P. A. Levene, *Über die diuretische Wirkung des Thymins.* Vf. berichtet über mehrere Fälle, bei welchen Verfütterung von *Thymin* an Hunden mit ECKscher Fistel eine starke Diurese hervorgerufen hat. (Biochem. Ztschr. **4**. 316—19. 26/6. [1/5.] ROCKEFELLER Inst. for medic. Research. N.J.) RONA.

Alex. Hébert und F. Heim, *Über die Giftigkeit des Arsenwasserstoffs.* Vff. stellen an Tierversuchen fest, daß für Säugetiere momentane Tötung durch 3,5 ccm AsH_3 in 1 l Luft bewirkt wird, während die noch giftige Minimaldosis unter 0,05 ccm AsH_3 in 1 l Luft liegt. Die entsprechenden Werte sind für Vögel 0,09 ccm und weniger als 0,02 ccm. Die Tiere werden in eine 10 l fassende Glasglocke gebracht, an die ein Gefäß zur Entw. von AsH_3 aus As-Zn-Legierung, SO_2 und W. direkt angebracht ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 571—73. 5/6.) LÖB.

Alex. Hébert und F. Heim, *Praktische Bestimmung von Spuren Arsenwasserstoff in der Luft.* SbH_3, PH_3, H_2S geben, wie AsH_3, Farbrkk. mit Metallsalzen u.

besitzen, wie dieser, reduzierende Eigenschaften, was um so störender ist, als käufliche As-Präparate oft Verunreinigungen enthalten, die zur B. jener Stoffe neben AsH_3 führen. DOWZARD (Journ. Chem. Soc. London **79**. 715; C. **1901**. I. 1177) hatte gefunden, daß H_2S, PH_3, SbH_3 von Kupferchlorürlsg. absorbiert werden, nicht aber AsH_3, der von seinen Begleitern getrennt durch die Gelbfärbung von Sublimatpapier erkannt werden kann. Vff. weisen mittels dieser Methode nach, daß gewöhnliche Luft keine Spur AsH_3 enthält, und finden die Rk. durch Zusatz bestimmter Mengen AsH_3 zu bestimmten Luftmengen bei einem Volumengehalt der Luft an AsH_3 von weniger als $^1/_{100000}$ genügend sicher. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 573—75. 5/6.) LÖB.

Leonor Michaelis, *Der Gang der Ausscheidung körperfremder Substanzen. 1. Entwicklung einer Theorie.* Unter der Voraussetzung, daß die in jedem Augenblicke ausgeschiedene Menge körperfremder Substanz proportional der zirkulierenden Menge der Substanz ist, läßt sich die Gleichung: $\frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} =$ konstant aufstellen, wobei die zur Zeit t_1 ausgeschiedene Menge mit x_1, die zirkulierende Menge $a - x_1$ (a die einmalige Dosis einer körperfremden Substanz) u. entsprechend t_2, x_2, $a - x_2$ sind. (Biochem. Ztschr. **4**. 542—44. 26/6. [16/5.].) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

R. J. Caldwell u. S. L. Courtauld, *Studien über Enzymwirkung. IX. Die Enzyme der Hefe: Amygdalase* (Vergl. S. 69.). Die Spaltung des Amygdalins durch Hefeextrakt wird weder durch Maltase, noch durch Invertase (MARINO u. SERICANO, S. 478), sondern durch ein besonderes Enzym *Amygdalase* veranlaßt. Die Maltase verliert ihre Wirksamkeit bei etwas niedrigerer, die Invertase bei etwas höherer Temperatur als die Amygdalase. — Äquimolekulare verd. Lsgg. von Amygdalin, Maltose, α-Methylglucosid und Rohrzucker werden bei Temperaturen zwischen 15 und 35° mit nach E. FISCHER bereiteten Auszügen aus getrockneter Hefe digeriert; das Fortschreiten der Hydrolyse wird polarimetrisch verfolgt. Werden die Auszüge aus Oberhefe während oder nach der Bereitung einige Zeit (1—3 Stden.) auf 45 bis 50° erhitzt, so erweisen sie sich als ganz oder nahezu unwirksam gegenüber Maltose, während die Fähigkeit, Amygdalin zu hydrolysieren, ungeschwächt erhalten bleibt, und die Wirksamkeit auf α-Methylglucosid erheblich zurückgeht. Auszüge aus Unterhefe sind weniger wirksam gegenüber dem Amygdalin bei gleicher Wrkg. auf Maltose; die darin enthaltene Maltase zeigt sich etwas widerstandsfähiger gegen höhere Temperaturen. Auf 55—60° erhitzte Hefeauszüge sind auch gegenüber Amygdalin unwirksam, invertieren aber noch kräftig Rohrzucker; bei dieser Temperatur wird also die Amygdalase zerstört. Unterhefe enthält weniger Invertase und Amygdalase als Oberhefe. α-Methylglucosid wird vielleicht durch Maltase u. Amygdalase gespalten. Maltose und Galaktose verzögern die Hydrolyse von Amygdalin durch auf 50° erhitzten Hefeauszug nicht, wohl aber Glucose. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie B. 350—59. 8/7. [9/5.] City and Guilds of London Institute. Chemical Departement.) MEISENHEIMER.

Henry E. Armstrong u. E. Frankland Armstrong, *Studien über Enzymwirkung. X. Die Natur der Enzyme.* Entgegen der früheren Angabe (Proc. Royal Soc. London **73**. 520; C. 1904. II. 513.) spaltet *Maltase α-Galaktoside* nicht; der verzögernde Einfluß der Galaktose auf die Wrkg. der Maltase ist einer Verunreinigung mit Alkali zuzuschreiben (CALDWELL, Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A 283; C.

1907. I. 5.). Die Spaltung von *β-Galaktosiden* (*Milchzucker*) durch die gewöhnlichen *Emulsin*präparate wird durch ein besonderes, vom Emulsin verschiedenes Enzym veranlaßt (vergl. Proc. Royal Soc. London **74**. 188; C. 1904. II. 1608). Die Maltase ist ausschließlich *α-Glucoside*, das Emulsin *β-Glucoside* zu hydrolysieren imstande. — Die Wrkg. der *Maltase* wird durch Glucose und *β*-Methylglucosid, die der *Invertase* durch Glucose und Fructose, die der *Lactase* durch Galaktose u. *α*-Methylgalaktosid verzögert. Die vielfach sich widersprechenden Angaben früherer Autoren über den Einfluß, den die Ggw. verschiedener Zuckerarten auf die Hydrolyse des *Rohrzuckers* durch Invertase ausübt, dürften auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen sein. Das ganze Verhalten des Rohrzuckers spricht dafür, daß er nicht als einfaches *α*-Glucosid zu betrachten ist. Er sowohl als das entsprechende Enzym Invertase dürften in ihrer Konfiguration völlig von den anderen Biosen u. *Biasen* (d. i. Biosen spaltenden Enzymen) verschieden sein. Zur Erklärung der ausgedehnteren Wrkg. der Maltase braucht man nur anzunehmen, daß das Enzym sich nicht an beide Glucoseradikale wie bei der Maltose anzuheften braucht, sondern daß in einfachen Glucosiden die Verb. mit einem Glucoserest genügt. — Man kann sich vorstellen, daß auch die Enzyme durch andere abgebaut und vereinfacht werden; so könnten aus Biasen *Monasen* (d. i. einfache Glucoside, wie *α*-Methylglucosid, hydrolysierende Enzyme) entstehen. Der Wirkungsbereich proteolytischer Enzyme scheint ein ausgedehnterer zu sein als der von zuckerspaltenden Enzymen; auch die Tätigkeit der Oxydasen ist von der Konfiguration des Substrats abhängig (BERTRAND, Ann. Chim. et Phys. [8.] **3**. 181; C. **1904**. II. 1291.) (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie B. 360—65. 8/7. [9/5.].) MEISENHEIMER.

J. E. Purvis u. G. R. Warwick, *Der Einfluß der Spektralfarben auf die Sporenbildung der Saccharomyceten.* Frische kräftige Kulturen von *Saccharomyces cerevisiae I*, *S. ellipsoideus I u. II.*, *S. pastorianus II.* HANSEN und von gewöhnlicher englischer Brauereihefe wurden in dünner Schicht auf feuchten Gipsblöcken im Thermostaten bei 24—25° der Einw. von Licht verschiedener Brechbarkeit ausgesetzt. Als Lichtquelle diente eine kräftige Petroleumlampe, deren Strahlen durch verschieden gefärbte Schirme in die Thermostaten eindrangen, und zwar passierten sie zur Erzeugung von blauem Licht eine Lsg. von ammoniakalischem Kupfersulfat und Krystallviolett, für Grün eine wss. Lsg. von Doppel- u. Naphtholgrün, für Rot eine nur für rote und gelbe Strahlen durchlässige Glasscheibe, außerdem das gleiche Gefäß mit W. wie für Blau und Grün. — Im roten Licht verläuft die *Sporenbildung* schneller als im weißen Licht u. setzt früher ein als im Dunkeln, doch scheint sie im letzteren Falle ebenso rasch vollendet wie im roten Licht. Grüne Strahlen verzögern die Sporenbildung, mehr noch die blauen und violetten. Am ungünstigsten wirken ultraviolette Strahlen, welche bei längerer Einw. sogar die Zellen zum Absterben bringen. — Der Radiumemanation ausgesetzt, zeigen die Hefezellen bereits nach 15 Minuten Anfänge von Granulation, nach 30 Stden. sind sie getötet. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 30—40. 6/3. [29/10. 1906.*] Cambridge. Chem. Lab. d. Univ.) MEISENHEIMER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hans Rühle, *Nahrungsmittelchemie.* Bericht über das erste u. zweite Vierteljahr 1907. (Chem. Ztschr. **6**. 213—19. 15/7. Stettin.) BLOCH.

M. Siegfeld, *Untersuchungen über die Fettsäuren der Butter.* Vf. hat frühere Untersuchungen (S. 86) an nicht durch einseitige Fütterung beeinflußten Butterproben

wiederholt; die Trennung der einzelnen Fettsäuregruppen erfolgte durch Dest. im Dampfstrom. Das eingehaltene Arbeitsverf. war folgendes: etwa 10 g Butterfett wurden mit Glycerin-NaOH verseift, in 100 ccm w. W. gelöst u. nach Zusatz von H_2SO_4 und etwas Bimssteinpulver unter Durchleitung eines kräftigen Dampfstromes destilliert, bis 10 ccm des Destillats durch 2 Tropfen $^1/_{10}$-n. Lauge neutralisiert wurden. Das Filtrat, $^3/_4$—1 l, wurde dann mit $^1/_{10}$-n. NaOH titriert u. die Menge der flüchtigen l. Fettsäuren durch Wägung des getrockneten Verdampfungsrückstandes bestimmt. Eine Trennung derselben wurde, unter teilweiser Benutzung des von JENSEN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **10.** 265; C. **1905.** II. 1132) hierfür ausgearbeiteten Verf., durch Fällung der Capron- u. der Caprylsäure als Ag-Salze bewirkt; die Menge der Buttersäure ergab sich dann aus der Differenz. Das Mol.-Gew. der flüchtigen l. SS. der 4 untersuchten Butterproben war entsprechend 103,5—107,9—104,4—106,0. Die flüchtigen unl. Fettsäuren wurden in A. gelöst u. mit $^1/_{10}$-n. NaOH titriert; ihr mittleres Mol.-Gew. war 198,4—201,9—193,2—189,2. Eine Trennung der SS. dieser Gruppe voneinander ist nicht möglich; aus dem Mol.-Gew. ist zu schließen, daß auch sog. nichtflüchtige SS. darin enthalten sein müssen u. nicht nur Capron-, Capryl- und Laurinsäure.

Der nach Beendigung der Dest. verbleibende erstarrte Rückstand der nichtflüchtigen Fettsäuren zeigte ein mittleres Mol.-Gew. von 258,5—258,8—255,2—257,1 u. eine Jodzahl von entspr. 41,9—41,1—38,0—38,4; diese ist etwas niedriger als zu erwarten war, infolge der während der Verss. eingetretenen teilweisen Oxydation der Ölsäure. Infolgedessen wurde die einwandfrei ermittelte Jodzahl des ursprünglichen Fettes, die zu 38,8—36,8—34,5—34,6 festgestellt worden war, zur Berechnung der Menge der Ölsäure benutzt. Aus der Differenz zwischen dieser u. der Menge der gesamten nichtflüchtigen SS. ergab sich die Menge der festen nichtflüchtigen SS. Das mittlere Mol.-Gew. dieser wurde gefunden zu 238,5—240,5—237,2—240,0. Es liegt zwischen dem Mol.-Gew. der Myristinsäure (228) und dem der Palmitinsäure (256), und zwar ersterem sehr nahe. Folglich kann Stearinsäure, wenn sie überhaupt vorhanden ist, nur in verschwindender Menge zugegen sein, während der Gehalt an Myristinsäure erheblich sein muß. Unter Vernachlässigung eines etwaigen Gehaltes an Stearinsäure findet Vf. auf Grund seiner Unterss. die Zus. von 1 g Butterfett zu:

Buttersäure	in mg	35,3	35,8	32,7	33,5
Capronsäure	„	25,0	12,6	17,3	16,8
Caprylsäure	„	10,3	28,7	18,9	22,1
Flüchtige, unl. SS.	„	17,5	24,0	18,3	21,1
Ölsäure	„	427,5	405,3	379,8	380,9
Myristinsäure	„	253,5	229,4	307,0	260,0
Palmitinsäure	„	171,8	208,4	168,9	209,6

Vf bemerkt, daß das von ihm eingeschlagene Verf. manches Mißliche an sich hat, und daß die Schlüsse, zu denen es führt, nicht völlig eindeutig sind, daß es aber immerhin, zumal einwandfreie Verss. zur quantitativen Trennung der einzelnen SS. nicht vorhanden sind, genügt, einen Einblick in die chemische Natur des Butterfettes zu gewähren. Es scheint die Stearinsäure im Butterfette eine sehr untergeordnete Rolle zu spielen, die Myristinsäure dagegen einer der Hauptbestandteile zu sein. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3.** 288—96. Juli. Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.) RÜHLE.

C. Hartwich, *Die indischen Bohnen.* Der Gehalt der giftigen indischen Bohnen an HCN schwankt nach den bisher hierüber vorliegenden Angaben von 0,25 bis 250 mg in 100 g. Wenn es nun auch gelingt, Bohnen mit geringem Gehalte an

HCN durch sachgemäße Zubereitung zu entgiften, so ist Vf. doch im Gegensatze zu ARRAGON (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **12.** 530; C. **1906.** II. 1849) der Ansicht, daß sie durchweg als Nahrungsmittel nicht zugelassen werden sollten; denn es besteht keine Gewähr, daß Bohnen mit hohem Gehalte an HCN auch völlig entgiftet werden können, und daß in jedem Falle bei ihrer küchengemäßen Zubereitung mit der gebotenen Sorgfalt verfahren werden wird. Bohnen mit einem gewissen Höchstgehalte an HCN zuzulassen, wie dies in Frankreich geschieht, wo 20 mg in 100 g als obere Grenzen gelten, ist auch nicht zu billigen, da es nicht durchzuführen ist, alle zur Einfuhr bestimmten Bohnen daraufhin zu prüfen, u. da dann die Möglichkeit vorliegt, daß durch Mischung giftiger Bohnen mit ungiftigen ein den gesetzlichen Vorschriften entsprechender Gehalt der Mischware an HCN erreicht wird. Eine dem Vf. vorliegende Probe mit 4,68 mg HCN in 100 g hat sich bei näherer Prüfung u. Mk. als eine solche Mischware erwiesen. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **45.** 75—77. 9/2.) RÜHLE.

Walter Busse, *Über die giftige Mondbohne (Phaseolus lunatus L.)* Veranlaßt durch die Mitteilung von HARTWICH (vgl. vorstehendes Referat) teilt Vf. mit, daß nach seinen, wie auch nach ARRAGONS Erfahrungen die Mondbohne bei sachverständiger Zubereitung in der Küche völlig entgiftet werden kann; Beweis hierfür ist die ausgedehnte Verwendung, die sie in Indien und Ostafrika als Volksnahrungsmittel findet. Durch genügend langes Kochen kann die Mondbohne ihrer giftigen Eigenschaften völlig beraubt werden, ebenso wie die giftige, gleichfalls HCN-haltige Spielart des Maniok. Wenn in Europa nach dem Genusse der Mondbohne Vergiftungsfälle beobachtet worden sind, so kann dies demnach nur auf mangelhafte Zubereitung zurückgeführt werden, wenn nicht auf den Genuß nachträglich verdorbenen Bohnengemüses. Wenn auch die Giftigkeit der Mondbohne je nach Standort und Varietät wechselt, und es selbst gelingt, HCN-freie Bohnen zu ziehen, Erfahrungen, über die auch GUIGNARD (Bull. d. Sciences Pharmacol. **13.** 129. 193. 337. 401; C. **1906.** II. 1849) berichtet, so ist doch stets damit zu rechnen, daß importierte Bohnen stark giftig sein können; da aber im europäischen Haushalte die Kenntnis der richtigen Zubereitung der Mondbohne nicht vorauszusetzen ist, so empfiehlt Vf. ein Verbot der Einfuhr derselben nach Deutschland, wie dies HARTWICH für die Schweiz getan hat. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13.** 737—39. 15/6. Berlin.) RÜHLE.

W. Schellmann, *Bananenmehl.* Das Bananenmehl, hergestellt durch Auslaugen der frischen Früchte durch W. und Trocknen des Unl. durch künstliche Wärme, besitzt einen hohen Nährwert und eignet sich bei der weiten Verbreitung der Banane in deutschen Schutzgebieten zur Ausfuhr. Vf. hat das Bananenmehl analysiert und gibt folgende Daten, neben welche zum Vergleich die eines indischen Bananenmehls gesetzt sind:

	Afrikanisches Mehl		Indisches Mehl	
Wasser	19,64%	—	12,63%	—
Asche	0,79 „	0,95%	1,57 „	1,77%
Stärke	74,71 „	85,36 „	74,02 „	83,37 „
Protein	3,69 „	4,41 „	4,25 „	4,79 „
Fett	0,51 „	0,61 „	0,98 „	1,11 „
Rohfaser	1,14 „	1,38 „	0,37 „	0,42 „

(Der Pflanzer **2.** 353—56. 29/12. 1906.) LÖB.

G. Salomone, *Konservierung von Früchten mit Formaldehyd.* Man konserviert vielfach Früchte bereits durch Eintauchen in 3%ig. Formalinlsg. u. darauffolgendes

Trocknenlassen. Durch Verss. mit *Kirschen*, *Pfirsichen*, *Trauben*, *Birnen und Äpfeln* zeigte Vf., daß die Früchte sich durch Eintauchen in 3%ig. MERCKsche Formalinlsg. konservieren lassen, u. zwar wurden um so weniger Früchte schlecht, je länger (10—60 Minuten) das Eintauchen gedauert hatte. Am leichtesten lassen sich Früchte mit leicht durchlässiger Schale und mit festem Fleisch konservieren, Birnen und Äpfel z. B. besser als Pfirsiche. Äußerlich zeigen sich die mit Formaldehyd behandelten Früchte kaum verändert, dagegen läßt sich in ihrem Saft Formaldehyd nachweisen, besonders wenn man die konservierten Früchte im H_2O-Dampf destilliert und das Destillat prüft. Formaldehyd verbindet sich bekanntlich mit den Eiweißsubstanzen. Wie daher zu erwarten und schon von anderer Seite auch behauptet worden, nimmt durch Behandlung mit Formaldehyd die Verdaulichkeit der Früchte ab. So fand Vf. z. B. bei Kirschen mit Gesamt-N 2,4% 14,3% desselben verdaulich, nach 20 Min. langer Einw. von Formaldehyd nur 10,3, nach 60 Minuten nur 5,0%. Die analogen Zahlen waren für Pfirsich: Gesamt-N 3,5, davon 24,0% verdaulich, nach 20′ 19,3 und nach 60′ 13,0; für Trauben: Gesamt-N 1,18, davon verdaulich 40,4, nach 20′ 33,5 und nach 60′ 24,4; für Birnen: Gesamt-N 1,3, davon verdaulich 11,3, nach 20′ 8,2, nach 60′ 3,1; für Äpfel: Gesamt-N 1,3, davon verdaulich 15,4, nach 20′ 10,1 und nach 60′ 5,5%. Nach diesen Verss. ist die neue Konservierungsmethode für Früchte vom Standpunkt der Ernährung aus durchaus nicht zu empfehlen. (Giorn. Farm. Chim. **56**. 289—94. 15/7.) ROTH-Cöthen.

Agrikulturchemie.

Ernst Murmann, *Versuche über die Salpeterbildung im Boden.* Vf. stellte Verss. an, in welchem Grade die Beigabe von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ zur Ackererde bei steigender Menge die Salpeterbildung beeinflußt, oder ob der Salpeter selbst bei Luftzutritt abnimmt. Es zeigte sich ein rapides Hinaufschnellen des Salpetergehaltes bei nur 0,1% $CaCO_3$, bei größeren Dosen (2%) scheint eine geringe Abnahme zu erfolgen. (Österr. Chem. Ztg. [2] **10**. 181. Pilsen. Juli.) BRAHM.

A. J. Van Schermbeck, *Über Humussäuren.* Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von MALKOMESIUS und ALBERT (Journ. f. prakt. Ch. [2] **70**. 509; C. **1905**. I. 288), indem er die Bezeichnung „*Humussäuren*" überhaupt als einen wissenschaftlichen Lapsus ansieht und auch im einzelnen die Versuchsergebnisse der genannten Arbeit für völlig wertlos hält. Vf. deutet die bisher als Humussäuren bezeichneten Fällungen als Absorptionskomplexe, welche sich bilden, indem Kolloide und Harze durch Elektrolyte zum Ausfällen gebracht werden. Schließlich gibt Vf. eine Vorschrift zur Best. der Acidität, sowie zur Melioration eines kranken Bodens. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 517—25. 31/5. Wageningen. Chem. Lab. der Reichslandwirtschaftl. Schule.) POSNER.

W. Van Dam, *Über den Gebrauch von Manganverbindungen als Düngemittel.* Den günstigen Einfluß, den Mn-Salze auf das Wachstum gewisser kranker Haferpflanzungen haben, möchte Vf. nicht ohne weiteres einer Veränderung des Bodens zugeschrieben sehen, wie dies SJOLLEMA (S. 424) tut. Vielmehr ist er auf Grund von Angaben der Literatur geneigt, sich diese Wrkg. als die Folge einer gesteigerten Chlorophyllbildung in der Pflanze zu erklären. (Chemisch Weekblad **4**. 391—97. 22/6. [Juni.] Leiden.) LEIMBACH.

Conrad Amberger, *Der Einfluß der Fütterung auf die Zusammensetzung des Butterfettes.* Bei 5 Butterproben, die von stark und anhaltend mit Rüben gefüt-

terten Kühen stammten, zeigten sämtliche Konstanten, abgesehen von der REICHERT-MEISSLschen Zahl (RMZ.), anormale Werte. Hierdurch wurden Fütterungsverss. an 2 Kühen veranlaßt, die den Einfluß einer sehr verstärkten Rübenfütterung, den einer Fütterung von Biertrebern, denen 3 Pfund Rohrzucker (entsprechend dem Zucker von 50 Pfund Rüben) zugelegt wurden, und endlich die Wrkg. eines aus angebrühten Malzkeimen bestehenden Futters aufklären sollten. Bei der ersten Fütterungsart ging die Menge der ungesättigten Säuren des Butterfettes zurück, während die Säuren mit niedrigem Mol.-Gew. und die flüchtigen unl. Säuren vermehrt wurden. Der Einfluß der Zuckerzulage äußerte sich in ähnlicher, wenn auch nicht so starker Weise. Die Malzkeime erniedrigten stark die RMZ., weniger stark die VZ. und die POLENSKEsche Zahl und erhöhten erheblich die Jodzahl. Es konnten demnach bei den gleichen Tieren durch den Wechsel von Fütterungsarten, die sich nicht oder nur wenig von den landläufigen unterschieden, Butterfette erhalten werden, die einmal Gemischen von Butterfett mit Pflanzenfett, das andere Mal Gemengen von Butterfett mit Talg, bezw. Margarine glichen. Die Schwankungen der Konstanten betrugen bei der RMZ. 15 Einheiten (16—31), bei der VZ. 20 Einheiten (219—239) und bei den Jodzahlen 18 Einheiten (21—39). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 614—21. 15/5. Erlangen. Unters.-Anst. f. Nahr.- u. Genußm.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Wyroubow, *Über die optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen.* Vf. polemisiert gegen WULFF (Ztschr. f. Krystallogr. **42**. 558; C. **1907**. I. 497), tadelt dessen Arbeitsmethode und hält aufrecht, daß wenigstens bei den beliebig mischbaren Körpern die Brechungsindices der Mischungen eine ununterbrochene lineare Funktion derjenigen ihrer Endglieder darstellen. (Bull. Soc. franç. Minéral. **30**. 94 bis 101. April.) HAZARD.

Fred Wallerant, *Über polymorphe Umwandlungen isomorpher Gemische von drei Körpern.* Gemische der Nitrate von Ammonium, Thallium und Cäsium krystallisieren beim Abkühlen so, daß die erstarrte M. stets eine Fläche mit nach unten gerichteter Konvexität aufweist, sind in einem gewissen Stabilitätsfelde regulär, erleiden aber dann nach der Beteiligung jedes der drei Körper abweichende Umwandlungen. Im allgemeinen werden sie bei der Abkühlung rhomboedrisch, pseudokubisch. Gemische, in denen das Thalliumsalz überwiegt, werden dann aber bei 80° oder ein wenig darunter rhombisch, in solchen mit reichlichem Ammoniumnitrat nehmen die kubischen Krystalle tetragonale Struktur in einem bestimmten Felde an und werden schließlich, wenn das Ammoniumsalz in ausreichender Menge vorhanden ist, in einem Felde monoklin und endlich rhombisch. In der Projektion erhält man zwischen den Stabilitätsbereichen der einzelnen Modifikationen Lagunen, innerhalb deren die kubischen Krystalle zum Teil die Symmetrie der einen, zum anderen Teil die der anderen Modifikation annehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1373—74. [17/6.*].) HAZARD.

A. Johnsen, *Tschermaks Zwillingstheorie und das Gesetz der Glimmerzwillinge.* TSCHERMAK schreibt der Krystallmolekel 3 Hauptanziehungsrichtungen zu, a, b, c, parallel drei nicht in einer Ebene liegenden Krystallkanten, und erklärt, je mehr „Molekularlinien" zusammenfielen, desto wahrscheinlicher sei die Zwillingsbildung. Demnach sei seine 1. Art, bei der +a u. +b mit —a′ u. —b′ zusammenfallen, häufiger als die 2. Art (+a u. +a′). Vf. erklärt die Identifizierung der

3 Hauptanziehungsrichtungen mit Krystallkanten unter Vernachlässigung der Flächennormalen für willkürlich u. entwickelt, daß die 2. Art ebenso wahrscheinlich und häufig ist, wie die erste. Nach ihm lautet das Gesetz der TSCHERMAKschen Glimmerzwillinge: Zwillingsachse = [310], der BRÖGGERschen Eudidymitzwillinge = [130], der BRÖGGERschen Hydrargillitzwillinge = [130], der BEER-PLÜCKERschen Cyanitzwillinge = [010]. Diese Deutung der Glimmerzwillinge ist mit der TSCHERMAKschen so lange identisch, als Abweichungen der Winkel [110]: [1$\bar{1}$0] von 120° nicht gefunden sind. Die Drillingswinkel des Natriumuranylacetats des Eudidymits und Hydrargillits nähern sich der hexagonalen Symmetrie mehr als die Rechnung ergibt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 400—9. 1/7. Königsberg.) HAZARD.

L. **Hezner**, *Zur topischen Zahl.* Vf. hat gefunden, daß die topische Zahl (vergl. SOMMERFELDT, Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 2; C. **1907**. I. 752) auch für den größten Teil der krystallinischen Schiefer, und zwar der Erstarrungsgesteins- wie Sedimentabkömmlinge gilt, ja daß auch sehr viele für die krystallinen Schiefer typische Mineralien die gleiche Zahl zeigen. Man wird also nach einem allgemeineren Grunde suchen müssen, als ihn die magmatische Differentiation bietet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 438—42. 15/7. Zürich.) HAZARD.

J. C. H. **Mingaye**, *Notizen aus dem chemischen Laboratorium, Department of Mines.* Genaue Unterss. haben die *Ggw. von Vanadium* in geringen Mengen in den verschiedensten *Gesteinen und Mineralien* erwiesen. So fanden sich in 13 Basaltproben Spuren bis 0,06%. Grünlichgelbe Flecken auf Eisenerzen, sowie Bauxitproben enthielten V. Auch in grüngelb gefärbten Tonbändern in der Kohle von Leconfield Colliery ließ es sich nachweisen, während die Kohle selbst 0,02—0,12% ergab. Bogheadkohle lieferte 0,01—0,05%. An Ziegeln aus Tonen der County of Cumberland zeigt es sich durch gelbgrüne und rötliche Flecken an, die diese bei der Oxydation an der Luft annehmen. Diese färbende Substanz ist in W. mit gelblicher Farbe l. und besteht im wesentlichen aus V u. K. Weißer Ton von Newbridge (County of Bathurst) lieferte 0,08% und in der Asche einer argentinischen Braunkohle, die 0,63% der Braunkohle ausmacht, fanden sich 38,22% V_2O_5. Aschenrückstände schottischer Ölschiefer gaben 0,01—0,12% V_2O_5. — Eine Analyse von *Montanit* aus der Nanina Bismuth Mine (bei Yars, N.S.Wales) zeigte 57,73 Bi, 19,15 Te, Spur Se, 0,40 Fe, 0,24 Cu, 1,78 Mn, 0,08 Mg, Spuren Ca, 2,52 Rückstand, 1,05 CO_2, 1,61 H_2O, 15,44 H_2O, D. 6,823. (Rec. of the Geol. Surv. of N.S.-Wales **7**. 219—21; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. I. 411. 13/7. Ref. PHILIPP.) HAZARD.

O. **Bütschli**, *Über Gaylussit und ein zweites Doppelsalz von Calcium- und Natriumcarbonat.* (Vgl. C. **1907**. I. 1138.) Im Anschluß an gelegentliche Beobachtungen über die Einw. starker Kalilauge auf die aus kohlensaurem Kalk bestehenden Skelettnadeln gewisser tierischer Schwämme hat Vf. gefunden, daß man hierbei zwei hexagonal krystallisierende Doppelsalze von K_2CO_3 und $CaCO_3$ erhalten kann nämlich (A) $2CaCO_3, 3K_2CO_3, 6H_2O$ und (B) $CaCO_3, K_2CO_3$. Vf. hat nun den sogenannten *Gaylussit* näher studiert. Der Gaylussit kann leicht erhalten werden, wenn man 4—5 g $CaCl_2$ in wenig W. löst und mit viel gesättigter Sodalsg. übergießt. Die gallertartige Fällung von amorphem $CaCO_3$ geht in einigen Stunden in Gaylussit über. Derselbe entsteht auch, wenn man die oben erwähnten Kaliumdoppelsalze mit Sodalsg. behandelt. Der Gaylussit verwittert bei 105° rasch. Trockenes, gefälltes $CaCO_3$ liefert bei 40—50° mit Sodalsg. keinen oder sehr wenig Gaylussit. Mit einem Gemisch von gleichen Teilen 35%ig. Natronlauge und gesättigter Sodalsg. entstehen dagegen rhombische oder monokline Krystalle eines anderen Doppelsalzes. Bleibt bei 105° völlig unverändert. Die Zus. dieses Salzes

ist anscheinend $Na_2CO_3, CaCO_3, 2H_2O$. Beide Natriumdoppelsalze geben mit Pottaschelsg. das obengenannte Kaliumdoppelsalz (A). (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 556–60. 14/6. Heidelberg.) POSNER.

A. Lacroix, *Ein neues Mineral aus den heißen Fumarolen der jüngsten Vesuveruption.* Vf. untersucht die Fumarolenprodd. im Dünnschliff oder als Pulver in Canadabalsam und benutzt die chemische Analyse und Synthese zur Sicherstellung der gewonnenen optischen Resultate. Prodd. sehr h. Fumarolen eines im vergangenen Oktober noch weißglühenden Lavastromes enthielten zunächst neben Sulfaten sehr reichliche Chloride, später fast nur noch Sulfate und unter diesen Aphthitalit, optisch wohl charakterisiert. In einigen Stufen des letzteren wurden winzige, dünne Lamellen eines stark doppeltbrechenden, einachsigen, optisch negativen Minerals beobachtet, die sich durch W. herauswaschen ließen und alsdann bisweilen schöne, hexagonale Konturen aufwiesen. Kochendes W. zersetzt dieselben, und in dem schweren Rückstand findet man alsdann Anglesit. Das Mineral ist wasserfrei, schm. leicht, ist in HNO_3 l. und gibt Rkk. auf H_2SO_4, Pb, K und Na. Die Analyse ergibt nach Abzug der Verunreinigungen (Hämatit, NaCl) 29,4 SO_3, 54,8 PbO, 12,3 K_2O, 3,5 Na_2O oder annähernd die Formel $SO_4(K, Na)_2 \cdot SO_4Pb$. Vf. schlägt als Name für das leicht künstlich darzustellende Mineral *Palmierit* vor u. stellt dasselbe zum Glauberit, Vanthoffit und Langbeinit. — In Gestalt von stark doppeltbrechenden, optisch negativen und einachsigen Rhomboedern (gelegentlich mit dem Prisma) fand Vf. auch das Aluminiumchlorid, den *Chloraluminit*, in den Fumarolenprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1397—1401. [24/6.*]) HAZARD.

Paul Gaubert, *Über die Brechungsindices einiger Mineralien.* Vf. ermittelte im Natriumlicht die Brechungsindices des *Heulandits* (hier zugleich die Änderung derselben beim Ersatz des W. durch Erhitzen in verschiedenen Fll.), *Syngenits*, *Erythrins*, *Apatits*, *Gorceixits*, *Pharmakosiderits*, *Willemits u. Beryllonits.* An dem gleichen Material hatte JANNETTAZ die Wärmeleitung studiert. Wegen der Zahlen sei auf das Original verwiesen. (Bull. Soc. franç. Minéral. **30**. 104—8. April.) HAZARD.

W. Wahl, *Die Enstatitaugite. Eine Untersuchung über monokline Pyroxene mit kleinem Winkel der optischen Achsen und niedrigem Kalkgehalt.* Von den Pyroxenen der Diabase von Föglö (Ålands-Inseln) und der Westküste des Onegasees werden neue Analysen gegeben, im übrigen zeigte die Unters. der verschiedensten monoklinen Pyroxene aus Diabasen, Pyroxenandesiten, Gabbros, Basalten, dem Siderolith von Uifak und Meteoriten, daß der kleine optische Achsenwinkel Pyroxenen zukommt, die sich hauptsächlich durch ihren niedrigen Ca-Gehalt ähneln, und daß alle diese kalkarmen Pyroxene zu isomorphen Serien gehören, deren Endglieder einerseits die monoklinen Pyroxene der Diopsid-Hedenbergitreihe und die diopsidischen und basaltischen Augite sind, andererseits die einfachen Magnesium- u. Eisenmetasilicate. Weiter scheinen die Sesquioxyde in den basaltischen Augiten und anderen sesquioxydreichen Augiten nicht an das MgO-Silicat, sondern an das CaO-Silicat gebunden zu sein, dann wäre das TSCHERMAKsche Mg-Al-Silicat allgemein durch das von demselben Autor beim Meteoriten von Angra dos Reis erwähnte Silicat $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ zu ersetzen. Der Unbequemlichkeit, Glieder der von ihm speziell untersuchten Gruppe immer durch Aufrechnen ihrer Eigenschaften zu charakterisieren, sucht Vf. dadurch zu begegnen, daß er der ganzen Gruppe die Bezeichnung *Enstatitaugite* verleiht, weiter möchte er die monoklinen Pyroxene der Chondrite, die sich optisch von den rhombischen hauptsächlich durch ihre schiefe Auslöschung unterscheiden, *Klinoenstatit*, *Klinobronzit* und *Klinohypersthen* nennen. (TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. **26**. 1—131. Helsingfors.) ETZOLD.

Peter Tschirwinski, *Krokydolith aus dem Bezirk Minussinsk in Sibirien.* Das dem Riebeckit, bezw. dem Krokydolith bei Griquatown (Südafrika) nahestehende Mineral bildet 3—5,5 cm dicke, sehr harte (7,5) Platten, die zur Plattung stengeligfaserig struiert sind. D^{18}. 3,16. U. Mk. zeigen die Fäserchen starke Licht-, aber sehr schwache Doppelbrechung (positiv). Optischer Charakter der Hauptzone negativ. Nach der Analyse 53,90 SiO_2, Spuren TiO_2, 16,89 Fe_2O_3, 7,92 FeO, 0,44 CaO, 1,12 MgO, 0,96 H_2O, 18,77 K_2O + Na_2O (aus der Diff.) ist auf die Formel $2\,Na_2O \cdot (Fe, Ca, Mg)O \cdot Fe_2O_3$, $6\,SiO_2$ oder $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$ + $(Fe, Ca, Mg)SiO_3$ + Na_2SiO_3 zu schließen. Na_2SiO_3 ist im Pektolith nachgewiesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 435—38. 15/7. Kiew.) HAZARD.

O. Mügge, *Radioaktivität als Ursache der pleochroitischen Höfe des Cordierits.* Da viele Mineralkrystalle durch Radiumbestrahlung farbig werden, war zu vermuten, daß manche Minerale der Radioaktivität der Gesteine und ihrer Zersetzungsprodd. ihre Farbe verdanken. Besonders stark radioaktiv ist der Zirkon, und es gelang, die vom Cordierit bekannten Höfe desselben durch Auflegen von Radiumbromid nachzuahmen. Diese Höfe wurden auch wie die natürlichen durch Erhitzen schwächer. Da der Gehalt des Zirkons an radioaktiver Substanz nur wenige Milliontel Prozente ausmacht, scheint es erklärlich, daß die natürlichen Höfe nur sehr langsam entstehen und den Cordieriten junger Gesteine fehlen. Damit könnte umgekehrt aus dem Dasein von Höfen auf ein beträchtliches Alter geschlossen werden. Entsprechende Verss. mit Biotit sind im Gange. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 397—99. 1/7. Königsberg.) HAZARD.

O. Stutzer, *Der Stammbaum der Erzlagerstätten.* Vf. faßt seine Erörterungen der Bedingungen und Möglichkeiten, unter denen sich Erze abscheiden, in der folgenden genetischen Tabelle zusammen: I. Erzlagerstätten primärer Entstehung (das Metallatom entstammt einem Eruptivherde). a. Magmatisch entstandene Lagerstätten, nämlich: 1. Magmatische Ausscheidungen in situ, 2. magmatische Gänge, 3. magmatische Ergüsse. b) Kontaktlagerstätten (Entstehung: magmatisch-pneumatolytisch oder pneumatolytisch-hydatogen?). c) Erzgänge pneumatolytisch-hydatogener Entstehung (Übergänge nach unten zu in magmatisch-pneumatolytische und schließlich magmatische Gebilde, nach oben zu in hydatogen-pneumatolytische und schließlich in rein hydatogene Erzgänge). d) Erzgänge hydatogener Entstehung (Absätze juveniler Gewässer, nämlich: 1. gangförmige Erze (typische Gänge, Imprägnation poröser Schichten, Verdrängung ll. Gesteine), 2. schichtige Erze (Quellsinter, Sediment unter Wasserbedeckung). — II. Erzlagerstätten sekundärer Entstehung. a) Entstanden durch mechanische Umlagerung anderer Erzlagerstätten oder metallhaltiger Gesteine. b) Entstanden durch chemische Auslaugung eines im Gestein schon früher vorhandenen Metallgehaltes und durch Wiederabsatz (gangförmiger Absatz, schichtiger Absatz). (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55**. 317—20. 29/6. Freiberg i. S.) ETZOLD.

O. Stutzer, *Anorganische Graphitvorkommen in Lappland.* SVENONIUS fand Graphit an der Grenze: Gabbro und Granit, resp. Syenitgranulit, also zwischen Eruptivgesteinen, Vf. in zersetztem Gabbro, also in einem Eruptivgestein. Vermutet wird, daß dieser Graphit auf anorganischem (pneumatolytischen?) Wege entstanden sei. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 433—35. 15/7. Freiberg i. S.) HAZARD.

J. C. H. Mingaye, *Monazitvorkommen in den Beachsanden des Richmond River, N. S.-Wales.* In den gold-, platin-, osmiridium- und zinnführenden Sanden ist seit kurzem auch Monazit entdeckt worden. Ein Sand ergab nach Ausschlämmen des Pt, Au u. der reichlichen Zinnerze:

P_2O_5	Ce_2O_3	$La_2O_3 + Di_2O_3$	Y_2O_3	ThO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO
18,89	22,42	22,95	0,16	0,46	6,68	0,14	2,08	Sp.

CaO	MgO	ZrO_2	SnO_2	Ta_2O_5	H_2O	Summe	D.
1,32	Sp.	15,36	9,03	1,10	0,10	100,69	5,224.

Methode im allgemeinen nach PENFIELD. (Rec. of the Geol. Surv. of N. S.-Wales **7**. 222—26; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. I. 411—12. 13/7. Ref. Philipp.) HAZARD.

G. Bardet, *Einschlüsse von Quarzkrystallen, Rutil und Eisenspat in einem Quarz aus Uruguay.* Der untersuchte große Quarzkrystall schließt ein Eisenspatrhomboeder, zahlreiche Rutilnadeln in sagenitischer Verwachsung und mehrere kleine Quarzkrystalle ein, welch letztere vom Rutil durchspießt werden. (Bull. Soc. franç. Minéral. **30**. 101—4. April.) HAZARD.

A. de Romeu, *Die paläozoischen, nicht granitischen Ganggesteine der Pyrenäen.* Die untersuchten, im allgemeinen dunklen Ganggesteine setzen im Granit und Paläozoicum der Pyrenäen auf. Ihre Bestandteile gehören zwei Generationen an, von denen die erste stärker differenziert ist als die zweite. Folgende 5 Typen werden unterschieden: 1. Typus Riou-Maou, Hornblendelabradorit, 2. Typus Vallée du Lys, Mikrodiorit mit Labrador und Hornblende, 3. Typus Lac Bleu, intersertaler Diabas, durch Verfeinerung des Korns in sehr glasigen Labradorit übergehend, 4. Typus Arbizon, gleichfalls ein intersertaler Diabas, der in einen vom Labradorit des Lac Bleu sehr abweichenden Augitandesit übergeht, 5. Typus Piquette, hornblendeführender Augitandesit. — 3 und 4 sind von den ophitischen Diabasen, die nur in kleinen Massiven, nicht in Gängen auftreten, scharf abgehoben. Von allen den Typen werden zahlreiche Analysen gegeben und auf Grund derselben Vergleiche gezogen. (Bull. Soc. franç. Minéral. **30**. 110—216. Mai.) HAZARD.

H. F. Bain, *Sedigenetische und igneogenetische Erze.* Die sedigenetischen Erze sind durch mechanische oder chemische Konzentration eines schon im festen Gestein vorhanden gewesenen Mineralgehaltes, also meist auf sedimentärem Wege entstanden. Der Metallgehalt igneogenetischer Erze entstammt direkt einem Eruptivgesteine. Beide Entstehungsweisen können ineinander übergehen (sedi-igneogenetische und igneo-sedigenetische Erze). (Economic Geology **1**. 331—39; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. I. 406. 13/7. Ref. STUTZER.) HAZARD.

E. Ebler, *Über die Radioaktivität der Maxquelle in Bad Dürkheim a. d. Hardt.* (Vgl. Verh. naturhist.-med. Ver. Heidelberg [N. F.] **8**. 435; C. **1907**. I. 1281.) Das erste Glied der RaUTh-Reihe, ein radioaktives Alkalimetall, ist bislang unbekannt. Vielleicht findet es sich neben Rb und Cs in dem Quellwasser und den Sedimenten der Dürkheimer Maxquelle, die ihrer Zeit der Spektralanalyse die ersten neuen Elemente lieferten. Die Elektroskope des Vfs. erlauben die Best. von 5—6 Volt bei Spannungen von 100—250 Volt.

Das getrocknete und jeder elektrostatischen Ladung beraubte Quellgas (meist CO_2) wird direkt in die App. eingeführt. Der Emanationsgehalt wird berechnet unter Berücksichtigung des Zerstreuungsvermögens gewöhnlicher CO_2 vom selben Feuchtigkeitsgehalt und der induzierten Aktivität. Die mit 1 l Quellgas enthaltene Emanation unterhält einen Sättigungsstrom von $7{,}7 \times 10^{-3}$ E.S.E. Zur Unters. des Quellwassers wird das Fontanoskop von ENGLER und SIEVEKING benutzt. Die in 1 l Maxquellenwasser enthaltene Emanation unterhält einen Sättigungsstrom von $2{,}4 \times 10^{-3}$ E.S.E. (Verhältnis zwischen den Konzentrationen der Emanation im Gasraum und im W. 0,33.) Die Quelle liefert in 24 Stunden 20 kg Sediment. In 10 g kann spektroskopisch kein Ba nachgewiesen werden. 125 g lufttrockenes Sediment unterhalten, 12 Stunden nach der Entnahme aus der Quelle, einen Sät-

tigungsstrom von 32×10^{-3} E.S.E., nach drei Monaten beträgt der Strom nur noch $12{,}8 \times 10^{-3}$ E.S.E. Dieser Wert bleibt dann konstant (Beobachtungsdauer 5 Monate). Die Aktivität des Sediments ist im Vergleich zu der des Gases u. des W. hoch.

Die Halbierungskonstante der Emanation ist im Mittel 4,34 Tage (für Ra im Mittel 3,8 Tage). Die ersten Werte schwanken stark, später ergeben sich konstante, aber etwas zu hohe Werte, so daß das Vorhandensein einer geringen Beimischung einer langsamer als Ra-Emanation zerfallenden Emanation nicht ausgeschlossen ist.

Die induzierte Aktivität des Sediments wird auf einem negativ aufgeladenen Pb-Draht niedergeschlagen, beim Gas wird die Fontanoskopkanne benutzt. Die von der Quellemanation hervorgerufene induzierte Aktivität ist zum größten Teil mit induzierter Radiumaktivität identisch. Doch ist vielleicht noch eine geringe fremde Beimengung vorhanden (Th oder Radiothorium?). Die chemisch-analytische Unters. des Sediments kann allein hier Klarheit schaffen.

Ausgekochtes, filtriertes Quellwasser zeigt noch nach 1 Monat eine Aktivität, die einem Sättigungsstrom von $0{,}27 \times 10^{-3}$ E.S.E. pro l entspricht. Wenn die radioaktive Substanz Ra ist, würden ca. 250 l W. so viel Ra enthalten wie 1 g Uranpecherzrückstände. 1 l nochmals ausgekochte Mutterlauge (D^{15}_{4}. 1,315) unterhält nach 2 Wochen noch einen Strom von $2{,}03 \times 10^{-3}$ E.S.E. Die Vermutung, daß das so angereicherte Element zur Alkaligruppe gehört, liegt nahe, da die bekannten Elemente leichter sedimentiert werden. Ba läßt sich selbst in 10 l Quellwasser nicht nachweisen, ebensowenig hat BUNSEN in der Mutterlauge Ba gefunden, nur Sr, Mg und Ca. Scheidet man die Erdalkalien aus der Mutterlauge ab, so ist der Nd. nicht aktiv, sondern alle Aktivität ist in der Lsg. geblieben! Auch der Sulfatniederschlag ist inaktiv!

Die Mutterlauge wird vom Vf. weiter untersucht; der Vf. untersucht ebenfalls die von BUNSEN aus der Dürkheimer Mutterlauge dargestellten Rb- und Cs-Rückstände und prüft, ob auch andere Cs- und Rb-Vorkommnisse radioaktiv sind. (Verh. d. naturhist. u. med. Ver. zu Heidelberg [2] **9**. 87—115. Juni. [April.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab. Sep. v. Vf.) W. A. ROTH-Greifswald.

Feruccio Zambonini, *Über die Radioaktivität des Cotumnits vom Vesuv.* Der Vf. beginnt mit der Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten über die Radioaktivität italienischer Laven, Tuffe u. dgl. Die Radioaktivität kann aber in solchen Massen sehr ungleichmäßig verteilt sein, und eine Unters. der einzelnen Mineralien empfiehlt sich. Der Cotumnit als Pb-haltiges Mineral, der bei jedem Ausbruch auftritt, reizt besonders zur Unters., weil sich das Pb in allen radioaktiven Mineralien (als Zerfallsprod. des U?) findet. Ein Cotumnitvorkommen von einer im April 1906 entstandenen Fumarole bei der Punta del Nasone zeigte sich 1,1 mal so aktiv als Uranylnitrat; etwa ebenso stark war ein Cotumnit von 1872; er ist also das weitaus aktivste italienische Mineral. Die Vermutung ist diskutabel, daß die schwache Radioaktivität der Laven und Tuffe zum guten Teil von kleinen Einsprengungen Pb-haltiger Mineralien herrührt. Im Cotumnit ist kein U nachgewiesen worden. An den Fumarolen des Vesuvkraters kommen noch mehr stark aktive Mineralien vor. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 975—78. 16/6.) W. A. ROTH-Greifswald.

Kotora Jimbo, *Allgemeine Notiz über japanische Meteoriten.* Bekannt sind 30 Meteoriten, die 16 Fällen entsprechen und in der Hauptsache Steine sind. Von Yonōzu, Kesen und Shirohagi werden Analysen gegeben. In letzterem fand KODERA 89,497 Fe, 9,303 Ni, 0,827 Co, 0,011 Sn, 0,138 Cu, 0,064 P, 0,219 S, 0,219 C, 0,027 Unl. in HCl. D. 7,88. Gewicht 22,7 kg, entdeckt 1890. (Beitr. z. Min. v. Japan **1906**. Nr. 2. 30—52; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. I. 367—69. 13/7. Ref. BAUER.) HAZARD.

O. C. Farrington, *Der Rodeometeorit.* Der 1852 gefundene, 44,1 kg schwere,

zuerst als Amboß in einer Schmiede benutzte Oktaedrit enthält kleine Plessitfelder umschließende und von Schreibersit durchkreuzte Lamellen, die von Wickelkamazit eingehüllt werden. Ein graphitartiger, zerreiblicher Knollen mit D. 2,38, frei von Kamazithülle, soll mit Eisencarbid gemengter Graphit sein. NICHOLS fand 89,84 Fe, 8,79 Ni, 0,28 Co, 0,07 Cu, 0,80 P, 0,02 S, 0,09 C. Das Eisen hat Ähnlichkeit mit dem von Bella Roca. (Field Columbian Museum. Geol. Ser. **3**. [1] 1—6; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. I. 362—63. 13/7. Ref. LINCK.) HAZARD.

O. C. Farrington, *Der Shelburne- und der South Bend-Meteorit.* Der erstere Chondrit fiel am 13. Aug. 1904 abends 8 Uhr durch das Holzdach eines Schuppens u. ist schon von BORGSTRÖM beschrieben worden. Er hat D. 3,504, ist leicht zerreiblich, enthält Chondren von Enstatit u. Olivin u. wird von Nickeleisen u. Troilit durchzogen. — South Bend ist ein Pallasit, wurde 1893 gefunden, wiegt 2,374 kg. hat D. 4,28, enthält in Eisen eingelagerte, bis 12 mm große Olivine, mit Graphithülle, um die sich stellenweise eine Tänitlamelle, im übrigen aber dicke Kamazitbalken legen. Die Zwickel zwischen den Kamazitbalken sind mit Plessit erfüllt. NICHOLS fand 90,22 Fe, 9,35 Ni, 0,26 Co, 0,11 Cu, 0,05 P, 0,05 S. (Field Columbian Museum. Geol. Ser. **3**. [2] 1—23; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. I. 365. 13/7. Ref. LINCK.) HAZARD.

E. Cohen, *Meteorstein, gefallen bei der St. Markus-Missionsstation, Transkei, am 3. Januar 1903.* Die Arbeit wurde nach dem Tode des Vfs. von KLEIN veröffentlicht. Der 13,783 kg schwere Chondrit ist sehr fest und erweist sich durch Eisenerzpartikel stark getrübt, so daß man nur Enstatit, Olivin, Nickeleisen, Troilit, vielleicht noch Quarz erkennen kann. Die Chondren bestehen entweder aus Eisen mit Olivin und Enstatit oder aus Olivin oder am häufigten aus Enstatit. Aus den 5 Analysen der l. und unl. Anteile ergibt sich die Zus. aus 45,96 Enstatit, 19,45 anderen Silicaten, 19,27 Nickeleisen, 14,05 Troilit, 0,32 Schreibersit, 0,18 Oldhamit, 0,41 Calciumchlorid, 0,36 C. (Annals of South. African Mus. **5**. 1—16; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. I. 369—70. 13/7. Ref. LINCK.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Alfred Kürth, *Über die neueren Methoden der Härteuntersuchung.* Die in der Mineralogie benutzte Ritzmethode ist relativ und willkürlich; der Abstand der Skalen ist sehr ungleich. Besser ist die Methode, mit ein und demselben harten Werkzeug zu ritzen, bei verschiedener Belastung u. unter Ausmessung der Ritzbreite. Das Eindruckverf. (Pressung zweier kreuzförmig gelagerter Zylinder desselben Materials, bis ein bleibender Eindruck entsteht, u. Messung der dazu nötigen Belastung) ist nicht einwandsfrei. Nach BRINELL mißt man den Eindringwiderstand, der sich einer gehärteten Stahlkugel entgegensetzt. Die Härte ist der Quotient aus kg Belastung u. qmm der Eindrucksfläche. So sind z. B. die folgenden Werte erhalten: *Pb* 5,7, *Sn* 14,5, *Al* 38,0, *Zn* 46,0, *Au* 48,0, *Sb* 55,0, *Ag* 59,0, *Cu* 74,0, *Stahl* 107 bis 232. (Physikal. Ztschr. **8**. 417—19. 15/6. [16/5.].) W. A. ROTH-Greifswald.

P. Malherbe, *Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten.* Vf. beschreibt einen App. zur Best. der CO_2 in Carbonaten aus der Differenz. Die entweichende CO_2 wird in einem kleinen, mit dem Entwicklungsgefäße verbundenen Absorptionsgefäße getrocknet, dessen einzelne Teile zum Zwecke besserer Reinigung leicht auseinander zu nehmen sind. Handelt es sich um die Unters. von Carbonaten, deren Zers. durch konz. HCl in der Wärme vorgenommen werden muß, so ist es nötig, das Absorptionsgefäß statt mit H_2SO_4 mit H_2O oder verd., CO_2-freier Alkalilauge zu füllen und die entweichende CO_2 durch an dieses angeschlossene und mit entwässertem $CuSO_4$ u. a. gefüllte U-Röhrchen zu leiten. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 261—63. 15/7.) RÜHLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Abänderung des Ureometers von Regnard.* Vf. hat die Kautschukverschlüsse des REGNARDschen Ureometers durch eingeschliffene Glasstöpsel ersetzt, von denen der eine, durch den das Gas entweicht, in einen Tubus ausläuft, während der andere als Ventil ausgebildet ist, um Druckunterschiede im Inneren des App. beim Beginn eines Vers. ausgleichen zu können. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 263—64. 15/7.) RÜHLE.

Wendler, *Präzisions-Plan-Butyrometer.* Vf. beschreibt ein neues Butyrometer, das sowohl für das Säure-, als auch für das Salverfahren (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 185; C. **1907**. I. 1809) zur Unters. von Voll- und Magermilch gebraucht werden kann. Es entspricht in seinem oberen Teile den bekannten GERBERschen Präzisionsbutyrometern; der untere Teil ist auch, um eine bessere Ablesung zu ermöglichen, plan ausgebildet, aber noch mehr verjüngt als diese, wodurch eine Teilung in $^1/_{200}$ % möglich wird, und eine Schätzung von $^1/_{100}$ % nicht schwierig sein dürfte. Ferner ist an Stelle des birnenförmigen Endes der bisherigen Präzisionsbutyrometer ein Schraubengewinde angebracht, das mit einem mit Gummieinlage versehenen Metallschraubenkopf verschlossen werden kann. Indem man diesen lüftet, wird ein leichteres Einstellen der Fettsäule zum Ablesen der Fettprozente und ein schnelleres Reinigen des Butyrometers ermöglicht. (Milch-Ztg. **36**. 316. 6/7. Leipzig. Lab. von Dr. N. GERBERS Co.) RÜHLE.

Francis G. Benedict u. **Frank P. Fletcher**, *Über die Verbrennungsgeschwindigkeit und den in einer Calorimeterbombe entwickelten Druck.* Für die Feststellung, welche Größe eine Calorimeterbombe besitzen muß, welche Wandstärken erforderlich sind, und welche Widerstandsfähigkeit die anderen Teile besitzen müssen, sind Messungen der während der Verbrennungen entwickelten Drucke von Wichtigkeit. Die jetzt gewählten Proportionen der Bombe sind empirische u. zweifellos mit einem sehr großen Sicherheitsfaktor behaftet. Nach unveröffentlichten Messungen von SNELL kann eine BERTHELOT-ATWATERsche Bombe Drucken von 4500 Pfund pro Quadratzoll widerstehen, ohne eine merkbare Ausdehnung zu erleiden. Bei einem solchen Drucke war es unmöglich, den Deckel der Bombe durch Blei dicht zu erhalten. Aus dem Kubikinhalt der Bombe, dem Gasdruck nach der Füllung mit Sauerstoff und dem Gesamtbetrag der bei einer Verbrennung entwickelten Wärme kann der im Innern der Bombe während der Verbrennung entwickelte Druck annähernd berechnet werden. Die Drucke, die theoretisch unter den üblichen Bedingungen auftreten können, sind weit geringer, als die Drucke, denen nach den erwähnten Verss. eine BERTHELOT-ATWATERsche Bombe leicht zu widerstehen vermag. Um festzustellen, ob die M. des für die Bombe verwendeten Metalls nicht verringert werden könne, haben Vff. genaue Messungen der während der Verbrennung typischer Materialien in der Bombe auftretenden Drucke ausgeführt. Die Bedingungen wurden so gewählt, daß die Verbrennungen zwar schnell, aber nicht explosionsartig verliefen. Die Verbrennungsgeschwindigkeit konnte deshalb mit einem gewissen Grade von Genauigkeit bestimmt werden. Diese Verss. führten zu den folgenden Ergebnissen: 1. Bei einem Anfangsdruck von 300 Pfund übersteigt der Druck in der Calorimeterbombe selten 700 Pfund. — 2. Der Druck steigt mit der Menge des Materials, doch ist der Druck dem Gewicht der Subst. nicht proportional. — 3. Je größer der Anfangsdruck ist, um so größer ist der Maximaldruck, doch wurde keinerlei Regelmäßigkeit und Proportionalität beobachtet. — 4. Bei Verwendung von Kapseln mittlerer Größe zeigte sich eine deutliche Tendenz zur Herabsetzung des Maximaldrucks und zur Verlangsamung der Verbrennung. Kapseln anderer Größe hatten einen ähnlichen, aber weniger deutlichen Einfluß. — 5. Wird das Material in Kugelform in die Bombe gebracht, so zeigt sich in allen Fällen eine

deutliche Verringerung des Maximaldrucks und eine Verlangsamung der Verbrennung. — 6. Die Beimengung von inaktivem Material ist ohne merkbaren Einfluß auf den Maximaldruck, verringert aber deutlich die Verbrennungsgeschwindigkeit. — 7. Im Gegensatz zu bituminösen Kohlen sind bei der Verbrennung von Anthrazitkohle Maximaldruck und Verbrennungsgeschwindigkeit gering. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 739—57. Mai. Wesleyan Univ. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Alexius von 'Sigmond, *Über die praktische Bedeutung der chemischen Bodenanalyse.* Vf. untersuchte 100 verschiedenartige Böden Ungarns auf chemischem Wege, um die Löslichkeitsverhältnisse der im Boden vorkommenden Phosphate mit der Assimilierbarkeit derselben zu vergleichen. Vf. konnte mit der von ihm angewendeten Methode ebenso sicher wie durch Topfverss. feststellen, ob ein Boden einer Phosphorsäuredüngung bedürftig ist oder nicht. Aus den erhaltenen Resultaten schließt Vf., daß Böden, in welchen die Menge der leicht assimilierbaren P_2O_5 75—80 mg P_2O_5 pro 100 g Boden beträgt oder übertrifft, keiner Phosphorsäuredüngung bedürftig sind. Dieser Vorrat an leichtassimilierbarer P_2O_5 im Boden genügt für die Bedürfnisse der Kulturpflanzen. Diejenigen Böden, die weniger leicht assimilierbare P_2O_5 enthalten, müssen in Unterabteilungen geordnet werden, gemäß der Basizität des Bodens. Vf. versteht unter Basizität die Menge Säure in mg N_2O_5 ausgedrückt, die zur Titrierung von 25 g Bodenprobe benutzt wird. Hierbei zeigte es sich, daß in Böden, die P_2O_5-Düngung verlangen, die Menge der leicht assimilierbaren P_2O_5 mit der Basizität des Bodens zunimmt. Die Basizität des Bodens scheint die Assimilierbarkeit der Bodenphosphate bedeutend herabzusetzen. Nach Ansicht Vfs. spielt die chemische Rk. und der chemische Typus der Bodenarten bei den Fragen der Pflanzenernährung, in weiterem Sinne beim Pflanzenwachstum eine nicht untergeordnete Rolle. Das Verf. der chemischen Bodenanalyse besteht 1. aus der Best. der Basizität des Bodens, — 2. aus der Zubereitung der Bodenlsg., — 3. aus der Best. der P_2O_5. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **10**. 581—603. 23/5.*. Univ. Ofen-Pest. Vortrag auf d. VIII. Intern. landw. Kongreß.) BRAHM.

Tunmann, *Über das Jod und den Nachweis desselben in der Laminaria.* Der qualitative Nachweis des Jods in der Laminaria ist am einfachsten und sichersten auf mikrochemischem Wege zu führen. Man bringt das Präparat in einen Tropfen W., in welchem man etwas Stärke verrieben hat, legt das Deckglas auf und läßt vom Rande her 1—2 Tropfen konz. HNO_3 zufließen. Statt HNO_3 läßt sich auch $FeCl_3$ verwenden, mit dem man am besten das Präparat betupft. Höchstwahrscheinlich kommt das Jod nur im Zellinhalte vor. Quantitative Beststs. des Jods nach VAN ITALLIE (Arch. der Pharm. **227**. 1132; C. **90**. I. 396) ergaben in den Stengeln einen Gehalt von 0,059—0,108 g, in den Blättern einen solchen von 0,071—0,154 g. Als bestes Konservierungsmittel für die Laminaria empfiehlt Vf. eine 5—10%ig. wss. Formaldehydlsg. (Pharm. Zentralhalle **48**. 505—9. 20/6.) DÜSTERBEHN.

O. Brunck, *Metallanalyse.* Bericht über die Fortschritte. (Chem.-Ztg. **31**. 567 bis 570. 5/6.) BLOCH.

H. Baubigny, *Bemerkungen bezüglich des Nachweises von Calcium.* Unter Bezugnahme auf die Mitteilung von FLANDERS (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1509. C. **1906**. II. 1873) stellt Vf. fest, daß er bereits 1895 (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 326; C. **95**. I. 1040) vorgeschlagen habe, das Ca in einer mit Ammoniumsalz gesättigten Lsg. durch Ferrocyankalium nachzuweisen, nachdem zuvor das Ba entfernt worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1342. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

P. Truchot, *Über die Calcination des Bariumsulfats.* Bezugnehmend auf eine Mitteilung PELLETS (S. 183) bemerkt Vf., daß die Reduktion des $BaSO_4$ zu Sulfid ziemlich bedeutend sein kann, wenn man den feuchten Nd., selbst bei ungehindertem Luftzutritt, calciniert. Das Filter für sich zu verbrennen, ist unnötig, wenn man den Nd. vorher völlig getrocknet hat und das Calcinieren in einer oxydierenden Atmosphäre vornimmt. (Ann. Chim. analyt. appl. **12.** 267—68. 15/7.) RÜHLE.

Gino Gallo, *Analyse von Eisenprodukten mit hohem Chromgehalt.* (Gaz. chim. ital. **37.** I. 450—63. — C. **1907.** I. 1221.) ROTH-Cöthen.

C. Bongiovanni, *Deutung der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Rhodankalium.* Nach MAGNANINI (C. **91.** II. 613) entspricht der Verlauf der Rk. zwischen $FeCl_3$ und KCNS dem Schema: $FeCl_3 + 3KCNS \rightleftharpoons 3KCl + Fe(CNS)_3$. Nach TARUGI (Gaz. chim. ital. **34.** II. 326; C. **1905.** I. 260) oxydiert das $FeCl_3$ das Rhodanat nach der Gleichung:

$$12FeCl_3 + 6H_2O + 6KCNS \rightleftharpoons 2FeHC_3N_3O_3S_3 + 6KCl + 12FeCl_3 + 10HCl,$$

u. analog würde frisch gefälltes Ferrihydrat mit Rhodanwasserstoff reagieren nach dem Schema: $2Fe_2(OH)_6 + 3HCNS = FeHC_3O_2N_3S_3 + 5Fe(OH)_2 + 5H_2O$. Vf. hat nun zunächst festzustellen gesucht, ob in dem System $Fe(OH)_3 + 3KCNS$ sich tatsächlich *Ferroverbb.* bilden. In einem besonderen App. steht ein Trichter, auf dem frisch gefälltes $Fe(OH)_3$, entsprechend 0,2 g Fe_2O_3, sich befindet, dem mittels Scheidetrichters 3%ig. KCNS zugeführt werden kann; durch den App. wird ein N-Strom geleitet. Nach 6tägiger Einw. von KCNS auf $Fe(OH)_3$ wurde die rote Lsg. in mit N gefüllten Gefäßen gesammelt, aber in dieser, sowie in dem Rückstand ließ sich Ferrosalz nicht nachweisen. Weitere Verss. ergaben, daß in Gemischen von $FeCl_3$- und Kaliumoxalatlsgg. konstant eine Abnahme der Acidität wahrscheinlich infolge B. komplexer Ionen stattfindet, während auf Zusatz von KCNS die Acidität sich nicht verändert entgegen TARUGI, der von einer Zunahme der Acidität im System $FeCl_3 + KCNS + (COOK)_2$ ausging. Jedenfalls geht aus den Unterss. vom Vf. hervor, daß die Deutung von MAGNANINI noch am ehesten die Rk. zwischen $FeCl_3$ und KCNS erklärt. (Gaz. chim. ital. **37.** I. 472—75. 26/5. 1907. [Juni 1906.] Modena. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

A. Hubert, *Bestimmung des Mangans im Wein.* Die bisherigen Verff. zur Best. des Mn im Wein geben leicht zu hohe Werte durch gleichzeitige Fällung von Phosphaten der Erdalkalien oder zu geringe, indem Mn entweder von dem Nd. des basischen Fe- und Al-Acetats zurückgehalten oder zum Teil gel. wird, wenn man in saurer, selbst essigsaurer Lsg. arbeitet. Vf. fällt deshalb in der mit Na_2CO_3 neutralisierten salzsauren Lsg. der Asche von 100—200 ccm Wein Fe und Al wie üblich als basische Acetate und die H_3PO_4 als basisches Fe-Phosphat und wiederholt dies nach jedesmaligem, sorgfältigem Auswaschen und Wiederlösen des Nd. 3mal. In den vereinigten Filtraten wird dann Ca als Ca-Oxalat gefällt u. in dem mit NH_3 stark alkal. gemachten Filtrate hiervon das Mn als MnO_2 durch Zusatz von H_2O_2 oder schneller durch Hindurchleiten eines mit Br-Dämpfen beladenen Luftstromes. Auf die erste Art und Weise bildet sich MnO_2 erst im Laufe von 24 Stunden, auf die zweite innerhalb 30—40 Minuten als körniger, leicht auszuwaschender Nd. Die auf Elektrolyse oder auf der B. von Permanganat mittels PbO_2 beruhenden Verff. geben leicht zu geringe Werte (vgl. auch S. 190 und 483).

Das Veraschen zuckerreicher Weine führt Vf. derart aus, daß er zunächst 10 ccm Wein in einer Pt-Schale von 5 cm Durchmesser eindampft und vorsichtig verkohlt; auf die aufgeblähte, poröse Kohle läßt er dann, während die Schale auf

Rotglut erhitzt wird, tropfenweise weiteren Wein aus einer Pipette in dem Maße zufließen, wie die Zers. der organischen Substanz fortschreitet. Durch diesen Kunstgriff gelingt es, in etwa 1 Stunde 200 ccm eines Weines, der über 250 g Zucker in 1 l enthält, zu veraschen. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 264—67. 15/7. Béziers. Önolog. Lab.) RÜHLE.

O. Brunck, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Nickels.* Das *Dimethylglyoximin*, welches von TSCHUGAJEW (Ztschr. f. anorg. Ch. **46**. 144; C. **1905**. II. 651) und dann von KRAUT (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1793; C. **1906**. II. 1864) als analytisches Reagens auf Ni empfohlen wurde, läßt sich auch zur quantitativen Best. des Ni u. zu einer *Trennung* von anderen Metallen, *insbesondere von Kobalt und Zink* verwenden. In einer neutralen Ni-Lsg. entsteht mit einer alkoh. Lsg. von Dimethylglyoxim ein hochroter, voluminöser, leicht filtrierbarer, krystallinischer Nd. der Zus. $C_4H_{14}O_4N_4Ni$ mit 20,31% Ni; die Fällung ist vollständig, wenn man die entstehende Säure mit NH_3 neutralisiert. Die Verb. sublimiert bei 250° unzers., kann daher über 100° rasch getrocknet werden. Da in stärkerer Konzentration Co-Salze lösend auf den Nd. wirken, so verd. man vor der Fällung so weit, daß in 100 ccm nicht mehr als 0,1 g Co enthalten ist. Man arbeitet bei Ggw. von Co in folgender Weise: Man versetzt die neutrale oder schwach saure, entsprechend verd. Lsg. heiß mit wenig mehr als der berechneten Menge Dimethylglyoxim, gibt tropfenweise NH_3 zu, bis die Fl. ganz schwach danach riecht, filtriert heiß durch einen NEUBAUERschen Tiegel, wäscht mit h. W. aus und trocknet $^3/_4$ Stdn. bei 110—120°. — Sollen Ni u. Co bestimmt werden, so ermittelt man die Summe beider Metalle durch Elektrolyse, löst in HNO_3, dampft mit HCl ein, fällt Ni in der eben beschriebenen Weise und erhält Co aus der Differenz. — Vf. führt Beleganalysen an. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 834. 17/5. [7/5.] Freiberg i. S. Chem. Lab. d. Bergakademie.) BLOCH.

V. Borelli, *Bemerkungen über die elektrolytische Bestimmung von Quecksilber.* In den Büchern, die sich mit der Elektroanalyse des Quecksilbers beschäftigen, fehlt es meist an näheren Angaben, wie man den Nd. des metallischen Quecksilbers zweckmäßig zu trocknen hat. Irgend ein Erhitzen desselben ist natürlich vollständig ausgeschlossen, weil ja Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich Dämpfe aussendet, und dieses Verdampfen natürlich noch durch die verhältnismäßig große Oberfläche des elektrolytisch abgeschiedenen Quecksilbers begünstigt wird. Vf. hat nach der Methode von CLASSEN aus einer mit HNO_3 angesäuerten Mercurinitratlsg. das Quecksilber elektrolytisch gefällt und den Gewichtsverlust des abgeschiedenen Quecksilbers bestimmt a) im Wasserofen bei 98°, b) im H_2SO_4-Exsiccator. Im Fall a) betrug das anfängliche Gewicht des abgeschiedenen Hg 0,2776 g, nach 12 Min. 0,2714 g, nach 40 Min. 0,2564 g, nach 70 Min. 0,2406 g und nach 240 Min. 0,1825 g. Im Fall b) sank dasselbe Anfangsgewicht 0,2776 g bei 26—28° nach 16 Stdn. auf 0,2752 g, nach 40 Stdn. auf 0,2736 g, nach 64 Stdn. auf 0,2715 g, nach 88 Stdn. (21—24°) auf 0,2710 g u. nach 120 Stdn. auf 0,2704 g. Bei niederer äußerer Temperatur, etwa bei 12—15°, wird man wohl, wenn man über H_2SO_4 im Exsiccator trocknet u. die Wägungen innerhalb weniger Stunden vornimmt, genaue Resultate erhalten können. Immerhin empfiehlt es sich, das abgeschiedene Hg statt über H_2SO_4 über geschm. KOH zu trocknen, da hierbei nach Verss. vom Vf. konstante Resultate erhalten werden. So betrug das Gewicht des Hg auch nach 6 Stdn. noch 0,2772 g und zeigte selbst nach 50 Stdn. keine Abnahme. Um auch diese geringen Verluste noch zu vermeiden, stellt man in den Exsiccator mit geschm. KOH noch ein Schälchen mit metallischem Hg u. kann so selbst bei Beststt. nach mehreren Tagen noch genaue Werte erhalten. In

einem solchen Exsiccator ist das Hg auch nach mehrtägigem Stehen noch glänzend und sauber. Vf. zeigt noch weiter, daß bei der elektrolytischen Best. von Hg in der Platinschale sich tatsächlich, wie schon von anderen Forschern vermutet wurde, Platinamalgam bildet, da, wenn man die Schale, in der das Hg niedergeschlagen, mit w. konz. HNO_3 wäscht, man stets eine Gewichtsabnahme beobachtet, während, wenn man das Quecksilber durch Glühen vertreibt, schwarze Flecken zurückbleiben, ohne daß das Gewicht sich ändert. Platinamalgam ist bekanntlich nach TARUGI (Gaz. chim. ital. **26**. I. 425) in konz. HNO_3 l. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 425—29. 26/5. [5/1.] Turin. Elektrochem. Lab. d. Polytechn.) ROTH-Cöthen.

N. Puschin und R. Trechcinski, *Die quantitative Trennung des Zinns von Nickel und Kobalt und des Kupfers von Antimon durch Elektrolyse.* (Elektrochem. Ztschr. **14**. 47—50. Juni. — C. **1906**. I. 401.) BLOCH.

Ad. Beneschovsky, *Einige Bemerkungen über die Analyse des weinsauren Kalks und der Methode Salzsäure-Goldenberg.* Vf. teilt einige Details mit, die eine richtige Ausführung der Methode Salzsäure-Goldenberg gewährleisten. Da die Weinsäure als weinsaures K vorhanden sein muß, wenn sie als Weinstein abgeschieden werden soll, empfiehlt Vf., um die Umwandlung des weinsauren Kalks in in weinsaures Kalium quantitativ durchzuführen, ein längeres Kochen der Probe, am besten in einer halbkugelförmigen Porzellanschale. Das dabei lästig empfundene Schäumen wird durch Zugabe einiger Tropfen Ä. vermieden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Öster. **10**. 604—6. Juli.) BRAHM.

Vincenzo Borelli, *Über die Bestimmung der Cyangruppe in den wenig dissoziierten Salzen.* Das gewöhnliche analytische Verf. kann bekanntlich bei der Best. der wenig dissoziierten Cyanide keine Anwendung finden, und die von ROSE angegebene Methode für Quecksilbercyanid ist etwas umständlich. Nach erfolglosen Verss. mit Mg und Zn erwies sich als geeignet für diesen Zweck die Anwendung von Aluminium. Man macht die wss. Lsg. des betreffenden Cyanids mit NaOH stark alkal., gibt darauf ganz allmählich unter kräftigem Schütteln käufliches halogenfreies Aluminiumpulver hinzu, und zwar auf 1 Atom Hg etwa 12—15 Mol. NaOH und 4—5 Atome Al. Zweckmäßig fügt man das ganze Al in Zwischenräumen von je 10—15 Minuten, in etwa 2—3 Stunden, zur Lsg. Nach beendeter Reduktion filtriert man die Lsg., die das ganze Cyan der zu analysierenden Substanz als Cyannatrium enthält, und bestimmt das Cyan in der üblichen Weise gewichtsanalytisch oder volumetrisch. Vf. teilt Beleganalysen über die Best. des Cyans in $Hg(CN)_2$, $HgCNNO_3$ u. $HgCNClO_4$ mit, die die Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit der Methode erweisen. Auch bei Ggw. der Anionen Cl′, Br′, J′, SCN′ ist das Verf. durchführbar, wie die Analyse von $(HgCN)Cl$ zeigte, ferner eignet es sich auch zur Best. von Cyan in den komplexen *Eisencyaniden.* Bei der Analyse der letzteren verfährt man zunächst nach ROSE-FINKENER, erhitzt nämlich eine abgewogene Menge des Cyanids mit überschüssigem gelben HgO, filtriert und fällt dann im Filtrat das Cyan in der oben angegebenen Weise. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 429—34. 26/5. [5/1.] Turin. Elektrochem. Lab. d. Polytechn.) ROTH-Cöthen.

Georg Gregor, *Zur quantitativen Harnsäurebestimmung.* Vf. hat verschiedene Parallelbestst. nach den neueren Methoden von RONCHÈSE: Oxydation von 1 Mol. Säure mit 2 Mol. Jod (Journ. Pharm. et Chim. [6] **23**. 336; C. **1906**. I. 1511) und GUÉRIN: Oxydation mit Kaliumpermanganat (Journ. Pharm. et Chim. [6] **23**. 516; C. **1906**. II. 167) mit der älteren von LUDWIG SALKOWSKI vorgenommen. Auf Grund derselben empfiehlt er die neueren Methoden für die durch den Apotheker

vorzunehmenden Unterss., da sie sich in kurzer Zeit mit den in der Apotheke befindlichen Reagenzien ausführen lassen. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **45**. 411—12. 20/7. Czernowitz. K. K. Kreisapotheke.) BUSCH.

F. Repiton, *Qualitativer Nachweis des Phenacetins, Aspirins und Salophens.* Phenacetin ist $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, Aspirin ist $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, u. Salophen ist $HO \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$; sie enthalten also jedes einen Acetylrest und sind demnach am Auftreten des Geruches nach Essigsäure zu erkennen, wenn sie in geringer Menge in einer erhitzten Porzellanschale sich zersetzen. Das Phenacetin ist weiterhin infolge seiner geringen Löslichkeit in W. (1 : 1500) unschwer von dem darin leichter l. Aspirin (1 : 100) zu unterscheiden, u. das Salophen ist an dem charakteristischen Salolgeruche zu erkennen, der beim Erhitzen neben dem Essigsäuregeruche auftritt. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 268 bis 269. 15/7.) RÜHLE.

Hans Th. Bucherer, *Über die quantitative Bestimmung von Amino- und Hydroxylverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe.* Nach LUNGE (Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Band III, S. 778) liefert diejenige Methode der Best. von Zwischenprodd. der Benzol- und Naphthalinreihe, welche auf der B. von Azofarbstoffen aus Diazokomponenten und kuppelungsfähigen Zwischenprodd. beruht, keine genauen Resultate, da durch das Ausfällen des Farbstoffes mit NaCl häufig Naphtholsulfosäure mit ausgefällt wird. Außerdem ließe sich der Gehalt von schwer kombinierbaren SS. schlecht bestimmen, da hierbei meist sehr konz. Lsgg. angewendet werden müssen, und trotzdem die Analyse längere Zeit in Anspruch nimmt. Der Vf. glaubt nun, daß die nachstehend beschriebene Ausführungsform der Titrationsmethode diese Fehler mit ausreichender Sicherheit zu vermeiden gestattet. Als brauchbare Diazoverb. erweist sich Aminoacetanilid, $H_3C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, besser aber noch die *Diazoverb. des p-Nitroanilins.* Zur Darst. des Diazoniumchlorids, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(Cl) : N$, löst man 13,8 g p-Nitroanilin mit 16 g konz. HCl und 20 ccm W. unter schwachem Erwärmen, stellt gleichzeitig eine Mischung aus 500 g Eis, 8 g konz. HCl und 50 cm Nitritlsg. (enthaltend 6,9 g 100%ig. $NaNO_2$) her, rührt sorgfältig durch, so daß vollständige Umsetzung zwischen Nitrit und HCl stattgefunden hat, läßt dann die noch w. Lsg. des Chlorhydrats unter gutem Umrühren in die k. Mischung einlaufen, wobei bis zum Schluß der Operation Eisstücke in der Reaktionsmischung vorhanden sein müssen, filtriert von eventuell sich ausscheidenden Flocken nach $^1/_4$ Stunde durch ein Faltenfilter ab und füllt auf das gewünschte Volumen auf. — Oder man verwendet das Na-Salz des Isodiazotats, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : NONa + H_2O$, welches als etwa 25%ige Paste als Nitrosaminrot, Azophorrot, Nitrazol, Azogenrot, Benzonitrol in der Technik gebraucht wird. Das Na-Salz ist in gesättigter Kochsalzlsg. fast unl. und läßt sich durch Auswaschen mit solcher völlig von ihm anhaftenden, bei Kombination in saurer Lsg. störenden Nitrit befreien. Die Umwandlung in das Diazoniumchlorid erfolgt durch überschüssige HCl (theoretisch erforderlich sind 2 Mol. HCl auf 1 Mol. Na-Salz). Um z. B. 1 l einer $^1/_{10}$-n. Diazolsg. herzustellen, rührt man $\frac{4 \cdot 207}{10} = 82{,}8$ g Paste mit ca. 200 ccm W. zu einem dünnen Brei an, versetzt diesen mit 30—40 ccm konz. HCl, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen darf, filtriert, wenn vollkommene Lsg. eingetreten ist (nach etwa $^1/_4$ Stunde), von geringen bräunlichen Zersetzungsprodd. durch ein Faltenfilter und füllt bis zur Litermarke auf. — Als Ursubstanz zur Einstellung der Diazolsg. verwendet Vf. die gebräuchliche, stark verd. β-Naphtholsg. Er löst z. B. durch Einstellung einer $^1/_{10}$-n. Diazolsg. aus p-Nitroanilin genau $^1/_{100}$ Mol. reines β-Naphthol (= 1,44 g) mittels der erforderlichen Menge NaOH und W., füllt auf 100 ccm auf und hat dann $^1/_{10}$-n. β-Naphtholsg.

Da die Diazolsg. aus p-Nitroanilin außerordentlich reaktionsfähig gegen Alkalien und Alkalicarbonate ist, so muß vor Beginn der Titration durch Zusatz von Essig- oder Mineralsäure das etwa vorher benötigte überschüssige Alkali (auch bei Anwendung von Dicarbonat) fortgenommen werden, und Vf. verfährt nun so: Er verd. etwa 20 oder 25 ccm der alkal. $^1/_{10}$-n. β-Naphthollsg. in einem starkwandigen Becherglas mit ca. $^3/_4$ l W. von etwa 20°, säuert mit Essigsäure oder HCl ganz schwach an, fügt etwa 10 g Na-Acetat oder Dicarbonat zu und läßt von der Diazolsg. so lange hinzufließen, bis die Tüpfelprobe undeutlich wird. Das Ende der Titration erkennt er daran, daß er einige ccm der Titrationsfl. abfiltriert, das Filtrat in 2 Teile teilt und den einen Teil mit Diazolsg., den anderen mit R-Salzlsg. (1 Tropfen) versetzt. Die Titration ist beendet, wenn beide Teile des Filtrats farblos bleiben.

So lassen sich die gewöhnlichen Naphthylaminmono- und -disulfosäuren unter Zusatz von Acetat und Naphtholmono- und -disulfosäuren mit Acetat oder Dicarbonat ohne Schwierigkeiten bestimmen. Die schwer oder gar nicht kuppelungsfähigen 2,8-Naphthylaminmono- und 2,6.8-Naphthylamindisulfosäure (G-Säure), ferner 1,2,4-Naphthylamindisulfosäure und 1,2,4,7-Naphthylamintrisulfosäure sind mittels Nitrits zu prüfen; 1,8,4-Aminonaphtholsulfosäure ist bei mineralsaurer Rk., 2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure u. 1,8,3,6-Aminonaphtholdisulfosäure (H) sind in essigsaurer Lsg. zu titrieren. — Den Titer berechnet man am besten nach dem Verbrauch für 1 l $^1/_1$-n. Diazolsg. Diese Zahl gibt den Gehalt in unzweideutiger Weise an im Gegensatz zu den üblichen Angaben mittels der Prozentzahlen; aus dem Titer geht mit unbedingter Sicherheit hervor, wieviel g einer S. anzuwenden sind, wenn ein Grammolekül derselben gebraucht wird, z. B. H-Säure; M = 421; R-Salz; M = 397,1. Ob die untersuchte Substanz in Wirklichkeit freie S., saures oder neutrales Salz darstellt, ist gleichgültig für die Titration und für die spätere Verwendung, da vor der Kuppelung mit Diazolsg. mittels Indicators der Lsg. die in Betracht kommende Reaktion zu erteilen ist. — Zum Schluß macht Vf. genauere Angaben über die Best. von *1,4-Naphthylaminsulfosäure* (*Naphthionat*), *2,6-Naphtholsulfosäure* (*Schäffersalz*), *2,6,8-Naphtholdisulfosäure* (*G-Salz*), *2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure* (*γ-Säure*), *1,8,3,6-Aminonaphtholdisulfosäure* (*H-Säure*) und *1,8.4-Aminonaphtholsulfosäure* (*S-Säure*). (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 877—82. 24/5. [2/3.] Dresden. Techn. Hochschule. Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik.) BLOCH.

Alexander Herzfeld, *Die Methoden der Zuckerbestimmung in der Rübe.* Für alle Verff. ist Voraussetzung, daß gute Durchschnittsproben vorliegen, die möglichst fein und gleichmäßig zerkleinert sein und gegen Verdunstung geschützt aufbewahrt werden müssen. Die Herst. der Zuckerlsgg. geschieht durch Extraktion des Rübenbreies mit A. oder durch Digestion desselben mit A. oder W., und zwar entweder in der Kälte oder in der Wärme. Für das Extraktionsverf. u. die alkoh. Digestionsverff. ist es vorteilhaft, das ganze Normalgewicht auf 100 ccm, bezw. das doppelte auf 200 ccm anzuwenden und die Drehung im 200 mm-Rohr zu beobachten. Für die wss. Digestionsverff. dagegen muß das halbe Normalgewicht auf 100 ccm, besser das ganze auf 200 ccm verwendet und die Drehung im 400 mm-Rohr vorgenommen werden. Statt der Kolben von 100, bezw. 200 ccm Inhalt sind bei dem alkoh. Verf. solche von 100,6, bezw. 201,2 ccm, und bei den wss. Verff. solche von 100,3, bezw. 200,6 ccm zu verwenden, anderenfalls muß das Ergebnis der polarimetrischen Messung entsprechend mit 0,994, bezw. 0,997 multipliziert werden.

Die Extraktion des Rübenbreies geschieht im MÜLLERschen Extraktionsapp. mit sd. A. Die Digestionsverff. zerfallen in die k. und w. Digestion mit A., in die k. und w. wss. Digestion nach PELLET und in die k. wss. Digestion nach SACHS-LE DOCTE und nach KRÜGER-PRIMAVESI. Vf. beschreibt die einzelnen Verff. ge-

nau; ihnen allen ist eigen, daß der abgewogene Rübenbrei zunächst mit einigen ccm Bleiessig versetzt wird, um dann, sei es in den Extraktionsapp., sei es in die Digestionskölbchen gefüllt zu werden. Bei den letztgenannten beiden Verff. geschieht des Abwägen bereits im Digestionsgefäß. Bei dem Filtrieren nach beendigter Digestion ist darauf zu achten, daß kein Verlust an Fl. durch Verdunsten stattfindet. (Chem.-Ztg. **31**. 699—701. 13/7. Berlin. Inst. f. Zuckerind.) RÜHLE.

A. Herzfeld, *Zur Bestimmung von Capillärsirup in zuckerhaltigen Produkten.* Das Verf. von JUCKENACK und PASTERNACK (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **8**. 10; C. **1904**. II. 734) zur Best. von Stärkesirup in Fruchtsäften fußt darauf, daß die spezifische Drehung der Stärkesirupe verschiedener Herkunft konstant oder doch nahezu konstant ist. Um hierüber Gewißheit zu erlangen, wurde eine Reihe von amerikanischen und deutschen *Stärkesirupen* und *Stärkezuckern* unter Mitwrkg. von **G. Gahrtz** eingehend untersucht. Die direkten Polarisationen der Capillärsirupe schwankten bei den amerikanischen von 160,6—177, bei den deutschen von 149,6—181,2, die Inversionspolarisationen entsprechend von 159,2 bis 174, bezw. von 138,4—161,2, der Brixgehalt von 79,9—82,6, bezw. von 77,9—82. Bemerkenswert ist, daß die amerikanischen Sirupe fast durchweg viel Chlor (0,153 bis 0,426 %) und schweflige S. enthielten, die auch in den meisten deutschen Prodd. vorhanden war. Die nach der JUCKENACK-PASTERNACKschen Tabelle berechneten spezifischen Drehungen weichen von der mittleren Drehung (134,10) bei den amerikanischen Sirupen mit Ausnahme eines für Konfektfabrikation bestimmten Prod. um etwa 10° nach oben ab, während sie bei den meisten deutschen Proben leidlich stimmen und nur bei 3 Prodd. niedriger lagen. Wo die Methode überhaupt anwendbar erscheint, bietet daher die JUCKENACK-PASTERNACKsche Tabelle ein bequemes Mittel, um die Menge des verwendeten Stärkezuckers einigermaßen genau zu schätzen. Bei anderen Prodd., in denen Raffinose vorhanden ist, oder invertierte und überhitzte Zuckersirupe verwendet worden sind, für die die Methode allerdings nicht bestimmt ist, kann dagegen, wie Vf. an einem Beispiel zeigt, die Benutzung der Tabelle zu erheblichen Irrtümern führen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 611—20. Juni.) MACH.

Eug. Grandmougin, *Bemerkung zur Abhandlung des Herrn A. S. Wheeler: Über eine neue Farbenreaktion der Lignocellulosen.* (S. 186.) Vf. verweist auf seine Beobachtungen über Ligninrkk. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 321; C. **1906**. II. 1780). *p-Aminodiphenylamin*, das ein intensives, bräunliches Bordeaux erzeugt und säureunempfindlich ist, ist noch empfindlicher als p-Nitroanilin. p-Nitrodimethylanilin gibt infolge der farbschwächenden Wrkg. der Methylgruppen (l. c.) nur eine schwach gelbe Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2453. 8/6. [18/5.] Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

Grimmer, *Über eine Farbenreaktion zwischen Eiweißkörpern und Kohlehydraten.* Vf. hat die Färbung von Milch nach Zusatz von Basen einer Unters. im Hinblick auf die diese Färbung verursachenden Bestandteile der Milch unterzogen. Wurden 10 ccm Milch mit 1 ccm einer 20 %ig. NaOH-Lauge versetzt, so trat nach 24 bis 48 Stunden eine Rotfärbung des Gemisches ein. Durch Stehenlassen im Sonnenlichte oder Erwärmen auf 30° konnte die Rk. wesentlich beschleunigt werden. Vf. prüfte nun je 10 ccm einer Lsg. von Milchzucker (1), Milchzucker und Fett (2), Milchzucker und Casein (3), Milchzucker, Fett und Casein (4) auf ihr Verhalten nach Zusatz von 1 ccm einer 20 %ig. NaOH-Lauge; es vergingen bis zum Eintritte einer Rotfärbung bei:

1	2	3	4
110	110	24	24 Stunden.

Durch eine weitere Versuchsreihe wurde festgestellt, daß die Rk. um so schneller eintritt, je größer die Menge des vorhandenen Caseins ist, daß aber bereits 0,5% Casein sie nach 72 Stunden gegen 120 Stunden bei reiner 7,5%ig. Milchzuckerlsg. eintreten lassen. Das Ergebnis der Verss. ist also, daß Milchzucker allein diese Rk. mit NaOH-Lauge gibt, daß aber ihr Eintritt durch Casein wesentlich beschleunigt wird.

Dextrin, Traubenzucker, Galaktose und Fructose verhalten sich untereinander und gegenüber dem Milchzucker verschieden im Hinblick auf die Art der Färbung und die Schnelligkeit ihres Eintretens. Ebenso verhalten sich Serum- u. Ovalbumin, Pepton und Casein verschieden, ersteres läßt die Rk. am schnellsten, letzteres am langsamsten eintreten. Da die Färbung bei Milch ziemlich rasch stattfindet, muß das Milchalbumin hierbei mitwirken, wie auch das Eintreten der Rk. bei Milchserum ergibt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 296—99. Juli. Greifswald. Milchwirtschaftl. Inst.) RÜHLE.

F. M. Berberich u. **A. Burr**, 1. *Vergleichsversuche nach den neueren Röse-Gottlieb-Verfahren.* Zum Vergleiche gelangten der von RÖHRIG (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **9**. 531; C. **1905**. I. 1734) und der von RIETER (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **44**. 170; Chem.-Ztg. **30**. 531; C. **1906**. I. 1507) vorgeschlagene App. Parallelbestst. ergaben, daß die hiermit erhaltenen Ergebnisse mit den mit dem ursprünglichen GOTTLIEBschen App. erhaltenen Werten gute Übereinstimmung zeigen — 2. *Über die Fettbestimmung im Rahm nach dem acidbutyrometrischen Verf. von Köhler* (Milch-Ztg. **36**. 76; C. **1907**. I. 1156). Die Verss. ergaben, daß das Verf. von KÖHLER in der Richtigkeit der gelieferten Ergebnisse den anderen Schnellverf. nicht nachsteht und sehr handlich in der Ausführung ist. — 3. *Über die Fettbestimmung im Rahm nach dem acidbutyrometrischen Verfahren von M. Siegfeld* (Molkereizeitung, Hildesheim **1907**. Nr. 63). Es werden je nach dem erwarteten Fettgehalte 1,5—3 g Rahm in ein GERBERsches Butyrometer, indem sich bereits 10 ccm H_2SO_4 befinden, mit Hilfe einer Pipette gegeben und dann so viel H_2O hinzugefügt, daß es mit dem Rahm zusammen 11 ccm ausmacht. Nach dem Zusatze von Amylalkohol wird geschüttelt und zentrifugiert. Der Fettgehalt des Rahms ergibt sich, indem die abgelesenen % Fett mit 11 multipliziert und durch die abgewogene Menge dividiert werden. Durch Vergleichsverss. nach dem GOTTLIEB-RÖSEschen Verf. ergab sich, daß das SIEGFELDsche Verf. an Leichtigkeit und Schnelligkeit der Ausführung allen gewichtsanalytischen Verff. der Best. des Rahmfettes überlegen ist, u. daß auch seine Genauigkeit genügend zu sein scheint. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 300—7. Juli. Kiel. Vers.-Stat. u. Lehranst. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

J. Klein, *Ein Beitrag zum Nachweis von Butterverfälschungen durch Beimengung von Cocosfett zur Naturbutter.* Während Naturbutter beim Erwärmen einem allmählichen Übergange aus dem festen in den fl. Aggregatzustand unterliegt, behält Cocosfett, mit Ausnahme der äußeren Schichten, seine ursprüngliche Härte bei, bis die Schmelztemperatur erreicht ist; dann schm. der Rest unvermittelt, fast plötzlich. Auf diesen Unterschied gründet Vf. eine *Vorprüfung* unter Benutzung des BRÜLLEschen Verf. (Milch-Ztg. **22**. 605 und **23**. 381. 402. 528. 574), das zum Nachweise von Verfälschungen der Butter durch animalische Fette dienen sollte. Dieses Verf. beruht darauf, daß 5 ccm des filtrierten Butterfettes in einem Porzellanschälchen mit einer Messerspitze Bimssteinpulver verrührt und im Paraffin-

bade auf 130° erhitzt werden; dann werden unter Umrühren innerhalb 2 Minuten 10 Tropfen rauchende HNO_3 zugefügt, hiernach wird auf 148° erhitzt und das Gemisch während 12 Minuten dabei belassen. Dann wird das Schälchen in ein Wasserbad gebracht, dessen Temperatur 1 Stunde lang genau 21° betragen muß. Hiernach wird sofort die Belastungsprobe mit dem BRÜLLEschen Oleogrammeter vorgenommen und das Gewicht festgestellt, bei dem der Durchbruch des Stempels durch die erstarrte M. erfolgt.

Zu den Verss., Cocosfett in Butter nach diesem Verf. nachzuweisen, sind von **Klein** und **Kröner** 5 Proben reiner Naturbutter u. 3 Proben Cocosnußbutter verwendet worden; die Proben Butter waren so ausgewählt worden, daß solche weichster bis härtester Beschaffenheit zur Unters. gelangten. Zur Prüfung der Tragfähigkeit der erstarrten oxydierten Fette wurde ein MÜNCKEsches Oleogrammeter benutzt, u. es wurde die Temperatur, bei der die Abkühlung der Fette stattfand, in verschiedenen Versuchsreihen auf 21, 17,5 und 12–13° gehalten. Das Ergebnis der Verss. ist, daß ein Zusatz von 10% Cocosfett zu Butter mit Hilfe dieses Verf. an der Veränderung des Belastungsgewichtes gegenüber reiner Butter zu erkennen ist, nur muß bei einem so mäßigen Zusatze die Erstarrungstemperatur auf 12—13° gehalten werden, wodurch eine beträchtliche Erhöhung des Belastungsgewichtes eintritt. Höhere Zusätze sind meist schon erkennbar, wenn diese Temperatur 21° beträgt, wobei eine Erniedrigung des Belastungsgewichtes bis auf 0 eintreten kann.

Kröner hat, veranlaßt durch die Beobachtung, daß die Fette, je nach ihrem größeren oder geringeren Gehalte an Cocosfett durch die Oxydation eine schwächere oder stärkere Dunkelfärbung erleiden, diese Unterschiede für sich zur Erkennung von Cocosfett in Butter nutzbar gemacht. Es werden 5 ccm filtriertes Butterfett im Reagensglase mit 5 ccm HCl (D. 1,19) und 7 Tropfen rauchender HNO_3 2 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten läßt die Stärke der Dunkelfärbung einen Schluß auf den Gehalt des Fettgemisches an Cocosfett zu. Auf Grund seiner Verss. gibt Vf. an, daß ein Zusatz von 20% Cocosfett hiernach mit Sicherheit zu erkennen sei. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 282—88. Juli. Proskau.) RÜHLE.

Florence, *Untersuchung von Blut im Urin; die roten Urine.* Bei der großen Zahl von Krankheiten, Vergiftungen, Verletzungen, die Ggw. von Blut im Urin veranlassen, sind sichere Methoden erforderlich, zumal oft bluthaltiger Urin normal gefärbt ist und sogar bei Blutzusatz seine ursprüngliche Farbe behält; auch kann Blut durch andere Ursachen (Phosphate) aus der Farbe des Urins fälschlich angenommen werden. Vf. macht folgende Vorschläge:

Untersuchung von Blutkörperchen und Eiter. Das Harnsediment wird stark abzentrifugiert. Die Blutkörperchen im Urin sind oft gezackt; werden aber bald blasig und sind schwach gefärbt, so daß sie leicht mit Zellfragmenten, Eiter und Sporen verwechselt werden können. Durch einen Tropfen gesättigter Pikrinsäurelsg. verschwinden sogleich die Auszackungen. Zur Unterscheidung von roten Sporen setzt man einen Tropfen W. zu, der die Blutkörperchen löst, die Sporen bestehen läßt; weiße Blutkörperchen sind leicht an ihrer Form und Größe zu erkennen. Mit Eg. werden 3—4 größere Körperchen, die vielleicht Kerne sind und sich mit Methylenblau färben lassen, sichtbar. Bei der hämolytischen Eigenschaft mancher Urine muß die Unters. schnell angestellt werden.

Chemische Blutuntersuchung. Man fällt in einem hohen Zylinder mit gesättigter Pikrinsäurelsg., die 1% Citronensäure enthält, das Blut flockig aus, läßt absitzen oder zentrifugiert und wäscht auf dem Filter mit einigen Tropfen W. aus. Der Nd. ist bei Ggw. von Blut mehr oder weniger braunrot; ist er hellgelb, so handelt es sich um Eiweiß. Ein kleiner Teil des noch feuchten Nd. wird auf dem Objekt-

träger mit einer Spur NaCl erwärmt, auf die Ggw. von Harnsäure geprüft und mit etwas Eg. über kleiner Flamme erhitzt. Beim Verdampfen treten die charakteristischen Häminkrystalle hervor. Ferner übergießt man das zu einer kleinen Kugel geballte Filter mit einigen Tropfen NH_3 und kann nun in Ggw. von Blut eine blutfarbene Fl. auspressen, die nach Zusatz von NaCl leicht auf Häminkrystalle zu verarbeiten ist. Ein zweiter Tropfen der aus dem Filter gepreßten Fl. wird mit etwas $(NH_4)_2S$ gemischt, wobei durch Übergang des Hämatins in Hämatochromogen, das sich auch spektroskopisch nachweisen läßt, Vertiefung der Rotfärbung eintritt. Ebenso erhält man Hämatochromogen, wenn man den Nd. eines bluthaltigen Urins mit Pikrinsäure in wenig NaOH löst und etwas $(NH_4)_2S$ zusetzt. Direkt spektroskopisch läßt sich Blut nachweisen, wenn man den Urin mit der Hälfte seines Volumens 30%ig. NaOH versetzt; nach 1 Stunde tritt das Hämatochromogenspektrum auf. *Veränderungen der Blutmenge* lassen sich nach dem letzten Verf. colorimetrisch mit bloßem Auge oder durch Vergleich mit bekannten Lsgg. feststellen. Da das Spektrum des alkal. Urins längere Zeit unverändert bleibt, können die Tagesschwankungen im Blutgehalt durch direkte Vergleichung ermittelt werden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 49—55. 16/7.) LÖB.

M. Nierenstein und **T. A. Webster**, *Die Bestimmung von Catechingerbstoffen im Sumach.* Echter Sumach enthält Pyrogallolgerbstoffe, seine hauptsächlichsten Verfälschungsmittel dagegen beträchtliche Mengen von Catecholgerbstoffen; auf diesem Unterschiede beruht das Verf. der Vff. der Best. einer solchen Verfälschung mit *Diazobenzolchlorid* (Collegium **1907**. 116; C. **1907**. I. 1601). Zur Herstellung des Sumachauszuges werden 5 g gepulverter Sumach mit 100 ccm W. 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und vom festen Rückstande abfiltriert. 50 ccm der Lsg. werden dann mit 10 ccm einer 2%ig. Lsg. von Diazobenzolchlorid versetzt. Der Nd. wird, wie früher angegeben, behandelt; da er sehr beständig ist, dauert es 3—4 Tage, bis die völlige Aufschließung nach KJELDAHL erreicht wird, und selbst dann ist die Umwandlung des N in $(NH_4)_2SO_4$ nicht immer vollständig, so daß Doppelbestst. zuweilen etwas voneinander abweichen. Reiner Sumach selbst gibt mit Diazobenzolchlorid nach einiger Zeit einen geringen Nd., der für 50 ccm Extrakt etwa 1.4 mg N beträgt und von dem gefundenen N-Gehalte abzuziehen ist. (Collegium **1907**. 244—47. 6/7. [29/6.*].) RÜHLE.

H. R. Procter und **Douglas Mc Candlish**, *Die Analyse der Einbadchrombrühen.* Bei der Chromgerbung werden basische Cr-Salze von der Haut niedergeschlagen und somit den Cr-Brühen entzogen; solange in diesen das Verhältnis von Cr zu S. innerhalb gewisser Grenzen bleibt, hält der Gerbvorgang unvermindert an, er verlangsamt sich aber, sobald sich dies Verhältnis nach längerem Gebrauche der Cr-Brühen wesentlich ändert. Es ist dann wichtig zu wissen, wieviel Cr und S. erforderlich ist, um die Brühen wieder auf ihren ursprünglichen Gehalt daran zu bringen.

Von den verschiedenen, zu diesem Zwecke empfohlenen Verff. erwähnen Vff. zunächst das von KOPECKY (Collegium **1907**. 78; Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **1**. 261; C. **1907**. I. 1354) ausgearbeitete, das keine Schwierigkeiten bei der Ausführung bietet, aber infolge der erforderlichen Best. des Mg langwierig ist. Die Vff. haben versucht, in der CO_2, die sich beim Kochen der Carbonate des Ca, Zn, Ba und Mg mit Chromalaunlsg. entwickelt, einen Maßstab für die Menge des in der Lsg. enthaltenen Cr zu gewinnen, erkannten aber bei ihren Verss., daß die Ergebnisse beträchtlich zu gering ausfielen. ALDEN (Collegium **1906**. 327; Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **1**. 174; C. **1906**. II. 1460) bestimmt die S. in Cr-Brühen, indem er zu einer kochenden Na_2CO_3-Lsg. von bekanntem Gehalt Cr-Brühe

in bestimmter Menge hinzufügt und in einem gewissen Teile des Filtrats das überschüssige Na_2CO_3 zurücktitriert. Da indes das gefällte Chromoxydhydrat etwas Na_2CO_3 mit niederreißt, so muß ein zweiter Vers. angestellt werden, bei dem die Fällung nur mit so viel Na_2CO_3 geschieht, als sich bei dem ersten, aufklärenden Vers. als nötig erwiesen hat. Hierdurch erzielte ALDEN Ergebnisse, die für praktische Zwecke ausreichend genau sind.

Die Vff. haben gefunden, daß der Säuregehalt einer Cr-Brühe schnell und genau bestimmt werden kann, wenn man sie in der Kochhitze in einer Porzellanschale mit NaOH titriert, Phenolphthalein als Indicator. Cr-Alaun- u. Cr-Chloridlsgg. geben hierbei mit der Theorie übereinstimmende Werte, die sich auch dann nicht ändern, wenn 25 ccm einer 10%ig. Cr-Alaunlsg. mit 10 ccm einer 5%ig. Gelatinelsg. sd. heiß gemischt u. dann, wie angegeben, titriert werden. Auch bei der Titration einer Cr-Brühe, die gemäß dem in der Praxis geübten Verf. hergestellt wurde, nämlich durch Reduktion einer 6%ig. K-Dichromatlsg. nach Zusatz von 5% konz. H_2SO_4 und 7% Glucose, ergeben sich Werte, die nur wenig über den zu erwartenden liegen. Zur Best. des Chromgehaltes der Cr-Brühen hat PROCTER das Na_2O_2 empfohlen, welchen Vorschlag ALDEN (a. a. O.) aufgenommen hat. Die Vff. haben dessen Verf. nachgeprüft und als sehr befriedigend gefunden, schlagen aber die folgende Ausführung als noch geeigneter vor: Eine gewogene oder gemessene Menge der Cr-Brühe, entsprechend 0,3—0,5 g Cr_2O_3, wird in einem, mit einem Uhrglas bedeckten Becherglase auf etwa 100 ccm verdünnt und mit etwa 3 g Na_2O_2 in 3 Anteilen, von je 1 g, bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Die Lsg., die eine rötlichgelbe Farbe besitzt, wird nun erhitzt, bis sie eine rein gelbe Farbe angenommen hat, u. nach dem Abkühlen auf 250 ccm verdünnt. Je 50 ccm davon werden mit HCl versetzt, bis die gelbe Farbe in Rot übergegangen ist, 10 ccm einer 10%ig. KJ-Lsg. hinzugefügt und mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat das gebildete Jod zurücktitriert. 1 ccm Thiosulfat entspricht 0,00173 g Cr. Das Verf. gibt sowohl in mit Gelatine versetzten Lsgg. von Cr-Alaun und Cr-Chlorid, als auch in der vorerwähnten Glucoselsg. den theoretisch zu erwartenden durchaus entsprechende Werte.

Die Verff. erwähnen noch, das STIASNY (Der Gerber **1903**. Nr. 682) ein dem ihrigen gleiches Verf. zur Best. der S. in Cr-Brühen angegeben hat, was ihnen bei der Niederschrift dieser Arbeit noch unbekannt war. (Collegium **1907**. 247—48. 6/7. 254—56. 13/7.; Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 458—59. 15/5. Leeds. Leather Industries Department of the Univ.) RÜHLE.

H. Cormimbœuf, *Analytische Studie über den Nachweis photographischer Entwickler.* Die Zahl der gebräuchlichen photographischen Entwickler ist sehr groß, und es ist vielfach schwer, sie voneinander zu unterscheiden, zumal sie oft nicht mit ihren wissenschaftlichen, sondern mit einem Phantasienamen bezeichnet werden. Vf. gibt deshalb einen bis ins einzelste ausgearbeiteten Analysengang an, nach dem es gelingt, 20 verschiedene Entwickler, alles organische Stoffe, nebeneinander und hinsichtlich ihrer chemischen Eigenart zu erkennen. Sie werden zunächst auf Grund ihrer Löslichkeit in W. in zwei Gruppen zu je 10 geteilt; die im Verhältnis 1 : 20 löslichen zerfallen durch ihr Verhalten gegen Na_2CO_3-Lsg. in zwei weitere Untergruppen, u. diese werden durch die Rkk., die sie mit Ferrosulfat, Ferricyankalium, HNO_3 etc. geben, in die einzelnen Bestandteile zergliedert. In ähnlicher Weise werden die in W. schwer oder unl. Stoffe erkannt. Wegen der Einzelheiten des Verf. muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 217 bis 223. 15/6. 272—76. 15/7.) RÜHLE.

Technische Chemie.

G. Lunge und **E. Berl**, *Zur Frage der Erklärung des Bleikammerprozesses.* Polemik gegen RASCHIG, S. 490. (Ztschr. f. angew. Ch. **20.** 794. 10/5. [3/5.*] Zürich.) BLOCH.

Bernhard Neumann, *Metallurgie und Hüttenkunde.* Bericht über Fortschritte im 3. u. 4. Quartal 1906. (Chem. Ztschr. **6.** 156—60. 1/5. 165—69. 15/5. 191—95. 15/6. 208—10. 1/7. 219—22. 15/7. Darmstadt.) BLOCH.

E. L. Hancock, *Erholung von Nickel- und Kohlestahl von der Überbelastung.* Es ist bekannt, daß die elastischen Eigenschaften von Eisen durch eine Überbelastung von Zug oder Torsion verändert werden, aber allmählich wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehren. Diese Erscheinung wird an Nickel u. Kohlestahlen vom Vf. untersucht. Die Elastizitätsmoduln werden nach der Erholung völlig die alten, die elastische Grenze wird sogar manchmal etwas erhöht. Eintauchen des überbelasteten Materials in kochendes W. beschleunigt die Erholung. Die Kohlestahle scheinen sich rascher zu erholen als die Nickelstahle. (Philos. Magazine [6] **13.** 688—93. Juni.) SACKUR.

H. O. Hofmann, R. P. Reynolds und **A. E. Wells**, *Laboratoriumsversuche zwecks Untersuchung der Savelsbergschen Bleiverhüttungsmethode.* Die SAVELSBERGsche *Bleiglanzröstmethode* (vgl. C. **1906.** II. 836) besteht darin, daß das rohe Erz in der Birne unter Zusatz von Kalkstein unmittelbar durch Verblasen verschlackt wird (*Kalkröstung*). Die Vff. studierten den Einfluß einer veränderlichen Menge des Kalksteinzuschlages und einer verschiedenen Pressung des Windes auf die Entschwefelung, Schmelzbarkeit, den Bleiverlust und den Silberabgang. Ihre Resultate sind folgende: Galenit mit quarziger Gangart und wenig Zinkblende kann nach SAVELSBERG auch bei in weiten Grenzen veränderlichen Mengen von Kalkstein und Quarz (und wenig Fe) mit Vorteil verblasen werden; am besten bewährt sich ein Kalksteinzuschlag von 20—26% des Erzgewichtes, wenn die Schlackenbildner in solchen Mengen vorhanden sind, daß bei Verschmelzung eine Singulosilicatschlacke resultiert, wie solcher von 20% bei Subsilicatbeschickung. Gebläseluft mit niederer Pressung ist ein besseres Entschwefelungsmittel und verursacht auch kleinere Metallabgänge als Wind von hohem Drucke. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55.** 356—59. 20/7. Boston. Mass. Inst. of Technol.) BLOCH.

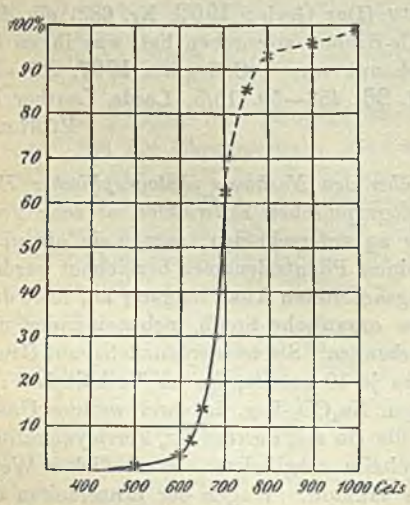


Fig. 12.

F. O. Doeltz und **C. A. Graumann**, *Versuche betreffend die Kupferbessemerreaktionen.* Die Vff. erhitzten Gemenge von *Cuprosulfid* und *Cuprooxyd* und von *Cuprosulfid* und *Cuprioxyd* 1 Stde. lang im Schiffchen im Platinwiderstandsröhrenofen, verdrängten die entweichende SO_2 durch reinen N und bestimmten sie

titrimetrisch. 1 g des Gemenges von Cu_2S u. Cu_2O entwickelt bei vollständiger Umsetzung 0,1437 g SO_2. Fig. 12 zeigt die mit der Temperatur zunehmende SO_2-Entw. in Prozenten von 0,1437 g. — Beim Gemenge von $Cu_2S + 2CuO$ verläuft die Kurve ähnlich wie für Cu_2O. Zu beachten ist, daß käufliches CuO metallisches Cu enthalten kann. (Metallurgie **4**. Heft 12. 1 S. Sep. v. d. Vff. Berlin. Techn. Hochschule. Metallhüttenmänn. Lab.) BLOCH.

Jos. von Hyross, *Gewinnung des Diffusionssaftes mittels Pressen.* Das neue Verf. der Saftgewinnung aus *Zuckerrüben* mittels der HYROSS-RAKschen Preßdiffusion hat sich bewährt. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **31**. 660—63. Juli 1907. Böhmisch-Brod.) BLOCH.

Léon Pellet, *Wie variieren Brix und wirkliche Reinheit von Produkten mit gleicher, scheinbarer Reinheit mit Rücksicht auf das organische Verhältnis?* Die Differenzen zwischen den wirklichen Brixgraden zweier Prodd. hängen nicht von einer einfachen Beziehung zwischen dem organischen Verhältnis der beiden Prodd. ab. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1390—92. April.) BRAHM.

O. Mohr, *Gärungsgewerbe.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1906. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 870—77. 24/5. [14/3.].) BLOCH.

E. Marx, *Oxygon.* Dieses Waschmittel besteht aus: W. 70,24%; Soda, wasserfrei 8,54%; Wasserglas, wasserfrei 4,46%; Na_2SO_4 0,43%; Na-Thiosulfat 3,09%; Reinseife 11,95%; Rest (Verunreinigungen) 1,29%. Gefärbte Woll- und Baumwollstoffe, die 24 Stunden lang in einer 2%ig. Oxygonlsg. eingeweicht, dann mit k. W. ausgespült u. getrocknet worden waren, zeigten sich in ihrer Färbung mehr oder weniger angegriffen; in 2 von den 14 Verss. war die Färbung kaum merklich abgeblaßt, in den übrigen merklich bis stark verblaßt, zum Teil vollständig verändert. Vf. führt diese Erscheinung, die bei gleichzeitig vorgenommenen Waschversuchen mit neutraler Kernseife nicht eintrat, auf den hohen Alkali- und Wasserglasgehalt des Oxygons zurück. (Seifensieder-Ztg. **34**. 541—44. 5/6. 562—64. 12/6. 583—85. 19/6.) RÜHLE.

Béla Lach, *Über helle Fettsäuren.* Die Autoklavenverseifung gibt bei manchen Fettstoffen dunkle Fettsäuren, während die andern Fettspaltungsverfahren hellere Fettsäuren liefern. Vf. führt dies auf eine unrichtige Leitung des Autoklavenbetriebes zurück und bespricht die Maßregeln, die zur Verhütung dieser Erscheinung beitragen. (Seifensieder-Ztg. **34**. 581—83. 19/6. 602—3. 26/6. 643—44. 3/7.) RÜHLE.

A. Wahl, *Farbstoffe.* Bericht über den Stand in den Jahren 1905 und 1906. (Moniteur scient. [4] **21**. I. 387—98. Juni. 445—51. Juli-August.) BLOCH.

C. Schwalbe, *Farbstoffe.* Bericht über den Zeitraum vom 1. April bis 1. Oktbr. 1906. (Chem. Ztschr. **6**. 201—8. 1/7. Darmstadt.) BLOCH.

Eduard Beyer, *Giftfreie Tinte.* Es wird gegenüber mehrfach noch verbreiteter Ansicht von der Giftigkeit der Tinte aus der Literatur u. einem neuen Vergiftungsversuch mit Tinte nachgewiesen, daß die moderne Technik völlig giftfreie u. unschädliche Tinten liefert. (Papier-Zeitung **32**. 2407. 7/7. Chemnitz; Sep. vom Vf.) BLOCH.

A. Granger, *Photographie.* Übersicht über den Stand. (Moniteur scient. [4] **21**. I. 369—86. Juni.) BLOCH.

Ferdinand K. Kopecky, *Chemische Kontrolle des Weichprozesses von Häuten und Fellen, die zur Gerbung gelangen sollen.* Vf. hat durch Verss. festgestellt, daß die temporäre Härte eines Weichwassers in gewisser Beziehung zu dessen N-Gehalte steht, u. zwar entspricht die Zunahme jener während des Weichprozesses um 1 Teil $CaCO_3$ in 100000 Teilen Wasser der Ggw. von 0,85—1,15 Teilen N in 100000 Tl. W. Der Faktor schwankt innerhalb der angegebenen Grenzen entsprechend der Verschiedenartigkeit des jeweils geweichten Materials. Die Best. der temporären Härte geschieht wie üblich durch Titration von 100 ccm mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 bei Ggw. von Methylorange. (Collegium **1907**. 241—43. 6/7. [19/6.].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 10b. Nr. 183108 vom 18/2. 1906. [2/4. 1907].

Ludwig Weiss, Budapest, *Verfahren zur Herstellung fester, harter Briketts aus stückigen oder pulverigen Stoffen, wie Erzen, Gemischen von Erzen und Koksgrus, Anthrazit, Stein- oder Holzkohle u. dgl., wobei das Brikettiergut mit Kalkhydrat vermischt und feucht mit Kohlensäure unter Druck behandelt wird.* Das Verf. bezweckt, aus stückigen oder pulverigen Stoffen, wie Erzen, Gemischen von Erzen mit Koksgrus, Anthrazit, Stein- oder Holzkohle od. dgl. feste, harte Stücke (*Briketts*) zu erzeugen, deren Festigkeit in den inneren Schichten genau dieselbe ist als in den äußeren Schichten u. die, wenn sie aus Erzen hergestellt würden, leicht verhüttbar sind; dazu wird das Brikettiergut in an sich bekannter Weise mit *Kalkhydrat* vermischt und behufs Überführung des Kalkhydrats in kohlensaurem Kalk innerhalb der Briketts feucht mit *Kohlensäure* unter Druck behandelt, u. zwar — u. das ist das wesentliche des geschützten Verf. — derart, daß das mit Kalkhydrat angemachte Brikettiergut während des Pressens oder im gepreßten Zustande, also als Brikett unter Druck zunächst mit kalter und dann mit warmer Kohlensäure behandelt wird. Diese zweistufige Behandlung bietet den Vorteil, daß das in verhältnismäßig geringer Menge in der Brikettiermasse vorhandene und darin fein verteilte Kalkhydrat bis in den innersten Kern der Formkörper gleichmäßig gut von der unter Druck stehenden Kohlensäure erreicht wird. Die zuerst zugeleitete k. Kohlensäure durchdringt die M. vollständig, es entsteht hierbei aber nicht, wie bei der bekannten Behandlung mit Kalkhydrat eingebundenen Briketts mit h. Rauchgasen, eine harte, dichte Außenkruste an den Fremdkörpern, die das Eindringen der Kohlensäure in die Briketts hindern oder wenigstens erschweren würde. Tritt nun in der zweiten Stufe des Verf. die h., unter Druck stehende Kohlensäure in das Brikett, so erhärtet die M. sofort durch und durch.

Kl. 10b. Nr. 184802 vom 4/10. 1905. [22/5. 1907].

Julius Benk, Nicolassee, Post Wannsee, *Leicht entzündliches Heizmittel aus Metall und Sauerstoff- oder Schwefelträgern mit regelbarer Brenndauer.* Um die Brenndauer von Heizmitteln der angegebenen Art, also Mischungen von *Magnesium, Aluminium, Antimon, Zink, Eisen, Messing, Kupfer* u. dgl. mit *Sauerstoffträgern*, wie *Chromsäureanhydrid, Salpeter, übermangansaurem Kalium, Braunstein* u. dergl., oder *Schwefelträgern* zu verlängern, wird entweder das Metall bei der Herst. des Heizmittels sowohl in fein gepulvertem Zustande als auch in mehr oder weniger grober Körnung angewendet, oder ein loses Gemisch von Metallpulver u. Sauerstoff-, bezw. Schwefelträgern wird zwischen Briketts aus Reaktionsmasse verteilt. Diese Briketts können mehr oder weniger fest gepreßt sein, auch

können Briketts von verschieden starker Pressung nebeneinander in dem Heizgemisch vorhanden sein.

Kl. 10b. Nr. 186396 vom 28/2. 1905. [19/6. 1907].

Jacob Buss, München und Carl Fohr, Schloß Wallenburg b. Miesbach, *Verfahren zur Brikettierung von Kohle, Torf, Moorerde mittels überhitzten Dampfes und Naphthalinzusatzes.* Das Verf. bezweckt die Verbesserung der bekannten Brikettierung von Kohle, Torf, Moorerde mittels überhitzten Dampfes u. Naphthalinzusatzes und besteht im wesentlichen darin, daß beim Vermischen des Brikettiergutes mit dem *Naphthalin überhitzter Dampf* von einer Temperatur verwendet wird, die über dem Kp. des Naphthalins, also etwa zwischen 200 u. 300°, liegt. Dabei verdampft das Naphthalin und verteilt sich in Dampfform aufs feinste zwischen den Kohleteilchen, wodurch eine innige Bindung derselben erzielt wird.

Kl. 12a. Nr. 184226 vom 21/6. 1905. [30/4. 1907].

Josef Fischer, Wien, *Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Destillation von Gemischen von Flüssigkeiten verschiedenen Siedepunktes.* Das Verf. bezweckt die *kontinuierliche Darst.* von Flüssigkeitsgemischen, im besonderen von solchen, welche, wie *Erdöl*, leicht sd. Bestandteile enthalten, bei welchem unter Verwendung von durch Dampf oder durch Heizgase erhitzten Heizkörpern die Fl. das Destilliergefäß im wagerechten Sinne beständig durchströmt. Bisher war der Weg, den die Fl. hierbei durchläuft, sehr beträchtlich, was eine bedeutende Baulänge der Destillierapp. erforderte. Um dies zu vermeiden, wird nun der Flüssigkeitsstrom im Destilliergefäße in aufrechte u. nebeneinander und oben freiliegende dünne Schichten (Lamellen), welche durch Heizflächen voneinander getrennt sind, zerlegt. Auf diese Weise kommt die Fl. in allen ihren Anteilen mit einer großen Heizfläche in Berührung, wodurch auf einem verhältnismäßig sehr kurzen Wege ein vollkommenes Abdestillieren der Fl., daher auch eine geringe Baulänge und folglich niedrige Gestehungskosten des Destilliergefäßes erzielt werden. Außerdem wird durch die mitten in dem Flüssigkeitsstrome angeordneten Heizflächen eine vollkommene Ausnutzung des Heizmittels erreicht. Die Patentschrift gibt eine Reihe von Ausführungsformen der dem neuen Verf. dienenden Apparatur. Mitten in der Flüssigkeitsmasse angeordnete, den Flüssigkeitsstrom in dünne Schichten (Lamellen) teilende Heizflächen sind wohl schon bekannt, doch werden dieselben bisher nur bei Destillierverf. mit im lotrechten Sinne strömender Fl. angewendet.

Kl. 12e. Nr. 182942 vom 16/5. 1901. [2/4. 1907].

Karl Emmerich, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Reinigen von Gasen, insbesondere von Hochofengasen zum Betreiben von Motoren.* Das Verf., welches die Reinigung der Hochofengase durch inniges Vermischen derselben mit W. bezweckt, besteht im wesentlichen darin, daß einem umlaufenden *Schaufelrade*, welches von dem Gasstrom umgeben wird, *Wasser* zugespritzt wird, dessen weitere Zerteilung durch an den festen Teilen der Vorrichtung, also an der Innenseite des das Schaufelrad umgebenden Gehäuses angebrachte Prallflächen gesichert wird. Dabei dient das Schaufelrad gleichzeitig dem Transport des Gases.

Kl. 12h. Nr. 182940 vom 30/8. 1904. [18/4. 1907].

Clinton Paul Townsend, Washington, *Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen in Apparaten mit durchlässiger Diaphragmenkathode.* Zur *Elektrolyse von Salzlsgg.*, insbesondere von Lsgg. der *Alkalisalze* hat man bereits einen App. benutzt, der aus einer inneren Anodenzelle und einer hiervon durch eine Diaphragmenkathode getrennten äußeren Kathodenzelle besteht, und bei welchem das Kathodenprod., etwa Ätznatron, durch hydrostatischen Druck in die Kathodenzelle

hineingepreßt wird. Auch hat man in die äußere Zelle schon nichtleitende Fll., nämlich tierische oder pflanzliche Fette und Öle gefüllt, wodurch eine Einw. des Kathodenprod. auf diese Fl., so etwa die B. von Seife, bezweckt wurde. Bei vorliegendem Verf. wird nun in die äußere Zelle ebenfalls eine nichtleitende Fl. gebracht, die aber von solcher Art ist, daß sie sich mit der kathodischen Lsg. weder mischt, noch daß sie von ihr chemisch angegriffen wird. Solche Fll. sind z. B. die *Mineralöle.* Dies hat den Zweck, das Kathodenprod. schnell von der Kathode fortzuführen, es in der äußeren Zelle gegen die Atmosphäre (Einw. der Kohlensäure) abzuschließen und auf diese Weise eine sehr starke und sehr reine Lsg. des Kathodenprod., z. B. von *Ätznatron*, zu erhalten. Die schnelle Entfernung des Kathodenprod. von der Elektrode beruht wahrscheinlich auf der Verschiedenheit des Adhäsionskoeffizienten von Öl einerseits und kaustischer Lauge andererseits. Da das Öl fester an der Kathodenoberfläche haftet als die Lauge, so vermag diese das Öl nicht von dort zu verdrängen, sondern dringt in Gestalt kleiner Kügelchen durch das Öl hindurch und kommt außer Berührung mit der Kathode, so daß die Möglichkeit einer Vermischung mit den Anodenprodukten infolge von Diffusion wesentlich verringert wird.

Kl. 12h. **Nr. 183041** vom 14/11. 1905. [18/4. 1905].
(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität des schwedischen Pat. vom 18/4. 1905 gewährt.)

Albert Johan Petersson, Alby (Schweden), *Elektrischer Ofen zur Behandlung von Gasen mittels elektrischer Lichtbogen, welche zwischen einer zentralen Elektrode und einer diese umgebenden ring- oder schraubenförmigen Gegenelektrode übergehen und unter dem Einfluß eines magnetischen Kraftfeldes eine Drehungsbewegung ausführen.* Bei der Darst. chemischer Verbb. mittels der Einw. magnetisch bewegter elektrischer Lichtbogen auf Gase ist es wesentlich, die gebildeten Verbb., um Zerss. derselben zu vermeiden, sobald wie möglich aus dem Bereich des elektrischen Lichtbogens zu entfernen. Der vorliegende Ofen besteht daher im wesentlichen aus einer zentralen Elektrode und einer diese konzentrisch umgebenden ring- oder schraubenförmigen Gegenelektrode; in diesem von den zu behandelnden Gasen durchströmten Ofen wird die Fortbewegung des Lichtbogens transversal zu der Strömungsrichtung des Gases durch eine beliebige Konzentration der magnetischen Kraftlinien mit jeder gewünschten und erforderlichen Geschwindigkeit ermöglicht, und zwar derart, daß die auf den Lichtbogen wirkende treibende Kraft genau oder nahezu genau proportional der Länge der Bahn wird, die jeder einzelne Teil des Lichtbogens zu durchlaufen hat. Jeder Teil erhält dieselbe Winkelgeschwindigkeit, so daß ein Abreißen des Bogens nicht zu fürchten ist. Zu diesem Zweck wird der Magnet oder die Erregerwicklung ringförmig um die Reaktionskammer so gelegt, daß die Kraftlinien in der Reaktionskammer im wesentlichen achsial verlaufen, und ihre Zahl von außen nach innen proportional der Entfernung von der Erregerwicklung abnehmen muß. Gleichzeitig kann die Bewegungskomponente der Entladung in der Stromrichtung der Gasmasse so begrenzt werden, daß dieselben Gaspartikeln nur einmal oder wenigstens nur so wenige Male von dem Lichtbogen getroffen werden, daß man eine fortgesetzte Erhitzung derjenigen Gaspartikeln vermeidet, in welchen die chemische Umsetzung bereits stattgefunden hat.

Kl. 12h. **Nr. 183853** vom 23/2. 1902. [7/5. 1907].

Giovanni Rambaldini, Miniera di Boccheggiano, Ital., *Verfahren zur Elektrolyse zweier, durch eine undurchlässige Scheidewand getrennter und nur durch eine dritte Flüssigkeit stromleitend verbundener Flüssigkeiten.* Bei dem bekannten Verf. zur Elektrolyse zweier, durch eine undurchlässige Scheidewand getrennter und nur

durch eine dritte Fl. stromleitend verbundener Fll., die je eine horizontal liegende Elektrode aufnehmen, wird nun als solche dritte (Trennungs-) Fl. eine spezifisch leichtere und den beiden anderen Fll. überschichtete verwendet, welche von diesen von Anfang an verschieden und derart zusammengesetzt ist, daß ihre elektrolytischen Zersetzungsprodd. die beabsichtigten elektrolytischen Wirkungen in den Elektrodenräumen nicht zu stören vermögen, zum Zwecke, bei ständigem Zu- und Abfluß der Elektrodenfll., d. h. bei kontinuierlicher Arbeitsweise, die B. reiner Prodd. zu ermöglichen. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, als dritte Fl. eine verd. Lsg. derselben S. anzuwenden, welche das Salz bildet, das zersetzt werden soll, um das Metall daraus zu erhalten, oder auch aus einer Mischung andere Salze zu trennen, die dasselbe Säureradikal besitzen. Demnach wird z. B. bei dem SIEMENSschen Verf. der elektrolytischen Fällung von *Kupfer* aus Mutterlaugen, welche dieses Metall als Sulfat enthalten, die dritte Fl. aus einer verd. Lsg. von Schwefelsäure, bei dem HÖPFNERschen Verf. dagegen, wo das Kupfer als Chlorür vorhanden ist, aus verd. Salzsäure gebildet werden. Bei der elektrolytischen Aufarbeitung von *Zementierungswässern* wird man gleichfalls verd. Schwefelsäure zur Anwendung bringen.

Kl. 12h. Nr. 183854 vom 7/9. 1905. [7/5. 1907].

Emil Weichert, Augsburg, *Vorrichtung zur Elektrolyse, bei welcher der Elektrolyt von Zelle zu Zelle durch lange, einen erheblichen elektrischen Widerstand bewirkende Rohrleitungen geführt wird.* Um eine intensive Kühlung des Elektrolyten zu erzielen, ist dieser elektrolytische App. aus einer horizontal in Kühlfl. liegenden, einen erheblichen elektrischen Widerstand bewirkenden Rohrschlange, welche der Elektrolyt durchfließt, gebildet. Die obere Seite der Schlange ist kastenförmig ausgebildet, und in jedem Kasten sind die Elektroden — je eine positive und eine negative — eingehängt. Infolgedessen wird die Fl. bei ihrem Gange durch die Schlangenrohrwindungen einmal der Elektrolyse unterworfen und in ihrem weiteren Gange sofort abgekühlt. Sobald die Fl. das nächste Stück der Schlange, also den Weg von 360° zurückgelegt hat, kommt sie abermals zur Elektrolyse u. s. f. Mit einer solchen Vorrichtung ist man imstande, bei guter Abkühlung des Elektrolyten und ohne Umpumpen der Fl. eine sehr hohe Konzentration zu erreichen. Der App. soll in der Hauptsache zur Herst. von *Bleichflüssigkeiten* aus Salzlsgg. verwendet werden.

Kl. 12h. Nr. 184958 vom 10/5. 1904. [3/6. 1907].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W., *Verfahren zur Behandlung von sauerstoffhaltigen Gasgemischen mit dem elektrischen Flammenbogen bei Verwendung von Kohlenelektroden.* Um bei der Behandlung von sauerstoffhaltigen Gasgemischen mit dem elektrischen Flammenbogen, insbesondere zwecks Gewinnung von *Stickoxyden* (*Salpetersäure*), *Kohlenelektroden* verwenden zu können, werden die Elektrodenspitzen mit einem sauerstoffarmen oder einem sauerstofffreien Gasgemisch umspült, während dem Flammenbogen selbst das zur Rk. bestimmte Gasgemisch zugeführt wird. Zu dem Zwecke werden die zur Verwendung gelangenden Kohlenelektroden derart mit einer feuerfesten Röhre umgeben, daß zwischen Röhre und Kohlenstift ein Raum zur Zuführung des sauerstofffreien oder -armen Gasgemisches verbleibt, das unmittalbar an der Spitze jener Elektroden zum Austritt gelangt. Das eigentliche Reaktionsgemisch wird dabei durch geeignete Düsen oder entsprechende Schlitze dem Flammenbogen zugeführt. Statt durch die Elektroden umgebende Röhren kann das sauerstoffarme Gasgemisch den Elektrodenspitzen auch durch unmittelbar unter diesen angebrachte Düsen zugeblasen werden. Außer bei der Herst. von Stickoxyden, wobei Stickstoff als

Schutzgas benutzt werden kann, ist das neue Verf. natürlich auch bei zahlreichen anderen Gasreaktionen mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens, z. B. bei Herst. von *Ammoniak* aus Stickstoff, Wasserstoff und Wasserdampf verwendungsfähig. Hier ist der Wasserdampf von den glühenden Elektrodenspitzen fernzuhalten. Das kann entweder durch Wasserstoff oder durch Stickstoff oder durch ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff geschehen. Weiter kann das neue Verf. bei der Herst. von *Ammoniumformiat* aus Kohlenoxyd, Wasserdampf, Stickstoff und Wasserstoff angewendet werden, wobei die Elektroden wiederum gegen Wasserdampf zu schützen sind. Als Schutzgas können hier die drei übrigen Komponenten des Gemisches je für sich allein oder im beliebigen Gemisch oder abwechselnd verwendet werden, so daß die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches auf die Dauer gar nicht geändert und doch ein vollkommener Elektrodenschutz erzielt wird.

Kl. 12h. **Nr. 185897** vom 21/12. 1904. [20/6. 1907].

Albert Johan Petersson, Alby, Schweden und **Aktieselskabet det Norske Kvaelstofkompagni**, Christiania. *Verfahren und Apparat zur Ausführung chemischer Reaktionen in Gasen und Gasgemischen mittels elektrischer Lichtbögen zwischen Elektroden mit verhältnismäßig großem Abstand.* Das wesentliche dieses Verf., bezw. App. ist, daß der Entladungsweg zwischen diesen Elektroden durch elektrische Lichtbögen geschlossen wird, die zwischen anderen mit dem Stromkreise der früheren in keiner unmittelbaren elektrischen Verb. stehenden Elektroden erzeugt und in an sich bekannter Weise durch magnetische oder elektrodynamische Einflüsse verschoben werden. Die ersten Lichtbögen können beispielsweise durch Verwendung von Elektroden erhalten werden, die an einem Punkte so nahe aneinander gestellt sind, daß das Einleiten der Lichtbögen bei dem genannten Punkte durch die Spannung stattfinden kann, die in dem Speisestromkreis vorhanden ist oder bequem erzeugt werden kann.

Kl. 12h. **Nr. 185931** vom 24/6. 1904. [11/6. 1907].

Alexandre de Hemptinne, Gand, Belgien, *Apparat zur chemischen Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen, bei welchem die Gase in Gegenwart der zu behandelnden Flüssigkeit elektrischen Glimmentladungen ausgesetzt werden.* Der App. bezweckt, Fll. mit *elektrischen Glimmentladungen* unterworfenen Gasen in der Weise chemisch zu behandeln, daß man nicht nur die Gase, sondern auch die Fll. durch den Raum zwischen den Elektroden, zwischen denen die elektrischen Glimmentladungen stattfinden, hindurchtreten läßt, und zwar ermöglicht es der neue App., eine dünne, möglichst ausgedehnte, aber zusammenhängende Flüssigkeitsschicht gleichzeitig mit den Gasen, welche auf die Fl. einwirken sollen, der Einw. elektrischer Glimmentladungen auszusetzen. Hierzu dienen scheibenförmige Elektroden und dielektrische Scheiben, an denen von oben her auf der ganzen Fläche die Fl. gleichmäßig herabzurieseln gezwungen wird. Die Vorrichtung kann beispielsweise dazu dienen, *Wasserstoff* mit *Ölsäure* u. anderen nicht gesättigten Verbb. chemisch zu verbinden, *Aceton* in *Isopropylalkohol* und *Nitrobenzol* in *Anilin* umzuwandeln. Sie kann überhaupt überall da Verwendung finden, wo der Wasserstoff im Entstehungszustande auf fl. Körper einwirken soll. Dabei können die zu berieselnden Scheiben, an denen zweckmäßig Schöpfvorrichtungen angebracht sind, drehbar angeordnet sein und in die zu behandelnde Fl. tauchen. Auch können über den zu berieselnden Scheiben oberhalb einer Schmalseite schwingbare Flüssigkeitsbehälter mit gelochtem Boden angeordnet sein, und oben zwischen je zwei Scheiben eine schmale verteilende Leiste aus isolierendem Material, welche nur mit den verstärkten und erhöhten Enden die benachbarten Scheiben berührt, sonst aber durch zwei schmale Spalten von den Scheiben getrennt bleibt.

Kl. 12i. Nr. 182820 vom 16/11. 1905. [25/3. 1907].

Chemische Fabrik Phönix, Rohleder & Co., Danzig, *Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus solchen enthaltenden Lösungen.* Um den *Schwefel* frei von Lösungsmittel aus Lsgg., wie solche bei der Extraktion von *Gasreinigungsmasse* u. dgl. mittels *Petroleum*, *Anilin*, *Steinkohlenteerölen* usw., besonders aber *Schwefelkohlenstoff* erhalten werden, zu gewinnen, was durch die bisher gebräuchliche einfache Dest. nicht gelingt, wird nun die betreffende Lsg. in feiner Verteilung in eine über den Kp. des Lösungsmittels erhitzte Fl., z. B. in auf 70° erhitztes W., in der weder der Schwefel, noch das Lösungsmittel l. ist, in dem Maße eingebracht, daß eine Ansammlung größerer Mengen unverdampften Lösungsmittels in der Heizflüssigkeit nicht stattfindet. Aus den kleinen, nach und nach in die Heizflüssigkeit gelangenden Anteilen der Lsg. wird der Schwefelkohlenstoff schnell durch Verdampfen entfernt, und der ausgeschiedene und sich am Boden des Gefäßes in Form kleiner Blättchen sammelnde Schwefel hält nicht wie bei dem bisherigen Verfahren Schwefelkohlenstoff oder dgl. zurück. Hat sich eine genügende Menge Schwefel abgeschieden, so wird der weitere Zulauf der Schwefellsg. abgestellt u. der Kesselinhalt auf etwa 85° erhitzt und auf dieser Temperatur etwa $^1/_4$ Stunde erhalten. Dann läßt man auf 35° abkühlen und entleert den Kessel; auf einem unter den Kessel vorteilhaft angebrachten Sieb bleibt der Schwefel zurück, während das W. abläuft.

Kl. 12i. Nr. 182849 vom 10/5. 1904. [23/3. 1907].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W., *Verfahren zur Erzeugung eines sauerstoffreichen Sauerstoff-Stickstoffgemisches einerseits u. eines sauerstoffarmen Stickstoff-Sauerstoffgemisches andererseits aus atmosphärischer Luft.* Das bekannte Verf. zur Erzeugung eines *sauerstoffreichen Sauerstoff-Stickstoffgemisches* einerseits u. eines *sauerstoffarmen Stickstoff-Sauerstoffgemisches* andererseits aus atmosphärischer Luft durch Absorption wird nun dahin verbessert, daß man unter Anwendung des Gegenstromprinzips auf die bekannte Fähigkeit von Fl., wie W. oder A., Sauerstoff unter sonst gleichen Verhältnissen in höherem Grade zu lösen als Stickstoff oder umgekehrt, gleichzeitig den durch das Gegenstromprinzip bedingten Rücktransport der weniger l. Komponente mittels Konstanthaltung des Partialdruckes dieser Komponente durch den ganzen App. hindurch verhindert.

Kl. 12i. Nr. 183097 vom 2/12. 1904. [2/4. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 166745 vom 14/7. 1904; vgl. C. 1906. I. 420.)

R. Cellarius, Sergiefski Possad, Rußland, *Verfahren zum Befreien der Kammergase der Schwefelsäurefabrikation von fertig gebildeter Schwefelsäure.* Das Verf. des Hauptpatentes wird nun dahin abgeändert, daß die Gase, anstatt gegen eine Koksschicht, zusammen mit dem zugeführten Kondensationsmittel gegen zwei konzentrische durchlochte Zylinder, welche durch wagerechte durchlochte Querwände verbunden sind, geschleudert werden, so daß das Gemisch aus Gas u. Kondensationsmittel durch die Durchlochungen der beiden Zylinder hindurchgetrieben wird und das zwischen beiden niederrieselnde Kondensat trifft. Hierdurch sollen die Gase und das Kondensationsmittel auch ohne Zuführung von Dampf durch Ausschleudern in innigste Berührung gebracht u. etwa mitgeführter Staub zurückgehalten werden.

Kl. 12i. Nr. 183702 vom 24/11. 1905. [11/4. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 181991 vom 21/6. 1905; vgl. C. 1907. I. 1520.)

Ottokar Serpek, Luterbach b. Solothurn, *Verfahren zur Darstellung von Aluminiumstickstoffverbindungen.* Das Verf. des Hauptpatents wird nun dahin abgeändert, daß das Aluminiumcarbid zwecks besserer Stickstoffbindung in Mischung mit bereits fertig gebildete Stickstoffverbb. enthaltenden pulverisierten Massen der Einw.

des Stickstoffs ausgesetzt wird. Die zur Mischung mit dem *Aluminiumcarbid* benutzten, Stickstoff enthaltenden Massen lassen sich z. B. durch Glühen von Tonerde oder Tonerde enthaltenden Gemischen mit Kohle im Stickstoff erzeugen. Vorteilhaft verfährt man dabei in der Weise, daß das Gemisch von Tonerde oder Tonerde enthaltenden Verbb. und Kohle in geeigneten Erhitzungsvorrichtungen unter Zutritt von Luft oder Stickstoff erhitzt wird, bis eine B. von Aluminiumcarbid, zweckmäßig jedoch nur teilweise, erfolgt, worauf die M. vorteilhaft gepulvert und bei erhöhter Temperatur der Einw. von Stickstoff ausgesetzt wird; doch liegt diese Temperatur noch immer weit unter der Erzeugungstemperatur des Carbids selbst.

Kl. 12i. Nr. 183703 vom 10/7. 1906. [15/4. 1907].

Adolf Fahrner, Arnau, Böhmen, *Schwefelofen mit Druckluftbetrieb.* Um eine vollständige Verbrennung des in den Ofen zur Verdampfung gebrachten Schwefels im Ofen zu erzielen, ist in demselben über dem Schwefelbade und dicht über der Lufteintrittsöffnung eine sogenannte *Überhitzerplatte* angebracht; diese zwingt die seitlich unter ihr in dem Ofen einströmende Druckluft, die Schwefeloberfläche zu bestreichen, so daß dem Schwefel genügend Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung zugeführt wird. Die Gase und Schwefeldämpfe bestreichen die glühende Überhitzerplatte, mischen sich innig mit dem Sauerstoff der Verbrennungsluft, was ebenfalls zur vollständigen Verbrennung wesentlich beiträgt. Ferner wird durch die Platte beim Anheizen das Eindringen des Schwefelstaubes in die Rohrleitungen verhindert. Ferner ist über dem Gasaustrittsstutzen ein kühlbares, doppelwandiges Gehäuse, dessen Inneres durch zwei geneigt angeordnete Wände einen Zickzackweg bildet, zu dem Zweck, die Schwefeldämpfe zu kondensieren u. in den Ofen zurückzuführen, angeordnet. Um die Druckluft gleichmäßig über den Schwefel zu verteilen, wird diese durch eine durch eingesetzte Rippen rostartig gestaltete Öffnung in der Wand des Ofens zugeleitet.

Kl. 12i. Nr. 184268 vom 28/4. 1904. [23/4. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität des französischen Pat. vom 15/5. 1903 gewährt worden.)

Compagnie Française de l'acétylène dissous, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff durch Erhitzen von Chlorat.* Dieses Verf. besteht darin, daß eine im wesentlichen aus einem *oxydierbaren* (verbrennbaren) *Stoffe*, wie fein verteilten Metallen, Kohle, KW-stoffen, Cellulose u. dgl., und einem die zur Oxydation dieses Stoffes erforderliche Menge wesentlich übersteigenden Überschuß von *Chlorat*, besonders *Alkalichlorat*, unter Zusatz von inerten, eventuell schmelzenden, die Zersetzung mäßigenden Stoffen gebildete Mischung in einem geeigneten Behälter entzündet wird.

Kl. 12i. Nr. 184325 vom 22/5. 1906. [22/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 179513 vom 20/6. 1905; vgl. C. 1907. I. 1081.)

Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, *Verfahren zur Reinigung von Arsenchlorverbindungen und andere Verunreinigungen in dampfförmigem Zustande enthaltenden Gasen, insbesondere von aus den Sulfatöfen kommenden Salzsäuregasen.* Das gemäß dem Hauptpat. verwendete Öl verliert infolge Chloraufnahme seine Reinigungswirkung; dies kann nun dadurch vermieden werden, daß die zu reinigenden Gase, bevor sie mit dem reinigenden Öle in Berührung kommen, abgekühlt werden.

Kl. 12i. Nr. 184692 vom 21/4. 1906. [6/5. 1907].
(Der diesem Patent zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität des französischen Patentes vom 23/5. 1905. gewährt worden.)

Société Française la Norgine, Paris, *Verfahren zur Extraktion von in Freiheit gesetztem Jod aus Laugen.* Dieses Verf. zur Extraktion von in Freiheit gesetztem *Jod* aus Laugen durch Ausschütteln mit KW-stoffen besteht darin, daß man als Extraktionsmittel *Vaselinöl* (das schwere Öl aus den galizischen Petroleumsorten) verwendet u. das Jod aus der dabei erhaltenen Lsg. durch Übertreiben mit Wasserdampf gewinnt, wobei ein Überreißen des Lösungsmittels wie bei den bisher verwendeten KW-stoffen nicht stattfindet. Zur Gewinnung des Jods aus der erhaltenen Lsg. schüttelt man das Jod enthaltende Vaselinöl mit einer das Jod als Jodid bindenden Lsg., z. B. einer *Sulfitlösung*, aus und gewinnt durch wiederholtes Behandeln dieser Lsg. mit neuen Mengen jodhaltigen Vaselinöles eine konz. Lsg. von Jodiden.

Kl. 12i. Nr. 184959 vom 2/2. 1904. [10/5. 1907].

Hermann Hegeler u. **Nicholas L. Heinz**, La Salle (Ill., V. St. A.), *Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren.* Beim Bleikammerbetrieb geht die nitrose Schwefelsäure vom Boden des Gay-Lussacturmes in den oberen Teil des Gloverturmes, in welchem infolge der Hitze der aufsteigenden Röstgase alle Stickstoffsauerstoffverbb. aus der Nitrose frei werden. Um nun die Stickstoffverbb. im Gloverturm besser auszunutzen, ohne den App. größerer Abnutzung auszusetzen, während der Kammerraum vermindert wird, leitet man nun einen Teil der oben aus dem *Gloverturm* entweichenden, *Stickstoffsauerstoffverbb.* enthaltenden Gase nach dem Boden des Turmes zurück, wo sie sich mit den in den Turm eintretenden *schwefligsauren Gasen* mischen. Die Anwesenheit der Stickstoffsauerstoffverbb. in der ganzen Höhe des Gloverturmes verhindert übermäßige Erhitzung am Boden und begünstigt eine vollkommenere Mischung der Stickstoffsauerstoffverbb. mit den schwefligsauren Gasen und daher eine stärkere Einw. der Gase aufeinander. Zugleich werden die Stickstoffsauerstoffverbb. mehrere Male durch den Glover geleitet, mithin vollkommener zur Schwefelsäurebildung herangezogen, ehe sie nach den Kammern u. dem Gay-Lussacturm gelangen.

Kl. 12i. Nr. 185094 vom 17/2. 1906. [13/5. 1907].

Oscar Heinrich Ulrich Brünler, Leipzig-Gohlis u. **Georg Heinrich Kettler**, Osternburg b. Oldenburg, *Apparat zur Gewinnung von Salpetersäure durch Verbrennung eines aus Stickstoff, Sauerstoff und Brennstoff bestehenden Gemisches.* Durch einfaches Einleiten von Stickstoff, Sauerstoff und Brennstoff in einen Ofen und Verbrennung der Mischung läßt sich die für die Verbrennung des Stickstoffs erforderliche hohe Temperatur von ca. 2500° nicht erreichen. Aus diesem Grunde sind nun die das Gemisch zuleitenden Düsen in der Wandung des kugelförmig gehaltenen Ofens aus Magnesia u. dgl., dessen Mündung in W. taucht, radial angeordnet, so daß in der Mitte des Ofens durch das Zusammenprallen ein Flammenballen entsteht, der naturgemäß eine höhere Temperatur erzeugt, als eine gleiche Anzahl für sich brennender Flammen, ganz besonders aber als eine entsprechend größere Einzelflamme. Aus der in W. tauchenden Mündung des Ofens entweichen die Gase je nachdem vollkommen oder teilweise verbrannt oder noch völlig flammend, wobei die Flamme in Form einer Stichflamme aus der verengten Mündung des Ofens tief in das W. eindringt. Hierdurch schafft sich die Flamme durch Wasserverdrängung einen Hohlraum, indem sie Platz zu ihrer weiteren Entw. findet; ferner soll sie durch ihre Form möglichst wenig Oberfläche der abkühlenden Wrkg. des W. darbieten.

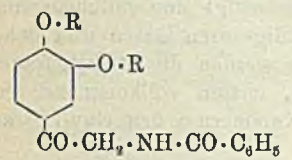
Der Ofen kann durch die hohe Temperatur in seinem Innern nicht zerstört werden, da er von außen durch das ihn teilweise umgebende W. gekühlt wird. Soweit er über die Wasseroberfläche hinausragt, wird durch hochgeschleudertes W. der freiliegende Teil immer genügend berieselt. Der App. bietet die Möglichkeit, die Verbrennung unter Druck von beliebiger Höhe zu bewirken, da der ihn umschließende, teilweise mit W. gefüllte Behälter durch ein Ablaßventil abgeschlossen ist.

Kl. 12o. Nr. 185183 vom 21/5. 1904. [25/5. 1907].

Otto Stillich, Crefeld, *Verfahren zur Darstellung von Sulfoessigsäure und ihrer Salze.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1245; C. **1905**. I. 1131 u. Journ. f. prakt. Ch. [2] **73**. 538—44; C. **1906**. II. 751). Das patentierte Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Prod. der Einw. von *Alkalisulfiten* auf die *Monochloressigsäure* die schweflige S. durch Kochen mit Mineralsäuren oder durch Oxydation entfernt wird. Als geeignetes Oxydationsmittel ist in der Patentschrift Salpetersäure angeführt. Die *Sulfoessigsäure* soll technisch verwendet werden als Ersatz von Essig- oder Schwefelsäure in organischen Verbb., ferner kann sie — besonders in Form ihrer Ester — zu Kondensationsrkk. verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 185598 vom 17/11. 1905. [7/6. 1904].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Benzoylaminoacetobrenzcatechinäthern.* Durch Einw. von Hippurylchlorid auf Brenzcatechin entsteht bekanntlich Monohippurylbrenzcatechin (E. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2926; C. **1905**. II. 1336). Es wurde nun gefunden, daß ein wesentlich verschiedener Reaktionsverlauf stattfindet, u. sich ein im Kern durch den Hippursäurerest substituiertes Brenzcatechin in der Weise erhalten läßt, wenn man *Hippursäurechlorid* nicht auf freies Brenzcatechin, sondern auf *Brenzcatechinäther* in Ggw. von Aluminiumchlorid einwirken läßt. Man erhält so ein Prod. nebenstehender Formel (R bedeutet ein Alkylradikal). Die so erhältlichen *Benzoylaminoacetobrenzcatechinäther* sind wertvolle Zwischenprodd. für die Darst. therapeutisch wirksamer Substanzen. *N-Benzoylaminoacetoveratrol*, aus *Veratrol* u. Einwirkungsprod. von Hippursäurechlorid mit Aluminiumchlorid in Ggw. von Schwefelkohlenstoff, krystallisiert aus A. in verfilzten Nadeln, F. 155°. Aus Hippursäurechlorid, Brenzcatechindiäthyläther und Aluminiumchlorid gewinnt man *N-Benzoylaminoacetobrenzcatechindiäthyläther*, Nadeln (aus A.), F. 152°.



Kl. 12o. Nr. 185837 vom 29/10. 1902. [3/6. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 159524 vom 2/8. 1901; C. **1905**. II. 527.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung einer Acetylverbindung der Cellulose.* Bei dem Verf. des Hauptpatents wird durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf *Cellulose* unterhalb 50° eine in A. unl. Triacetylcellulose erhalten. Bei weiterem Studium dieser Rk. wurde nun gefunden, daß sie in zwei Phasen verläuft, indem sich zunächst ein alkohollösliches Prod. bildet, das erst bei längerer Einw. des Essigsäureanhydrids in das im Hauptpatent beschriebene alkoholunl. *Celluloseacetat* übergeht. Zur Gewinnung dieses alkohollöslichen Prod. verfährt man in der Weise, daß man das durch das Hauptpatent geschützte Verf. unterbricht, ehe der Übergang des alkohollöslichen Prod. in das alkoholunl. stattfindet. Dieser Zeitpunkt läßt sich durch geeignete Probenahme leicht feststellen. Auf die Dauer der Rk. sind die Temperatur und die angewendeten Mengenverhältnisse von Einfluß, und zwar verläuft die Rk. im all-

gemeinen um so schneller, je größere Mengen man anwendet, und je höher die Temperatur innerhalb der im Hauptpatent angegebenen Grenzen steigt. Das Prod. löst sich in w. starkem A. leicht zu Lsgg., die beim Erkalten gelatinös erstarren. Die Lsgg. sind vielfacher Anwendung, z. B. zur Herst. von *Alkoholverbänden*, von *Lacken* etc., fähig.

Kl. 12o. Nr. 185932 vom 14/12. 1905. [7/6. 1907].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Aldehyden.* Es war bisher nicht möglich, aliphatische Aldehyde direkt aus den entsprechenden Carbonsäuren ohne den Umweg über die Säurechloride oder Anhydride darzustellen. Es hat sich nun gezeigt, daß z. B. die *Ameisensäure* sich direkt in *Formaldehyd* überführen läßt, wenn man sie in Dampfform im Gemisch mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen über gewisse Metalle, wie Eisen, Nickel, Zink, Zinn, Blei, Silber und dergl., leitet. Dabei ist es vorteilhaft, diese Metalle in kompakter Form zu verwenden. Es wurde weiterhin gefunden, daß anstelle der genannten Metalle auch andere feste Körper wie Glas, z. B. in Form von Glaswolle oder Glasperlen, sowie Bimsstein, Kochsalz etc. benutzt werden können; in diesem Falle wird die Temperatur zweckmäßig noch höher gewählt. Aus *Essigsäure* gewinnt man in analoger Weise *Acetaldehyd.*

Kl. 12o. Nr. 185962 vom 3/3. 1906. [23/5. 1907].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von α-Bromisovalerianylharnstoff.* Das Verf. zur Darst. von *α-Bromisovalerianylharnstoff* besteht darin, daß man auf α-Bromisovalerianylbromid oder α-Bromisovalerianylchlorid Harnstoff einwirken läßt. Der α-Bromisovalerianylharnstoff krystallisiert aus Toluol in Blättchen und schm. bei ungefähr 149°. Er soll als Schlafmittel verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 185963 vom 6/7. 1905. [6/6. 1907].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten.* Es wurde gefunden, daß man an Stelle der bisher bei der Kondensation von Malonsäurederivaten mit Harnstoff oder Guanidin und deren Derivaten verwendeten alkalischen Kondensationsmittel mit Erfolg *Carbid-*, bezw. *Acetylenverbb.* von Alkali- u. Erdalkalimetallen als Kondensationsmittel benutzen kann. Als erste Komponenten kommen Körper der allgemeinen Formel: $Y \cdot C < \begin{matrix} NHX_1 \\ NHX_2 \end{matrix}$, also beispielsweise Harnstoff, Methylharnstoff, Acetylharnstoff, Guanylharnstoff, Biuret, Allophanester, Thioharnstoff, Guanidin, Methylguanidin, Dicyandiamid (Cyanguanidin), als zweite Komponenten die meisten Malonsäure-, Cyanessigsäure- und Malonnitrilderivate in Frage, also beispielsweise Malonester, Cyanessigester, Malonnitril und deren Mono- und Dialkylderivate, Malonaminsäurederivate. Dabei kann man in vielen Fällen die Rk. in mehreren Phasen verlaufen lassen, bezw. solche Zwischenprodd. anwenden, die beim Verlauf intermediär auftreten. Man kann z. B. Harnstoff und Diäthylcyanessigester zunächst zum *Diäthylcyanacetylharnstoff* kondensieren und dann erst den Pyrimidinring schließen, ebenso wie die Rk. unmittelbar in einer Operation ausgeführt werden kann. Es ist dabei zu beachten, daß am Stickstoff hängende Reste von Verbb. saurer Natur entsprechend der leichten Verseifbarkeit acylierter Aminokörper häufig schon durch die verseifende Kraft der als Kondensationsmittel benutzten Carbide, bezw. Acetylenverbb. abgespalten werden; so entsteht z. B. aus Biuret und Diäthylmalonester unmittelbar Diäthylbarbitursäure, und aus Acetylharnstoff und Diäthylcyanessigester 5-Diäthyl-4-imino-2·6-dioxypyrimidin (Diäthyliminobarbitursäure). Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst.

BIBLIOTEKA GŁ. w Krakowie

von *Iminobarbitursäure* u. von *Diäthylbarbitursäure* unter Anwendung von *Natriumcarbid* als Kondensationsmittel.

Kl. 16. Nr. 183147 vom 20/3. 1906. [25/3. 1907].

William Bachman Chisolm, Charleston (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung eines schwefelhaltigen Phosphatdüngemittels.* Zur Herst. dieses *keimtötenden Phosphatdüngemittels* werden *Schwefel* und *Phosphatgestein* oder phosphathaltige Stoffe grob zerkleinert und die Mischung beider Stoffe zusammen fein gemahlen.

Kl. 18a. Nr. 185602 vom 23/6. 1905. [23/5. 1907].

Jean Wiess, Rotterdam, *Verfahren zur Überführung von erdigen, pulverigen und feinkörnigen Erzen und Hüttenerzeugnissen in eine zur Verhüttung brauchbare Form durch Verkoken eines Gemisches von verkokbaren Stoffen, Feinerz oder dergl. und Kalk, Kalkstein oder dergl.* Um die Festigkeit des nach diesem Verf. hergestellten *Erzkokses* durch *B. von Kalk- und dergleichen Silicaten* in demselben zu erhöhen, wird letzterer noch mit Wasserglaslsg. behandelt.

Kl. 18b. Nr. 184316 vom 5/2. 1903. [2/5. 1907].

Elektrostahl-Gesellschaft m. b. H., Remscheid-Hasten, *Verfahren zur Herstellung von Eisen und Stahl auf elektrometallurgischem Wege.* Das Verf. zur Herst. von *Eisen* und *Stahl*, bei welchem unter Zurückhaltung der Schlacke die Desoxydation des beim Frischen aufgel. Eisenoxyds bewirkt wird, wird nun derart ausgeführt, daß das in einer Bessemerbirne mit basischem Futter oder einem anderen Oxydationsofen behandelte Eisen in einem elektrischen Ofen unter Zusatz von Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigem Eisen desoxydiert und gekohlt wird.

Kl. 18b. Nr. 184478 vom 4/4. 1905. [6/5. 1907].

Henri Jean Baptiste Picaud, Firminy (Frankr.), *Verfahren der Herstellung von Stahl in der Bessemerbirne oder im Talbotofen unter Anwendung von Flußspat oder dergl. als Flußmittel für den Kalkzuschlag und mit vor der Entkohlung stattfindender Entphosphorung.* Das Verf. zur Herst. von *Stahl* in der *Bessemerbirne* oder im *Talbotofen* unter Anwendung von Flußspat oder dergl. als Flußmittel für den Kalkzuschlag und mit vor der Entkohlung stattfindender Entphosphorung wird nun unter Anwendung eines neutralen Futters und derart ausgeführt, daß dem Bade zu einem beliebigen Zeitpunkt des Prozesses *Flußspat* oder ein anderes chemisches Agens, das imstande ist, den *Kalk* zu verflüssigen, ohne dessen Verwandtschaft zum *Phosphor* zu vermindern, in solcher Menge zugeführt wird, daß die *Entphosphorung* vor der *Entkohlung* eintritt.

Kl. 18c. Nr. 185964 vom 2/11. 1905. [11/6. 1907].

James Churchward, New-York, *Verfahren der Härtung von Stahl, der Chrom, Nickel und Mangan in geringen Mengen enthält.* Die Härtung von *Chrom, Nickel* und *Mangan* in geringen Mengen enthaltendem Stahl wird nun in der Weise ausgeführt, daß der Stahl, nachdem er nach dem Gießen mechanisch bearbeitet und wieder auf Härtetemperatur erhitzt worden ist, in einem Gemisch von *Phenol* und Öl abgekühlt wird. Durch den Zusatz von Phenol zu dem an sich als Härtefl. bekannten Öl soll bei Verdichtung des Molekulargefüges an der Oberfläche die Karburierung des Metalls vermieden werden.

Schluß der Redaktion: den 5. August 1907.