

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 10.

4. September.

Apparate.

P. Kusnezow, *Zum Ablesen von Büretten*. Vf. empfiehlt zur Ablesung ein der Länge nach geteiltes, zur Hälfte mit schwarzem Glanzpapier beklebtes Spiegelstück (3×2 cm). Der Rand des schwarzen Streifchens wird dem tiefsten Punkt des Meniscus möglichst weit genähert. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 515—16. Aug. 1907. [11/11. 1906.] Kasan. Univ.)
BUSCH.

Heinrich Leiser, *Selbsttätige Abmeßvorrichtungen für Säuren, Alkohol u. a. Fünf neue Apparate*. Der Vf. beschreibt die bisher diesem Zwecke dienenden App., deren Nachteile in ihrer umständlichen Handhabung, dem Fehlen jeglicher selbsttätigen Einstellung und der Schwierigkeit ihrer Eichung bestehen; außerdem kommt bei vielen App. die Fl. mit der Luft in starke Berührung. Der erste vom Vf. beschriebene App. ist so konstruiert, daß der Zufluß zum Fällgefäß automatisch stockt, sobald die hochsteigende Fl. das Niveau eines Capillarenendes erreicht und dadurch der Luft im Fällgefäß den einzigen Weg zum Entweichen verschlossen hat. Eine empirische Teilung gestattet die Einstellung der Capillare für verschiedene Maße. Die beiden folgenden Vorrichtungen sind kommunizierende Pipetten, die durch einen Dreiweghahn mit dem Vorratsgefäß und dem Auslauf in Verb. stehen. Die Pipetten laufen in Capillaren aus, wodurch der Unterschied für Messungen bei voll gefüllter und bei schon fast leerer Kugel verschwindend klein wird. Auch lassen sich die Modelle leicht eichen, und die Fl. kommt mit der Luft nur durch die Capillare in Berührung. Die beschriebenen App. sind besonders für die Acidbutyrometrie geeignet. Zur Erzielung noch größerer Genauigkeit dienen die beiden letzten Modelle, bei denen sich das Vorratsgefäß genau bis zu einer bestimmten Höhe anfüllt und sich also auch die Fl. in der Capillare scharf bis zu einer bestimmten Marke einstellt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 289—92. 1/6.)

BLOCH.

Davies, *Doppelflächenkühler*. Der von F. A. KÜHNLENZ in Frauenwald i. Th. gefertigte neue Kühler hat einen Außenmantel und einen inneren Hohlraum für Wasserdurchfluß und weist dadurch sehr starke Kühlwrkg. auf. (Chem.-Ztg. 31. 761. 31/7.)

BLOCH.

C. Hoffmeister, *Apparat zur Extraktion von festen Körpern bei höherer Temperatur mit zweierlei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten verschiedener spezifischer Gewichte*. Der App. dient zur Extraktion solcher Substanzen, aus denen der zu extrahierende Körper erst durch Einw. eines zweiten Körpers freigemacht und hierauf sofort der weiteren Einw. des Spaltungsmittels entzogen werden muß. Der von CHRIST. KOB & Co. in Stützerbach gefertigte Apparat hat zwei Extraktionsgefäße. In das obere kommt der zu extrahierende Körper mit dem gelösten Spaltungsmittel, in das untere, einen Kolben, das zweite Extraktionsmittel, das die freigemachte Substanz sofort der Lsg. entziehen soll. Die Dämpfe des zweiten

Extraktionsmittels passieren zunächst eine Heizspirale, wobei das Gemenge in dem oberen Gefäß erwärmt wird, und gelangen dann in einen das obere Gefäß umgebenden Mantelraum, wo sie sich zum Teil verdichten und in den Kolben zurückfließen. Die überschüssigen Dämpfe gelangen nach ihrer Verdichtung mittels Rückflußkühlers in den unteren Teil des oberen Extraktionsgefäßes. Ist nun das zweite Extraktionsmittel das leichtere von beiden, so steigt es durch das Gemenge an die Oberfläche und löst dabei den durch das Spaltungsmittel freigemachten Körper. Ist diese Lsg. genügend hoch gestiegen, so fließt sie kontinuierlich in den unteren Kolben zurück, und das Spiel wiederholt sich. Der App. bedarf selbst bei tagelangem Arbeiten keiner Aufsicht. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 293—94. 1/6. Trautenau. Chem.-physiol. Lab. d. Versuchsstat. f. Flachsbau.) BLOCH.

A. Kleine, *Gasentwicklungsapparat*. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 523—24. 10/7. — C. 1907. I. 1717.) BLOCH.

G. Berndt, *Ein empfindliches Heizdrahtinstrument*. In ein horizontales Glasrohr, das evakuiert werden kann, sind zwei Pt-Drähte eingeschmolzen. An sie ist ein dünner Ag-Draht angelötet, dessen Längenänderung an der Senkung eines angehängten kleinen Cu-Gewichts mkr. abgelesen wird. Das Belastungsgewicht wird elektromagnetisch gedämpft. Das Instrument gibt vollkommen reproduzierbare Zahlen. Beim Evakuieren wird das Instrument immer empfindlicher; von Atmosphärendruck bis zum guten Kathodenvakuum steigt die Empfindlichkeit etwa auf das 25fache. Doch wächst die Trägheit beim starken Evakuieren. Die Trägheit sinkt bei steigender Empfindlichkeit, wenn man dünnere Drähte verwendet. Das Vakuum bleibt nur dann konstant, so daß man die Röhre von der Pumpe abschmelzen kann, wenn man es nach dem DEWARSchen Verf. darstellt. Der App. läßt sich als sehr empfindliches Vakuummeter für niedrige Drucke verwenden. (Verfertiger SIEMENS & HALSKE.) (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 243—50. 30/6. [31/5.]* Cöthen. Physik. Lab. d. Polytechn.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Loebe, *Der elektrische Ofen*. Leichtverständliche Übersicht über die Bedeutung, die der elektrische Ofen für Laboratorium und Praxis gewonnen hat. (Naturwissenschaftliche Wochenschrift 22. 433—42. 14/7. 449—59. 21/7.) BLOCH.

L. B. und F. Altaffer, *Ventilierapparat für chemische Arbeitstische*. Der durch Patent der U. S. A. geschützte App. besteht aus einer Haube, die durch ein Rohr mit einem unter dem Tische befindlichen Zugrohr und durch dieses mit dem allgemeinen Hauptzuge verbunden ist. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 380. 15/7. Cleveland, Ohio.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

S. Scharbe, *Hilfstafel zum Berechnen der Gewichts- u. Molekularkonzentrationen binärer Gemische*. Die Tafel gibt für die 3stellige Zahl N ($0 < N < 1$) den (4stelligen) $\log \frac{N}{1-N}$ und umgekehrt für den $\log M$ die Zahl $\frac{M}{M+1}$ und gestattet, die Gewichts- und die Molekularkonzentration auseinander, sowie aus den Gewichten und Molekulargewichten der Komponenten des Gemisches durch wenige Operationen zu berechnen. (Sep. v. Vf. 2 Seiten. Aug. Dorpat.) GROSCHUFF.

Ernst Jänecke, *Ergänzung zu der neuen Darstellungsform der Van't Hoff'schen*

Untersuchungen (vgl. S. 119 und frühere Referate). Nach der neuen Darstellungsform sind die Krystallisationsbahnen nur dann gerade Linien, wenn man sich auf das Dreieck $\text{SO}_4\text{—K}_2\text{—Mg}$ bezieht. Bei Verwandlung des Dreiecks in ein Quadrat werden die geraden Linien zu gleichseitig rechtwinkligen Hyperbeln.

Zu den früheren Mitteilungen werden noch Gleichungen mitgeteilt, die benutzt werden, wenn unter Verdampfen oder Aufnahme von W. unter Änderung der Bodenkörper eine Lsg. zu einer anderen wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 319—21. 9/7. [13/5.] Hannover. Chem. Abteil. des Bauingen.-Lab. der Techn. Hochschule.)

MEUSSER.

Eugene C. Bingham, *Löslichkeit* (vgl. S. 503). Die obere kritische Lösungstemperatur zweier nicht mischbarer Fll. ist völlig analog dem kritischen Punkte flüssig-gasförmig. Eine untere *kritische Lösungstemperatur* kann auftreten, wenn zwischen den beiden Fll. eine chemische Affinität besteht, die mit der Temperatur abnimmt (z. B. sek. Butylalkohol und W.). Der Begriff der Löslichkeit ist mit dem der Molekularattraktion eng verknüpft, und daher auch mit dem Molekularvolumen, der Größe b der VAN DER WAALSschen Gleichung. Auf Grund der in der Literatur vorliegenden Daten wird der auffallende Satz bestätigt, daß sowohl das Prod. $\pi \cdot b$

(π = kritischer Druck), als das Prod. $\pi \frac{M}{\rho}$ (M = Molekularvolumen, ρ = D. bei gewöhnlicher Temperatur) für alle Stoffe nahezu denselben Zahlenwert hat. Für diejenigen Stoffe, für welche diese beiden Prodd. von dem Mittelwert der übrigen stark abweichen, liegen die Abweichungen in derselben Richtung und sind gleich groß. Da die *Molekularattraktion* dem *Molekularvolumen* umgekehrt proportional ist, so ist der kritische Druck ein Maß für die Molekularattraktion. (Amer. Chem. Journ. 38. 91—118. Juli. [Jan.] Richmond Coll., Richmond.)

SACKUR.

Emil Bose, *Über die physikalischen Eigenschaften von Emulsionen, insbesondere über deren Beziehung zu den krystallinischen Flüssigkeiten*. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 449—55. 19/7. [10/5.*] — C. 1907. II. 120.)

SACKUR.

Robert H. Bradbury, *Kolloidale Lösung. Das Zwischenstadium zwischen Lösung und Aufschwemmung*. 1. Lösung u. Suspension. Beide sind dadurch unterschieden, daß nur bei jener Änderungen der äußeren Energie durch osmotische Kräfte auftreten und die Gravitation nicht wie bei dieser von sichtbarem Einfluß ist. — 2. Die Wirkung der Verminderung der Teilchengrößen führt zu Fll., die für das Auge nicht getrübt erscheinen und wie Lsgg. aussehen und als kolloidale angesprochen werden, die aber nachweislich nicht optisch leer sind; aber andererseits sind auch Lsgg. von Salzen nicht als optisch leer befunden worden, so daß eine scharfe Grenze nicht gegeben ist. — 3. Die kolloidale Goldlsg. wird hinsichtlich ihrer Darst. und Eigenschaften besprochen, indem ganz besonders ZSIGMONDYS Unterss. Berücksichtigung finden, und ebenso werden die Tatsachen über reversible und irreversible kolloidale Systeme mitgeteilt. Weitere Unterschiede zwischen kolloidalen und krystalloiden Lsgg. sind ferner identische Erstarrungspunkte und Kp. für jene und ihre Lösungsmittel. Dieses und das Kolloid sind leichter voneinander zu trennen, eine kolloidale Lsg. leitet nicht, das Kolloid wandert entweder zur Anode oder Kathode. Koagulation ist bei krystalloiden Lsgg. nicht vorhanden. — 4. Allgemeines. Es wird auf die Unwahrscheinlichkeit der Mol.-Gew.-Bestat. von Kolloiden verwiesen und die Verwendung von Kolloiden besprochen. (Journ. Franklin Inst. 163. 383—96. Mai. [28/2.])

MEUSSER.

K. Arndt, *Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze*. Bisher war kein Mittel bekannt, den Dissoziationsgrad geschmolzener Elektrolyte wie in ihren

wss. Lsgg. aus der Leitfähigkeit abzuleiten, weil ein geeignetes Lösungsmittel von genügend kleiner Leitfähigkeit nicht bekannt war. Vf. fand als solches B_2O_3 , dessen Leitfähigkeit bei 900° nur $k = 0,000021$ ist. Nach Messungen von Gessler nimmt die Äquivalentleitfähigkeit von Natriummetaphosphat in diesem geschmolzenen Stoff mit sinkender Salzkonzentration bedeutend ab. Berücksichtigt man aber die Zunahme der Zähigkeit mit sinkender Salzkonzentration, so findet man das Prod. aus Äquivalentleitfähigkeit und Zähigkeit konstant, u. daß die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit nur durch zunehmende Zähigkeit veranlaßt wird, die Äquivalentleitfähigkeit zeigt sich unabhängig von der Konzentration. Dieses Ergebnis erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daß das geschmolzene Natriummetaphosphat vollständig dissoziiert ist, so daß die Verdünnung durch Borsäure seine Spaltung nicht vergrößern kann. Vf. vermutet, daß dieses Verhalten alle aus einwertigen Ionen bestehenden Salze zeigen werden, u. findet seine Ansicht in einer Arbeit von LORENZ und RIEDER bestätigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2937—40. 22/6. [12/6.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.)
MEUSSER.

T. Noda, *Über die Ionisation von Gasen, die gleichzeitig Röntgenstrahlen und den Strahlen radioaktiver Stoffe ausgesetzt sind.* Es sollte untersucht werden, ob die durch Röntgen- und Radiumstrahlen erzeugte Ionisation sich additiv aus den beiden Einzelstrahlungen berechnen läßt. Dies wurde für die Kombinationen Röntgenstrahlen + Radiumstrahlen, Röntgenstrahlen + Uranstrahlen und Radiumstrahlen + Uranstrahlen nachgewiesen. Das Ionisationsvermögen jeder dieser Strahlengattungen ist also unabhängig von der gleichzeitigen Ggw. von einer der anderen Strahlen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 356—62. 5/11. [14/5.*] 1906. Tokio. Higher Normal School.)
SACKUR.

Fred. T. Trouton, *Über zwei Arten von Kondensation von Wasserdampf an Glasoberflächen und ihre Analogie mit James Thomsons Übergangskurve von Gas zu Flüssigkeit.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A; C. 1906. I. 1477) wurde die Kondensation von Wasserdampf an Glaswolle untersucht. Es ergab sich merkwürdigerweise, daß eine halb gesättigte Oberfläche Wasserdampf außerordentlich rasch absorbiert, und daß dementsprechend die Kurve (Wassergehalt der Glasoberfläche als Abszisse, Dampfdruck als Ordinate) bei 0,6 cm Druck ein Maximum u. gleich darauf ein Minimum durchläuft. Diese Übersättigung ist analog den Kondensationskurven von Dämpfen, die zuerst von JAMES THOMSON angegeben und durch alle Zustandsgleichungen dargestellt wird. Im allgemeinen kann man allerdings bei Dämpfen diesen Teil der Zustandskurve nicht verifizieren, da der Dampf diskontinuierlich in die Fl. übergeht. Eine ähnliche Erscheinung tritt auch bei der Absorption von W. durch Phosphorpentoxyd auf, indem P_2O_5 , welches schon etwas W. enthält, viel stärker absorbiert als ganz trockenes P_2O_5 . Offenbar können bei Adsorptionen 2 Oberflächen mit demselben Wassergehalt unter Umständen verschiedenen Dampfdruck besitzen, je nach der Oberflächendichte der Flüssigkeitsschicht. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 383—90. 10/7. [6/6.*].)
SACKUR.

A. A. Campbell Swinton, *Die mechanischen Wirkungen von Kanalstrahlen.* Die Kanalstrahlen vermögen ebenso wie Kathodenstrahlen ein leichtes Flügelrad in Rotation zu versetzen. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 391—95. 10/7. [6/6.*].)
SACKUR.

Karl Scheel, *Bestimmung der Brechungsexponenten von Gasen bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft.* (Ztschr. f. Elektrochem. 13.

447—49. 19/7. [10/5.*] Votr. Hauptvers. der Deutschen Bunsengesellsch. Hamburg.
— C. 1907. I. 1486.) SACKUR.

Endre v. Kazay, *Verschiebung des Absorptionsspektrums in verschiedenen Flüssigkeiten*. Die Linien der Absorptionsspekttra von einem Stoffe erscheinen nicht auf derselben Stelle des Spektrums, wenn die Fl. wechseln, und zwar verschiebt sich der Absorptionsstreifen gegen das rote Ende, wenn der Brechungs-exponent der Fl. größer ist, nach dem violetten Ende, wenn der Brechungs-exponent des Lösungsmittels kleiner ist. Die Wellenlängen der einzelnen Streifen können nach der HARTMANNschen Formel: $\lambda = c + \frac{c_1}{\zeta - c_2}$ berechnet werden (ζ = Skalenwert, c , c_1 , c_2 = Konstanten für drei Linien). In einem 65 mm-Spektroskop ist des Skalenwert der D-Linie = 12,8 mm, $\lambda = 589,5 \mu$, der E-Linie = 21,0 mm, $\lambda = 526,9 \mu$, der F-Linie = 29,0 mm, $\lambda = 486,07 \mu$. Daraus folgt: $c = 295,78$, $c_1 = 8814,39$, $c_2 = -16,80$.

Vf. gibt folgende Tabelle für die Werte λ :

Lösungsmittel	Brechungs- exponent für D-Linie	Fuchsin	KMnO ₄	Alcannin	Chlorophyll
W.	1,3336	552,7	570,30	—	—
A.	1,3566	—	—	564,51	612,8
A.	1,3654	559,68	579,2	—	—
CHCl ₃	1,4490	—	—	572,88	618,0
Glycerin 28° Bé. .	—	567,83	—	—	—
CS ₂	1,6308	—	—	579,20	—

Da die Brechungs-exponenten in den Fl. die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes in ihnen geben, kann man mittels des *Dopplerschen* Prinzips die Verschiebungen der Spektra berechnen. Es ist: $\lambda_1 = \lambda \left(1 \pm \frac{c}{v} \right)$ (λ_1 = Wellenlänge der verschobenen, λ = Wellenlänge der ursprünglichen Linie, c = Differenz der verglichenen Geschwindigkeiten, v = Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts in der Luft = 308 000 km). So ist v in W. = $308\,000 \cdot \frac{1}{1,3336} = 230\,938,4$, in A. = $308\,000 \cdot \frac{1}{3,6541} = 225\,374,92$. Die Differenz 5563,48 gibt die Verschiebung des Spektrums gegen Rot. Der Wert der Verschiebung ist für eine Fuchsinlg. in A. gegenüber einer solchen in W.:

$$\lambda_1 = 552,65 \left(1 + \frac{5563,48}{308\,000} \right) = 559,37 \mu,$$

was mit dem beobachteten Wert 559,68 genügend übereinstimmt. (Pharm. Post 40. 531—33. 28/7.) LÖB.

K. George Falk, *Die Berechnung einiger chemischer Gleichgewichte*. NERNST hat einen Weg angegeben, mit Hilfe dessen man chemische Gleichgewichte aus rein thermischen Daten berechnen kann (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 1; C. 1906. II. 397). Der Vf. zeigt die Übereinstimmung der NERNSTschen Formeln mit der Erfahrung an der Hand der Beispiele: $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_3$, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$, $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ und $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 683 bis 688. Mai. Lab. of Phys. Chem., Columbia Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

James Howard Bridge, *Ozon, seine Natur, Herstellung, Verwendung*. Vf. gibt eine Schilderung der Entdeckungsgeschichte des Ozons, um das sich insbesondere VAN MARUM CAVALLO, DAVY, SCHÖNLEIN, BAUMERT, BECQUEREL, FARADAY HARE, FRÉMY, LE BLANC, ANDREWS, HOUZEAU verdient gemacht haben. Gelegentlich der Erörterung seiner Herst. bespricht er die mannigfachen unzutreffenden Angaben der Darstellungsmöglichkeiten, die Darst. auf chemischem Wege, die verschiedenen Verff. bei Anwendung elektrischer Energie, die Verbesserung des Verff. mit stiller Entladung, die vom Vf. vorgeschlagen wurde u. in der Anwendung von durchbrochenen Elektroden besteht, wobei Dielektrika vermieden werden müssen.

Dann wird berichtet über Desinfektionswrkg. des O_3 auf W. unter Benutzung verschiedener Anwendungsweisen, die auf Ersparnis von O_3 hinzielen, und über zu diesem Zweck vorgeschlagene Apparate.

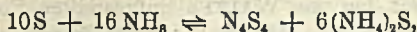
Zuletzt werden die industriellen Verwertungsmöglichkeiten, wie Umwandlung nicht verwertbarer Stoffe in wertvolle, die Extraktion von Gold aus Erzen, Gewinnung von Stickstoffperoxyd, Entfärbung von Fll. und festen Stoffen, die Darst. von Vanillin aus Nelkenöl aufgezählt. Den Schluß der Arbeit bilden Angaben über die Verwendung des O_3 in der Therapie. (Journ. Franklin Inst. 163. 355—81. Mai. [20/3.]) MEUSSER.

Launcelot W. Andrews u. Henry A. Cailton, *Über die Dichtigkeitskurve der Mischungen von Brom und Chlor*. Das spezifische Gewicht von reinstem Brom wurde zu $d_{25}^{20} = 3,10227$ gefunden, der entsprechende Wert für Chlor ist nach KNIETSCH (LIEBIGS Ann. 259. 100; C. 90. II. 809) 1,39778. Demnach müßte die D. d einer Mischung vom %-Gehalt p am Chlor bei 25° dargestellt werden durch eine Gleichung: $p = 82,005 \left(\frac{3,10227}{d} - 1 \right)$. Tatsächlich genügt eine Gleichung: $p = 88,59 \left(\frac{3,10227}{d} - 1 \right)$ den Beobachtungen. Für Mischungen, die in W. gesättigt sind, gilt eine Gleichung: $p = 88,59 \left(\frac{3,1004}{d} - 1 \right)$. Mit Hilfe der zweiten Gleichung kann man den Gehalt an Chlor in käuflichem Brom berechnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 688—92. Mai 1907. [24/12. 1906.] St. Louis. Lab. of the MOLLINCKRODT Chem. Works.) SACKUR.

J. E. Purvis, *Versuche über das Bandenspektrum des Stickstoffs in einem starken magnetischen Feld*. BECQUEREL und DESLANDRES haben nachgewiesen (C. r. d. l'Acad. des sciences 127. 20), daß das Bandenspektrum des Stickstoffs in einem magnetischen Felde von 20000 c.g.s. Einheiten nicht verändert wird. Der Vf. wendet ein Feld von 47000 Einheiten an und beobachtet das Spektrum mittels eines sehr stark zerstreuenden Gitters sowohl mit dem Auge wie mit der photographischen Platte. Die Farbe des Stickstoffspektrums verändert sich im magnetischen Felde von Rosa zu Stahlblau, die Banden von Rot und Gelb verschwinden zumeist, während die grünen u. blauen Banden stärker werden. Aber die Stellung der Banden zueinander verändert sich nicht, ebensowenig konnte eine Verbreiterung oder Trennung oder einzelnen Linien, die die Banden bilden, beobachtet werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 354—55. 5/11. 1906. [14/5.* 1906. Cambridge. St. Johns Coll.]) SACKUR.

P. Lebeau und P. Damoiseau, *Über die Natur des Sulfammoniums*. Nach

MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 510; C. 1901. I. 773) enthält die purpurfarbene Lsg., welche sich bei der Einw. von fl. NH_3 auf S bildet, eine Verb. vom Ammoniumtypus, das Sulfammonium. Nach den Unterss. von RUFF und GEISEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2659; C. 1905. II. 1151) findet die Einw. des S auf das NH_3 ihren Ausdruck in der folgenden, umkehrbaren Rk.:



während die Färbung des Sulfammoniums nur auf die Ggw. von freiem S zurückzuführen ist, welcher mit dem fl. NH_3 eine kolloidale Lsg. bildet. Vff. haben das Studium dieser Frage wiederum aufgenommen u. gefunden, daß in Ggw. einer Spur W. die purpurfarbene Lsg. des Sulfammoniums in der Tat Schwefelammonium und Schwefelstickstoff, aber nur in sehr geringer Menge zu enthalten scheint, daß aber bei Ausschluß jeglicher Spur Feuchtigkeit keinerlei B. von H_2S stattfindet, u. beim Verdunsten der Sulfammoniumlg. im Vakuum die angewandte Menge S genau wieder gefunden wird. Nach Ansicht der Vff. sind daher die Schlußfolgerungen MOISSANS bezüglich der Existenz des Sulfammoniums bisher in keiner Weise entkräftet worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1422—24. [24/6.*].) DÜSTERB.

R. C. Wells u. D. J. McAdam jr., *Phasenbeziehungen im System: Natriumcarbonat und Wasser*. Das System enthält praktisch nur 2 unabhängige Bestandteile, da der CO_2 -Gehalt der Luft konstant gesetzt werden kann. Bei möglichst sorgfältigem Arbeiten ergaben sich die Umwandlungspunkte (korrigiert auf der Wasserstofftemperaturskala):

Dekahydrat — Heptahydrat = 32,00°,

Dekahydrat — Monohydrat = 32,96°,

Heptahydrat — Monohydrat = 35,37°.

(Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 721—27. Mai. Univ. of Pennsylvania.) SACKUR.

Heinrich Walter, *Über die Kaustizierung der Soda* (vgl. LIEBIGS Ann. 351. 87; C. 1907. I. 1015). Vf. untersuchte das Gleichgewicht:



bei 106—110° von beiden Seiten, bei 80 und 62° nur von links her. Bei der ersteren Temperatur stellt es sich in kürzerer Zeit (150') ein. In roher Annäherung läßt sich das Verhältnis $v = [\text{NaOH}]^3 : [\text{Na}_2\text{CO}_3]$ (Konzentrationen der nicht dissoziierten Anteile) als Funktion des Gesamttiters T darstellen. $v = 569,2 - 7,927 T$. Die hiermit berechneten P (Prozentgehalt) weichen von den gefundenen um weniger als 1% ab. — Bei 80° war das Gleichgewichtsverhältnis noch nicht nach 18, wohl aber nach 32 Stunden erreicht. $v = 1337,4 - 26,55 T$ gibt den Kaustizierungsgrad auf $\pm 0,5\%$. — Bei 62° wurde das Gleichgewicht selbst nach 40 Stunden nicht annähernd erreicht. Aus den Beobachtungen folgt, daß die Kaustizierung bei 80° innerhalb des untersuchten Gehaltsbereichs etwas vollständiger verläuft als bei 105—110°. Es kann sich die Ausbeute beim Abkühlen eines Kaustizierungsgemisches also etwas verbessern, dagegen liegt aber Gefahr von NaOH -Verlusten vor. (Monatshefte f. Chemie 28. 543—53. 10/7. [21/3.] Wien. I. Chem. Lab. der Univ.) MEUSSER.

Rud. Wegscheider, *Über die Kaustizierung der Soda. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Walter* (vgl. LIEBIGS Ann. 351. 87; C. 1907. I. 1015 und vorstehendes Ref.). Verss. haben ergeben, daß der bei 80° vermutete Wechsel des Bodenkörpers in 4,08-n. Lsg. erst bei höheren Temperaturen eintritt. Denn es

wurde wahrscheinlich, daß noch neben 5-n. Lsgg. Zers. des *Pirssonits* eintritt. Die Existenz des Knickpunktes ist übrigens, wie schon früher angedeutet, noch nicht sichergestellt. Die Form des zwischen 80 u. 110° am Kaustizierungs-Gleichgewicht beteiligten CaCO_3 ist nicht bekannt, jedenfalls aber entweder Kalkspat oder Arragonit. Vf. hat die Zahlen LE BLANCs und NOVOTNYs einerseits und LANGES und SCHMIDTs andererseits mit den von WALTER aufgestellten Formeln umgerechnet u. sie mit den für 80° berechneten Zahlen WALTERs in guter Übereinstimmung gefunden. (Monatshefte f. Chemie 28. 555–58. 10/7. [21/3.] Wien. I. Chem. Lab. der Univ.) MEUSSER.

Rudolf Wegscheider u. Heinrich Walter, *Über die Existenzbedingungen der Calciumnatriumcarbonate*. Die Hauptergebnisse dieser Unters. sind bereits mitgeteilt (LIEBIGs Ann. 351. 87; C. 1907. I. 1015). Die Forderung der Theorie, daß bei Einw. von verd. Na_2CO_3 -Lsgg. auf Pirssonit deren Konzentration entweder bis zum Gleichgewichtswert ansteigen muß, oder der Pirssonit unter B. von CaCO_3 zerfallen muß, wird vielfach nicht erfüllt. Ferner scheint Pirssonitbildung aus CaCl_2 bei 60° etwas unterhalb der Gleichgewichtskonzentration eingetreten zu sein. Diese Unregelmäßigkeiten sind wahrscheinlich auf das Auftreten verschiedener CaCO_3 -Formen zurückzuführen. Der Pirssonitzerz. entspricht eine beträchtliche u. veränderliche Wärmebindung. Die Verss. bei 60° deuten an, daß Pirssonit durch 5,6-n. Na_2CO_3 -Lsg. in wasserfreies Doppelcarbonat übergeführt wird. Damit steht jedoch nicht im Einklang, daß eine 6,1-n. Na_2CO_3 und NaOH enthaltende Lsg. bei derselben Temperatur den Pirssonit nicht zu entwässern vermag. Die Existenz von Doppelverb. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Na}(\text{OH})$ ist nicht durch die Verss. nachgewiesen. Über die Einzelheiten der Verss. und über die Ermittlung der Zus. der feuchten Bodenkörper unter Berücksichtigung der Zus. der Lsg. vgl. das Original. (Monatshefte f. Chemie 28. 633–72. 10/7. [21/3.] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

A. Quartaroli, *Neue Untersuchungen über die Orthophosphate von Lithium*. Die Literatur der Lithiumorthophosphate weist noch mancherlei Lücken auf, die Vf. in manchen Beziehungen auszufüllen sucht. Seine Unterss. erstrecken sich zunächst auf die Beziehungen zwischen den Phosphaten des Lithiums und denen der Erdalkalien. I. B. und Eigenschaften der Lsgg. von monobasischem Lithiumphosphat. 10 ccm einer gegen Methylorange (98 g in 1000 ccm) n. Phosphorsäurelsg. werden mit 20 ccm einer $\frac{1}{2}$ -n. Lithiumhydratlsg. versetzt, die so erhaltene Lsg. von monobasischem Lithiumphosphat verändert sich nicht, selbst bei längerem Kochen oder bei Zusatz von A. Monocalcium- und Monobariumphosphat (genauer ihre Lsgg.) zers. sich dagegen durch Einw. von Wärme oder A., bezw. von anderen organischen Solvenzien zum Teil in Phosphorsäure und zweibasisches Phosphat. Monomagnesiumphosphat zers. sich zwar nicht durch Wärme, wohl aber leicht durch A. in Dimagnesiumphosphat und freie Phosphorsäure. — II. Einw. von 2 Mol. Lithiumhydrat auf 1 Mol. Phosphorsäure. Hierbei tritt eine Fällung erst dann ein, wenn die Lsg. in sd. Wasserbade einige Minuten gehalten, oder aber mit A. versetzt wird, u. zwar entsteht statt Li_2HPO_4 eine Verb. annähernd der Formel Li_3PO_4 . Das zweibasische Lithiumphosphat ist danach zl. in W., weit löslicher als das Dimagnesiumphosphat, das seinerseits löslicher ist als die entsprechenden Ca- und Ba-Verb., aber gleich der Mg-Verb. und auch den Ca- etc. Verb. zers. es sich zum Teil in der Wärme unter B. von tri- und monobasischem Phosphat. — III. Einw. von 3 oder 4 Mol. Lithiumhydrat auf 1 Mol. Phosphorsäure. Nach den Unterss. des Vfs. vermag Lithium auch Phosphate von einer höheren Basizität als 3 bis zu 3,5 zu bilden, ohne jedoch zu 4-basischen Verb. zu gelangen, wie Ca und Ba. Die erhaltene Verb. entsprach annähernd

der Formel $\text{LiOH} \cdot 2\text{Li}_3\text{PO}_4$. — IV. Gleichgewicht zwischen Lithium, den Alkalien und Erdalkalien in Berührung mit Phosphorsäure. Nach früheren Vers. vom Vf. (vgl. S. 283) fällt bei Einw. von 1 Äquivalent Ca und 2 Äquivalenten Na oder K auf 1 Mol. Phosphorsäure etwa $\frac{1}{8}$ der letzteren als Tricalciumphosphat aus. Lithium verhält sich analog, indem ebenfalls $\frac{1}{8}$ Phosphorsäure als Tricalciumphosphat gefällt wird, und $\frac{2}{8}$ Trilithiumphosphat in Lsg. bleiben. Auch mit Ba verhält sich Li wie Na oder K, indem ebenfalls, aber unvollständiger als im Falle mit NaOH oder KOH ein unl. Doppelsalz entsteht. — In einer Schlußbetrachtung geht der Vf. auf die quantitative Bestimmung des Lithiums ein im Zusammenhang mit den obigen Untersuchungen, worüber noch weitere Mitteilungen folgen sollen. (Gaz. chim. ital. 37. I. 598—611. 20/6. [10/3.] Pisa. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

B. Glassmann, *Ein Beitrag zur Bivalenz des Berylliums. Das Beryllumpikrat*. Einziger Beweis für die Zweiwertigkeit des Be war bisher das Acetylacetonat des letzteren. Vf. erhielt durch Neutralisation von Pikrinsäure in W. mit Berylliumcarbonat das *Beryllumpikrat*, $\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; gelbe Blättchen, verliert beim Behandeln mit Ä. 1 Mol. W. Im W.-haltigen und W.-freien Zustande ll. in Ä., Aceton u. Pyridin; wl. in Ä. Die Best. der Molekulargröße geschah nach der Gefriermethode in Acetophenon. Durch Einw. von W. entsteht das *basische Pikrat*, $\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2 \cdot 20\text{Be}(\text{OH})_2$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3059—60. 6/7. [27/5.] Odessa. Wissensch. Lab. d. Vf.) STELZNER.

Niels Bjerrum, *Über Entwässerungsprodukte des Dichlorochromichlorids*. 1. Entwässerung bei gewöhnlicher Temperatur. GODEFROY, sowie WERNER und GUBSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1579; C. 1901. II. 168) haben beobachtet, daß grünes $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ über H_2SO_4 im Vakuum nur $2\text{H}_2\text{O}$ verliert. Vf. bemerkte aber, daß die Oberfläche bei 4 Monate langem Stehen violett geworden war. Er setzte es daher im Vakuum von 1 mm dem Einfluß von P_2O_5 aus u. fand es nach 20 Tagen durch und durch rot. Aus mehreren Verss. ging hervor, daß das grüne $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ abgeben und in eine rote Form mit wahrscheinlich $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, vielleicht aber auch $2\text{H}_2\text{O}$ umgewandelt werden kann. Auffallend ist, daß das 3. u. 4. Mol. gleichzeitig abgespalten werden. Die Verb. ist sehr zerfließlich, gibt mit W. eine gelbgrüne Lsg., die beim Stehen dieselbe blauviolette Farbe annimmt, wie Lsgg. des grünen Chlorids, ihre elektrische Leitfähigkeit ist bei 25° zunächst kleiner, nimmt schnell zu. — 2. Zur Entwässerung bei höheren Temperaturen erhitzte Vf. im HCl-Strom zwischen 50 — 155° u. fand $5\frac{1}{2}$ Mol. W. entweichen, den Rückstand von roter Farbe, bei 0° anscheinend vollständig, wahrscheinlich kolloidal, gel., dann aber zum Teil als Nd. abgeschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2915 bis 2917. 22/6. [5/6.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Niels Bjerrum, *Über Dichlorochromibromid und Dibromochromichlorid. Dichlorochromichlorid*, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 10 g grünes Chromibromid werden in 12 ccm verd. HCl gelöst und mit HCl unter Kühlung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit rauchender HCl u. dann mit Aceton gewaschen u. im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. — *Dichlorochromibromid*, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Br}$. 10 g Dichlorochromichlorid löst man in 10 ccm W. und 1 ccm HBr und sättigt unter Kühlung mit HBr. Den Nd. filtriert man ab, wäscht ihn mit rauchender HBr, mit HBr-haltigem Ä., zuletzt mit reinem Ä. Das Salz ist grünes, krystallinisches Pulver, sehr zerfließlich und in Ä., Aceton l. — *Dibromochromibromid*, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Br}$. Vf. stellt das Salz aus CrO_3 und HBr nach RECOURA her und leitet während des Eindampfens kein HBr ein, dampft etwas unter das Gewicht $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ein und

setzt dann die ausreichende Menge W. zu. Beim Trocknen über H_2SO_4 verliert es schnell $2\text{H}_2\text{O}$ und dann langsam mehr, wobei es bräunlich wird. Das grüne Salz wandelt sich in verd. Lsg. schneller als das Dichlorochlorid in blaues Chromisalz um. Dibromochlorid ist fast unl. in rauchender HCl , Dichlorochlorid ist l., dieses ist aber in Ä. und rauchender HCl unl., während Dichlorobromid in Ä. und rauch. HBr l. ist. Dibromochlorid ist in rauchender HCl unl., Dibromobromid in rauch. HBr l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2917—22. 22/6. [5/6.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Beitrag zur Konstitutionsfrage des Chromchloridpyridins*. Es sollte versucht werden, die Konstitutionsformel des Chromchloridpyridins $\text{CrCl}_3 + 3\text{Py}$ festzustellen und zu entscheiden, ob es ein „Einlagerungs- oder Anlagerungsprod.“ darstellt. Aus dem Umstande, daß sich die in W. unl. Verb. in konz. HNO_3 leicht zu einer tiefgrünen Fl. auflöst und daraus durch viel W. wieder als unverändertes Chlorid in krystallisierter Form ausgefällt wird, ist zu folgern, daß in der Verb. Cl-Atome Ionencharakter nicht besitzen, weil sonst wohl die HNO_3 wenigstens partiell zersetzend wirken würde. Da ferner die Verb. in organischen Lösungsmitteln, Pyridin, CHCl_3 , Methylalkohol l. ist, so steht ihr Verhalten im Einklang mit der Formel $[\text{Cr}^{\text{Cl}_3}_{\text{Py}_3}]$ u. ist als *Trichlorotripyridinchrom* u. als reine Anlagerungsverb. zu bezeichnen.

Zur Darst. der Verb. löst man Chromchloridhydrat in Pyridin und fällt mit W. ein grünes Pulver. Dieses behandelt man mit HCl , wodurch Dihydroxodiaquodipyridinchromchlorid in Lsg. geht. Zur Reinigung der dabei zurückbleibenden Verb. löst man sie in konz. HNO_3 , gießt die filtrierte Lsg. in W. und krystallisiert den Nd. aus Pyridin um. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 97—100. 7/8. [2/7.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Recoura, *Über die verschiedenen Molekularzustände des wasserfreien und wasserhaltigen Ferrisulfats*. (Forts. von S. 441.) Vf. beschreibt ein neues Anhydrid und ein neues Hydrat des Ferrisulfats. — Setzt man das weiße Hydrat, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, einer Temperatur von nahezu 100° aus, so verliert es 6 Mol. W., um bei einer jetzt allmählich auf 175° gesteigerten Temperatur völlig wasserfrei zu werden. Dieses wasserfreie Sulfat ist hell gelbbraun und unterscheidet sich von dem l. c. beschriebenen, gewöhnlichen Anhydrid dadurch, daß es sich innerhalb einiger Minuten in W. löst. Durch W. wird dieses Anhydrid in der gleichen Weise zers., wie das gewöhnliche Anhydrid und das gelbe und weiße Hydrat, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Das gewöhnliche Anhydrid braucht mehrere Monate, das weiße Hydrat $+ 9\text{H}_2\text{O}$ etwa einen Monat, das neue Anhydrid 3—4 Tage, um sich in 96%ig. A. zu lösen; die entstehenden Lsgg. sind jedoch identisch und liefern beim Eindunsten im Vakuum die gleiche Verb. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Das gelbe Hydrat $+ 9\text{H}_2\text{O}$ wird durch 96%ig. A. bekanntlich zers.

An mäßig feuchter Luft verwandelt sich das neue Anhydrid rasch in ein neues, braungelbes Hydrat, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, welches sich auch beim Erhitzen des weißen Hydrats, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, auf nahezu 100° bildet. Während das gelbe Hydrat $+ 9\text{H}_2\text{O}$ durch 96%ig. A. zers. wird, u. das weiße Hydrat $+ 9\text{H}_2\text{O}$ sich erst im Laufe eines Monats löst, ist das neue Hydrat $+ 3\text{H}_2\text{O}$ in 96%ig. A. sehr rasch (innerhalb 1 Stunde) l. Die alkoh. Lsgg. sind in beiden Fällen die gleichen. — Diese 5 Arten von Ferrisulfat sind übrigens nicht die einzigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1427—30. [24/6.]) DÜSTERBEHN.

Edward C. Worden, *Löslichkeit des Kaliumpermanganats*. (Vergl. VOERMAN,

Chemisch Weekblad 2. 766; C. 1906. I. 124, u. PATTERSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1734; C. 1907. I. 450.) Die bei fallender und steigender Temperatur erhaltenen gesättigten Lsgg. von KMnO_4 in reinstem W. werden gewogen und mit gewogenen Mengen Oxalsäure unter Benutzung der gravimetrischen Bürette (Journ. Soc. Chem. Ind. 24. 178; C. 1905. I. 1480) titriert; das Ende der Rk. wurde mit $\frac{1}{80}$ -n. Oxalsäure eingestellt. Aus den beobachteten Werten:

Temperatur °	% KMnO_4	Tle. KMnO_4 in 100 Tln. W.	Temperatur °	% KMnO_4	Tle. KMnO_4 in 100 Tln. W.
4	3,15	3,36	40	11,14	12,53
10	4,21	4,40	45	12,70	14,55
15	5,12	5,40	50	14,35	16,75
15,56	5,22	5,51	55	16,15	19,26
20	6,11	6,51	60	18,03	21,99
25	7,11	7,65	65	19,99	24,98
30	8,31	9,06	70	22,24	28,60
35	9,62	10,65	75	24,44	32,35

werden zwei Tabellen berechnet; die eine gibt die Teile KMnO_4 in 100 Tln. W. einer gesättigten Lsg. für die Temperaturen 0–75° bei je 1° Differenz, während die andere die Temperaturen enthält, bei denen ein gegebener Prozentgehalt an KMnO_4 bei einer Differenz von je 0,2%, der gesättigten Lsg. entspricht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 452–53. 15/5. [22/3.*].) FRANZ.

George Mc Phail Smith, *Über Ammoniumamalgam*. Über die Konstitution des Ammoniumamalgams sind drei verschiedene Auffassungen veröffentlicht worden. LE BLANC (Ztschr. f. physik. Ch. 5. 467) erblickt in dem elektromotorischen Verhalten des Amalgams eine Stütze der alten BERZELIUSschen Ansicht, daß die Substanz eine Verb. von Hg mit dem metallischen Radikal (NH_4) sei. MOISSAN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 714; C. 1902. I. 563) folgert aus dem Umstande, daß Natriumhydrid enthaltendes Natriumamalgam unter Volumenzunahme mit wss. Ammoniak reagiert, während Natriumamalgam allein bei konstantem Volumen mit derselben Fl. fortwährend H_2 entwickelt, daß die Substanz gar kein NH_4 enthalte, sondern daß sie eine ammoniakalische Quecksilberwasserstoffverb. darstelle. RICH und TRAVERS (Journ. Chem. Soc. London 89. 872; C. 1906. II. 307) betrachten auf Grund der Resultate kryoskopischer Messungen das Amalgam als freies, in Hg gel. „Ammonium“ von der Formel NH_4 .

Vf. hat MOISSANs Vers. in modifizierter Form sowohl mit Natriumamalgam, als auch mit den Amalgamen von K, Li, Ba, Sr und Ca wiederholt. Wenn auch Natriumamalgam mit wss. Ammoniak sich nicht aufblähte, so taten dies doch die anderen Amalgame, und auch Natriumamalgam blähte sich mit NH_4Cl -Lsg. stark auf. Auch konnte gezeigt werden, daß bei niedrigerer Temperatur (–3 bis –10°) auch NH_4^+ des in der Lsg. in geringer Konzentration vorhandenen Ammoniumhydroxyds instande ist, Na aus seinem Amalgam zu verdrängen. Die Versuche von MOISSAN liefern deshalb keinen Beweis für die Annahme, daß das Ammoniumamalgam keine NH_4 enthalte, sondern eine ammoniakalische Quecksilberwasserstoffverb. sei.

Für den Nachweis, daß Ammoniumamalgam das alkalimetallanaloge, metallische NH_4 -Radikal wirklich enthalte, würden die von COEHN (Ztschr. f. anorg. Ch. 25. 430; C. 1901. I. 247) beschriebenen Verss. mit Ammoniumamalgam u. Cu-, Co- u. Zn-Salzen genügen, wenn nicht die Möglichkeit bestände, daß die angewandten Salze nicht durch das Amalgam direkt, sondern durch von der Zers. des NH_4 -Amalgams herrührenden nascierenden H reduziert wurden. LE BLANC (Ztschr. f.

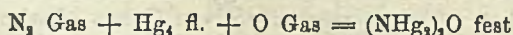
physiol. Ch. 5. 476) hat gezeigt, daß Ba, K etc. durch atomistischen H nicht reduziert werden. Wenn deshalb Ammoniumamalgam auch Ba, resp. K in ihren Salzlsgg. zu reduzieren imstande ist, so könnte dieser Ersatz nichts anderes sein, als ein Austausch zwischen dem NH_4 -Radikal des Amalgams und Ba-, resp. K-Ionen der Salzlsg. Vf. hat früher (Journ. Phys. Chem. 8. 212; 9. 13; C. 1904. I. 1510; 1905. I. 797) gezeigt, daß in Form ihrer Amalgame die Alkali-, sowie die Erdalkalimetalle gegenseitig ersetzbar sind. Nach dieser Richtung hin ausgeführte Verss. haben ergeben, daß auch in dieser Beziehung das Ammoniumamalgam ein wahres Analogon des Kaliumamalgams ist.

Die von RICH und TRAVERS (l. c.) ausgeführten kryoskopischen Messungen zeigen nur, daß dem Amalgam die allgemeine Formel NH_4Hg_m zukommt; die Größe von m kann auf diese Weise nicht bestimmt werden, und es liegt kein Grund vor, zu schließen, daß $m = 0$ ist. Gegen eine solche Annahme spricht das Mißlingen der Verss., die MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 713; C. 1902. I. 296) u. RUFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2604; C. 1901. II. 906) ausgeführt haben, um freies NH_4 zu erhalten. Im Widerspruch mit der Annahme von RICH u. TRAVERS steht außerdem die vom Vf. früher (Amer. Chem. Journ. 36. 124; C. 1906. II. 1172) ermittelte Tatsache, daß sich K, Na und Li, resp. Ba, Sr und Ca in Hg, auch in sehr verd. Lsgg. in Form von Verb. der allgemeinen Formel MeHg_m , die nur ein Atom des amalgamierten Metalls im Molekül enthalten, auflösen. Aus der Analogie des NH_4 -Amalgams mit diesen Amalgamen ist zu schließen, daß auch das NH_4 -Amalgam eine in Hg gel. Verb. der Formel MeHg_m ist. Die Verb. $(\text{NH}_4)\text{Hg}_m$ ist aber sehr unbeständig; bei 0° zers. sie sich langsam, schneller bei Zimmertemperatur, in H_2 , Ammoniak und Hg. Die Gase werden von der M. zurückgehalten u. verursachen das charakteristische Aufblähen, das nicht eine Eigenschaft der ursprünglichen Verb., sondern ein Phänomen seiner Zers. ist.

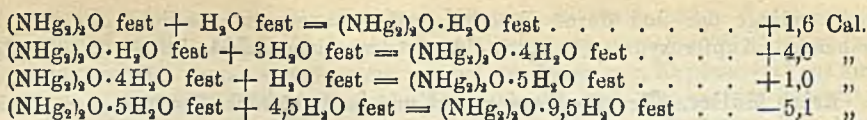
Im Anhang berichtet Vf. über eine Wiederholung der Verss. von MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 790; C. 1907. I. 1664). Außer der von MOISSAN mit Hilfe von Platinelektroden elektrolysierten Lsg. von 3 g NH_4J und 0,5 g HgJ_2 in 20 g W., verwandte Vf. auch eine Lsg. von 3,4 g KJ u. 0,3 g HgJ_2 in 20 ccm. Der Vorgang bei der Elektrolyse ist in beiden Fällen der folgende: Beim Stromdurchgang scheidet sich an der Anode Jod, an der Kathode Kalium oder Ammonium ab. Als sekundäre Rk. zers. das freiwerdende Alkalimetall das um die Kathode vorhandene W., resp. das Salz Me_2HgJ_4 , unter Wasserstoffentw., resp. Ausscheidung von Hg. Sobald genügend Hg vorhanden ist, bildet dieses die Kathode, u. Amalgambildung findet statt. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den Ergebnissen der vom Vf. mit dem Ammoniumamalgam ausgeführten Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2941—47 und Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 844—55. Juni. [Febr.] Urbana. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.)

ALEXANDER.

H. Gaudechon, *Thermochemische Daten in bezug auf die Ammoniummercuribase und ihre Hydrate*. (Forts. von S. 579.) Kalilauge wirkt, gleichviel in welcher Konzentration, in der Kälte auf die Base nicht ein, zers. sie aber bei 100° vollständig in HgO und NH_3 , wobei sich ersteres in der l. c. beschriebenen, braunen, krystallinischen Form abscheidet. KCN löst die Base rasch im Sinne der Gleichung: $(\text{NHg}_3)_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{KCN} = 4\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_3 + 8\text{KOH}$. Die Bildungswärme der wasserfreien Base aus den Elementen:



wurde auf 3 verschiedenen Wegen zu $-75,5$ Cal. ermittelt. Der Körper ist also ausgesprochen endothermisch. Die Bildungswärmen der Hydrate ergaben sich zu:



Für fl. H_2O erhöhen sich die 3 ersten Werte auf +3,0, 8,2 und 2,4 Cal.

Die B. der Base aus HgO fest und NH_3 gel. entwickelt 14–18 Cal., je nach dem Hydratations- und Kondensationszustand des gebildeten Körpers. Bemerkenswert ist, daß die B. der wasserfreien Base aus HgO fest u. NH_3 gel. 3,6 Cal. entwickelt, während die B. des Hydrats $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus den gleichen Bestandteilen und fl. W. 14,4 Cal. entwickelt. Die Hydratationsenergie ist also bedeutend größer als diejenige, welche der Fixierung von 2 N-Atomen entspricht. Diese Tatsache erklärt die Möglichkeit, den N in der Form von NH_3 zu eliminieren, u. zeigt zugleich den hervorragenden Anteil des W. an der B. der Base. Die bei der B. der Hydrate aus den festen Bestandteilen auftretende geringe Wärmeentw. erklärt die geringe Beständigkeit der Hydrate, kann aber auch event. auf molekulare Kondensationen zurückgeführt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1419 bis 1422. [24/6.*]) DÜSTERBEEN.

Emil Bose, *Beitrag zur Kenntnis des Gleichgewichtes $\text{Ag}(\text{met}) + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_2^+$* . Bekanntlich bildet Cu (met) mit Cupro- u. Cuprionen ein Gleichgewicht nach dem Schema: $\text{Cu}(\text{met}) + \text{Cu}^{++} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$. Da durch frühere Arbeiten auch Silbersubsalze bekannt sind, so liegt es nahe, auch für Ag ein ähnliches Gleichgewicht anzunehmen. Ebenso wie beim Cu müßte sich also Ag (met) in Ag^+ -Lsg. zu einer Ag_2^+ -Lsg. in der Wärme auflösen u. in der Kälte wieder ausfallen. Dieser Nachweis ist dem Vf. tatsächlich gelungen. Durch einen Zirkulationsapp. wird eine konz. Lsg. von AgNO_3 aus einem heißen, durch Dampf geheizten Rohr, in dem es mit granuliertem Ag in Berührung steht, in ein mit W. gekühltes Rohr u. wieder zurückgeführt. Nach mehrwöchentlicher Versuchsdauer bildeten sich in der kalten Röhre zahllose kleine Silberkryställchen, die dem Aussehen nach etwa zwischen den kathodischen Silberniederschlägen aus Nitrat- und Cyanidlsg. stehen. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 477–78. 26/7. [28/6.*] Danzig-Langfuhr. Phys.-Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

Marcel Guichard, *Über das Kupferjodür*. Alkalijodid, bezw. HJ, reagiert in wässriger Lösung auf Cuprisalze unter Abscheidung eines aus Kupferjodür und Jod bestehenden Nd. Wie Vf. durch direkte Verss. feststellen konnte, verläuft die Rk. auch bei niedriger Temperatur und unter Ausschluß von W. in der gleichen Weise. — Nach SOUBEIRAN hält das auf nassem Wege dargestellte Kupferjodür 1 Mol. W. zurück. In Wirklichkeit enthält jedoch das bei niedriger Temperatur oder bei 130° getrocknete Jodür weit weniger W. (etwa 0,2%), als 1 Mol. entsprechen würde; dieses W. entweicht im Vakuum vollständig erst bei 300°. An der Luft oxydiert sich das Jodür bereits unterhalb 200° unter Verlust von Jod. Erhitzt man das wasserfreie Jodür im Vakuum, so färbt es sich immer dunkler gelb, schmilzt gegen 600° unter langsamer Sublimation zu einer braunen Fl., um beim Abkühlen über Gelb schließlich wieder weiß zu werden.

Die Analyse des Kupferjodürs führte Vf. wie folgt aus. Einem ca. 30 g schweren Glasrohr gibt man eine Form, die es ermöglicht, das Rohr an der einen Stelle zu erhitzen und an einer anderen Stelle gleichzeitig auf –60° abzukühlen. In den Teil, welcher erhitzt werden soll, gibt man etwas Jodür, wägt, leitet einen trocknen Luftstrom hindurch und erhitzt, wodurch das Salz in Kupferoxyd u. Jod zerlegt wird. Letzteres sammelt sich in dem abgekühlten Teil der Röhre an. Man

wägt, verjagt das Jod durch Erhitzen und ermittelt das Gewicht des zurückbleibenden Kupferoxyds. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1430—32. [24/6.*])

DÜSTERBEHN.

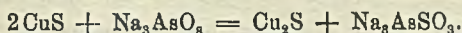
Erich Müller, *Über Kupfersuperoxyd und die katalytische Zersetzung von Hypohalogenitlösungen durch Kupfer*. (Cf. MÜLLER u. SPITZER, Ztschr. f. Elektrochem. 13. 25; C. 1907. I. 619.) Vf. ergänzt u. berichtigt die Angaben MOSERS (S. 674) über die Einw. von Cl_2 u. Br_2 auf Kupferhydroxyd in alkal. Lsg.

Starke Laugen (z. B. 13-n. NaOH) lösen sehr bedeutende Mengen Kupferhydroxyd; sofort nach dem Schütteln tiefblaue Lsg. mit ca. 45 g Cu pro l, nach mehrmonatigem Schütteln aber nur 2,06 g. Leitet man in eine solche durch mehrmonatiges Schütteln hergestellte filtrierte (Neubauertiegel) Lsg. Cl_2 , so wird sie zunächst grünlich, dann rein ledergelb (bei konz. gleichzeitig B. einer gleichgefärbten flockigen Ausscheidung von Superoxyd) unter O_2 -Entw. Nach Unterbrechen der Cl_2 -Zufuhr dauert die Gasentw. fort, der Hypochloritgehalt nimmt ab, und wenn derselbe Null geworden, ist die Lsg. wieder rein blau. Durch wiederholtes Cl_2 -Einleiten kann man diese Farbenänderung beliebig oft hervorrufen. Die Hypochloritlsg. wird schon durch kleine Mengen von Kupferhydroxyd katalytisch zers. Br_2 verhält sich wie Cl_2 , nicht aber Jod, da Cl_2 u. Br_2 zufolge ihres hohen Oxydationspotentials befähigt sind, dieses Superoxyd zu bilden, Jod zufolge seines niederen nicht. Läßt man starke alkal. Hypochlorit- oder Hypobromitlsg. zu etwas trockenem, fein gepulvertem, blauem Kupferhydroxyd unter fleißigem Zerquetschen der Masse tropfen, so wird diese zunächst carmoisinrot, dann veilchenblau u. schließlich braunschwarz. Die Erscheinungen sind von der Alkalität der Hypochloritlsg. abhängig; die carmoisinrote Färbung trat in 3-n. NaOH nicht mehr auf.

Die B. des gelben Superoxyds erfolgt auch bei der Einw. von alkal. Cl_2 - oder Br_2 -Lsgg. auf metallisches Kupfer. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 417—22. 31/7. [24/6.] Stuttgart. Institut für Elektrochemie u. techn. Chemie d. Technischen Hochschule.)

GROSCHUFF.

B. F. Weinland u. L. Storz, *Über eine Reduktion des Kupfersulfids zu Kupfersulfür auf nassem Wege*. Natriumarsenit reduziert in der Wärme Natriumthiosulfat, ebenso Na-Tetra- und Na-Trithionat zu Sulfid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1728. 3277; C. 1905. I. 1524; II. 1620.) Die Vff. fanden, daß auch *Kupfersulfid* durch *Natriumarsenit* vollständig zu Sulfür reduziert wird:



Das aus 2,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit H_2S gefällte CuS wurde mit einer Lsg. von 1,0 g As_2O_3 und 1,5 g NaOH in 20 ccm W. erhitzt. Dadurch ging, wie die Analyse zeigte, CuS vollständig in Cu_2S über. Auch bei dieser Reduktion bildete sich, wie bei der von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$ und $\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_8$ Monosulfoxyarsenat, Na_3AsSO_3 , da die Lsg. beim Erhitzen mit HCl reichlich Schwefel abschied. — Bei mehrstäufigem Erhitzen von *Pyrit* u. *Markasit* mit Arsenitlsgg. gab ersterer Spuren, letzterer geringe Mengen von S ab. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 272—74. [17/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

BLOCH.

T. B. Wood u. H. O. Jones, *Einige Beobachtungen an komplexen Carbonaten*. *Kupfersalze* lösen sich leicht in konz. K_2CO_3 -Lsgg. zu tiefblauen Lsgg., aus denen beim Kochen schwarzes Kupferoxydhydrat ausfällt; ein Zusatz von KHCO_3 verhindert diese Zers. Kobalt-, Nickel-, Ferro-, Ferri-, Mangan-, Chrom-, Aluminium-, Uran-, Zink-, Cadmium-, Wismut-, Calcium-, Silber- und Magnesiumsalze verhalten sich ähnlich und geben vielfach beim Stehen der Lsgg. krystallisierte Doppelsalze; von Fe^{+++} -, Al- oder Cr-Salzen wurden keine krystallisierten Prodd. erhalten. Einige dieser Salze sind bereits bekannt (vergl. REYNOLDS, Journ. Chem. Soc. London 73.

263; C. 98. I. 1211). Die Co-, Ni-, Mg-, Mn- und Fe"-Salze haben die allgemeine Zus. $K_2CO_3 \cdot Me''CO_3 \cdot 4H_2O$, sind schön krystallisiert, lösen sich in K_2CO_3 -Lsg. und werden durch W. zers. — REYNOLDS hat bei der Einw. von Kupferacetat auf konz. K_2CO_3 -Lsg. drei krystallisierte Doppelsalze gleichzeitig erhalten, welche durch H_2O -Gehalt und Habitus unterschieden sind. Für zwei derselben, $K_2CO_3 \cdot CuCO_3$, blaue, hexagonale Platten, u. $K_2CO_3 \cdot CuCO_3 \cdot H_2O$, hellblaue Nadeln, konnten die Bildungsbedingungen durch Lösungsverss. ermittelt werden, während die Verb. $K_2CO_3 \cdot CuCO_3 \cdot 4H_2O$ nicht gefunden werden konnte. GRÖGERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 429; C. 1901. I. 664) Salz ist ein Gemisch wechselnder Zus.

Die Lösungsverss. wurden in der Weise ausgeführt, daß gefälltes basisches Kupfercarbonat und K_2CO_3 lange Zeit bei 25° mit W. geschüttelt wurden; die erhaltenen Lsgg. wurden mit n. Säure titriert und zur Cu-Best. entweder nach dem Neutralisieren mit KJ versetzt oder direkt mit Traubenzucker reduziert. Solange festes K_2CO_3 im Überschuß vorhanden war, wurden ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten; in verdünnteren Lsgg. schwankten aber die Werte beträchtlich, da hier durch Einw. von Kupferhydroxyd auf K_2CO_3 KOH entsteht, und damit die Rk.-Bedingungen verändert werden. Lsgg. von 90—100 g K_2CO_3 in 100 g W. enthalten nach der Sättigung mit basischem Kupfercarbonat ca. 3,5 g $CuCO_3$ in 100 g W.; aus solchen Lsgg. scheidet sich das Salz $K_2CO_3 \cdot CuCO_3$ ab. Im Gleichgewichtszustand der Lsg. mit den beiden festen Phasen, K_2CO_3 und Doppelsalz, enthält diese 105 g K_2CO_3 und 3,15 g $CuCO_3$. Die Unters. des Gleichgewichtes der Lsgg. mit dem Doppelsalz als fester Phase wird durch mehrere störende Einflüsse erschwert; einer von diesen ist die teilweise Existenz des $CuCO_3$ als komplexes Salz. Der Gleichgewichtspunkt der Lsg. mit den beiden festen Phasen, Doppelsalz und $CuCO_3$, konnte nicht bestimmt werden, da letzteres nicht existenzfähig ist und zum Teil hydrolysiert wird. — Zur Darst. des Doppelsalzes $K_2CO_3 \cdot CuCO_3$ schüttelt man eine Lsg. von 100 g K_2CO_3 in 100 g W. mit basischem Kupfercarbonat und einem Gemisch von K_2CO_3 und $KHCO_3$ mehrere Tage lang; hat das verwendete Kupfercarbonat die Zus. $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$, dann gibt die Gleichung:



das Mengenverhältnis der zur Rk. zu bringenden Stoffe an. Das Salz ist in konz. K_2CO_3 -Lsg. auch beim Kochen beständig, wird aber in Ggw. von OH-Ionen leicht zers.; da die Darst. von basischem Salz ausgeht, so ist der Zusatz von $KHCO_3$ erforderlich, um eine beständige Lsg. zu erhalten. Aus dieser Lsg. wird Cu durch Schwefelammonium u. Kaliumferrocyanid gefällt, Jodkalium reagiert nicht, Kaliumcyanid wirkt entfärbend. Aus dem elektrolytischen Verhalten geht hervor, daß das Salz in K_2 und $Cu(CO_3)_2$ dissoziiert; das Anion zerfällt aber teilweise weiter in Cu u. CO_3 . — Das Salz $CuCO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot H_2O$ krystallisiert aus einer Lsg., welche durch Sättigen einer Lsg. von 100 g K_2CO_3 in 100 g W. mit GRÖGERSchem Salz bei 25° erhalten wurde.

Fügt man 4 ccm einer gesättigten wss. Kobaltchloridlsg. zu 50 ccm einer Lsg. von 100 g K_2CO_3 in 100 g W., so erhält man beim Schütteln eine intensiv rotviolette Lsg., aus welcher das rote Salz $K_2CO_3 \cdot CoCO_3 \cdot 4H_2O$ auskrystallisiert. Dieses Salz ist den Cu-Verbb. sehr ähnlich, aber viel beständiger; beim Erhitzen der Lsg. wird diese blau, beim Abkühlen wieder rot. In der Lsg. ist sehr wahrscheinlich das rote komplexe Ion $Co(CO_3)_2$ vorhanden, was bemerkenswert ist, da man die blaue Farbe gewisser Co-Salzlsgg. auf die Anwesenheit von $CoCl_4$ -Ionen zurückführt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 171—76. 13/6. [11/3.*] GONVILLE u. CAIUS College und CLARE College.)

FRANZ.

Ed. Defacqz, *Verbindungen des Siliciums und Molybdäns. Molybdändisilicid.*

(Vgl. S. 24). Zur Darstellung des Molybdänsilicids, Si_2Mo , erhitzt man ein Gemisch von 90 Tln. 50%ig., Fe-freien Kupfersilicids u. 10 Tln. amorphen Molybdäns 1 Min. u. 40 Sek. durch einen Strom von 800—900 Amp. und 50 Volt, zerkleinert die stahlgraue Schmelze, behandelt sie abwechselnd mit 10% ig. HNO_3 und verd. Natronlauge, kocht die zurückbleibenden Krystalle nacheinander mit verd. Natronlauge, (1 + 1) und konz. HCl , behandelt sie auf dem Wasserbade mit konz. HF u. wäscht sie mit W. Mkr. hellgraue, nadelförmige Oktaeder, D° 6,2, nicht magnetisch. Chlor greift das Silicid zwischen 350 u. 400° unter Glüherscheinungen an. Durch Erhitzen an der Luft wird der Körper nicht verändert, ebenso wenig durch konz. HF bei Wasserbadtemperatur oder durch sd. konz. HCl , HNO_3 , H_2SO_4 und gewöhnliches Königswasser. HF -Königswasser löst das Silicid bei Wasserbadtemperatur leicht auf, schm. Alkalien u. Alkalicarbonate, ebenso schm. Soda-Salpetergemische und Alkalichlorate verwandeln es rasch in ein Gemisch von Silicat und Alkalimolybdat, während schm. KHSO_4 ohne Wrkg. auf das Silicid ist. — Vergl. HÖNIGSCHMID Chem.-Ztg. 31. 595. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1424—27. [24/6*].) DÜSTERBEHN.

André Lancien, *Über eine Molybdo-Uranverbindung*. Bei der Einw. von Ammoniummolybdat auf Uranylнитrat erhält man ein Uranylmolybdat von der Zus. $\text{MoO}_4 \cdot \text{UO}_2$. Im Dunkeln aufbewahrt, bildet die Verb. ein weißes, amorphes Pulver, unl. in W., A., Holzgeist, Eg., Chlf., Bzl., Toluol u. Ä. Durch A., Holzgeist und Eg. wird die Verb. zu grünem Uranomolybdat reduziert, durch längeres Kochen mit NH_3 , Kali- oder Natronlauge zunächst ziegelrot gefärbt, weiterhin in ein grünes Oxyd verwandelt. In HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, etc. ist die Verb. ll. mit grünlichgelber Fluorescenz. Beim Belichten verändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Uranylmolybdats. Nach 30stündiger Belichtung ist das Pulver goldgelb u. in HNO_3 unl. geworden; durch die letztere S. wird die Verb. nunmehr nur noch weiß gefärbt und durch A. nicht mehr reduziert. Das Uranylmolybdat ist radioaktiv, u. zwar ist seine Radioaktivität derjenigen des Bariumbromids gleich, derjenigen des Uranylнитrats aber weit überlegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1434—35. [24/6*]; Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 404—10. Juli.) DÜSTERBEHN.

F. Ducelliez, *Untersuchung über die Kobalt-Zinn-Legierungen*. (Vgl. E. VIGOUROUX, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 639. 712; C. 1907. I. 1664). Die aus reinem Co und Sn durch Erhitzen im SCHLOESINGSchen Ofen im H-Strom gewonnenen Schmelzen zeigten je nach ihrem Sn-Gehalt ein völlig verschiedenes Aussehen. Die Legierungen mit mehr als 85% Sn näherten sich in ihren Eigenschaften dem letzteren Metall und ließen sich schneiden, während die Legierungen mit weniger als 85% Sn hart u. brüchig waren. Dargestellt wurden Legierungen mit 80,89, 89,28 und 92,91% Sn; alle 3 Legierungen waren nicht magnetisch und lösten sich in HCl u. H_2SO_4 völlig auf. Aus jeder dieser Legierungen ließ sich durch Einw. von sd. 25% ig. HNO_3 , Abschlämmen der gebildeten Metazinnsäure und Behandeln des Rückstandes mit schm. KOH die Verb. CoSn abscheiden. Sn und Co vereinigen sich also im Verhältnis von 2 Gewichtsteilen Sn zu einem Gewichtsteil Co u. zwar erfolgt die Vereinigung unter starker, bis zur lebhaften Rotglut gehenden Wärmeentwicklung.

Die Verb. CoSn bildet ein dunkelgraues, nicht magnetisches Krystallpulver, D° 8,950, ber. 7,675. Chlor greift den Körper bei Rotglut an, O reagiert mit ihm bei der gleichen Temperatur unter Glüherscheinungen, S ohne solche. HCl u. H_2SO_4 lösen die Verb. völlig; durch verd. HNO_3 wird dieselbe selbst in der Siedehitze nicht, durch konz. h. HNO_3 nur langsam angegriffen. Schmelzende Alkalien und

Alkalicarbonate wirken nur langsam ein, schm. Alkalinitrate und -chlorate oxydieren den Körper nur schwierig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1432—34. [24/6*.])

DÜSTERBEHN.

Fr. Doerinckel, *Über einige Platinlegierungen*. Zur thermischen Analyse nach TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 303; 45. 24; 47. 289; C. 1903. II. 1355; 1905. I. 1634; 1906. I. 79) schmolz Vf. in Gesamtmengen von 30 g chemisch reines Pt mit reinem Sn, resp. Pb, Cu, sowie technisch reinstes (Ir-baltig) Pt mit chemisch reinem Ag, bezw. Feingold unter (mit Ausnahme bei Pt-Au) N₂ in schwer schmelzbarem Porzellan im elektrischen Kohlerohofen zusammen. Die Temperaturen wurden auf die FF. von Sn, Pb, Sb, Ag, Au nach HOLBORN u. DAY, den F. des Pd nach NERNST u. v. WARTENBERG (Verh. der Dtsch. Phys. Ges. 1906. 48), gelegentlich auch auf den F. des Ni nach RÜER (Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 225; C. 1907. I. 87) bezogen. Zur Best. der Intervalle bei Mischkrystallen (cf. LEVIN und TAMMANN Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 136; C. 1905. II. 1316) leisteten besonders die Erhitzungskurven gute Dienste, weil sich bei ihnen Beginn u. Ende des Schmelzens meist schärfer markierten, als Beginn u. Ende der Krystallisation bei den Abkühlungskurven.

Platin-Kupferlegierungen. Pt u. Cu bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Die mkr. Struktur (geätzt mit HNO₃ oder Königswasser) erscheint zunächst inhomogen; durch längeres (2 Stunden) Erhitzen unter Wasserglas bei 1100° stellte sich die Homogenität ein, ein Beweis, daß diese Metalle auch im festen Zustand eine bedeutende Diffusionsgeschwindigkeit besitzen. Die Cu-Farbe verschwindet bei steigendem Pt-Gehalt rasch (schon bei 40% Pt rein weiß). Bis zu 50% Pt wirkt HNO₃ noch als Ätzmittel. Die Legierungen sind weich und nur wenig härter als die Komponenten, aber außerordentlich zäh; Härte 3—4.

Platin-Silberlegierungen. Von THOMPSON u. MÜLLER (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1115; C. 1906. II. 1217) ist zur Erklärung der Tatsache, daß Pt, wenn es mit Ag legiert ist, in HNO₃ l. ist, die Annahme gemacht worden, daß eine Pt-Ag-Verb. existiert. Nach Vf. bilden Ag u. Pt Mischkrystalle, mit einer Lücke, die sich von 48% Pt wahrscheinlich bis sehr nahe zum reinen Pt erstreckt. Wegen der hohen Schmelztemperaturen konnten die Abkühlungskurven nur von Legierungen bis 80% Pt aufgenommen werden. Das Endglied der Ag-reichen Mischkrystallreihe entspricht nahezu der Formel PtAg₂ (47,5%), doch ist es vorläufig nicht möglich, zu entscheiden, ob dieses als chemische Verb. anzusehen ist oder nicht; beim Erhitzen zersetzt es sich bei 1180° in Pt (oder einem sehr Pt-reichen Krystall) und eine Schmelze von der Zus. ca. 32% Pt. Die Schliffflächen wurden mit steigendem Pt-Gehalt von verd. (20% iger) HNO₃ schwerer angegriffen; über 50% Pt hinaus diente konz. HNO₃ zum Ätzen. Vf. beobachtete, daß ein Schliff mit 60% Pt, der nach rascher Abkühlung leicht von konz. HNO₃ angegriffen wurde, nach 6stündigem Erhitzen auf 1180° viel widerstandsfähiger geworden war und selbst nach 20 Minuten langem Kochen mit konz. HNO₃ keinerlei Struktur zeigte. Legierungen von 10—30% Pt sind kaum härter als ihre Komponenten; von 40% Pt an steigt die Härte langsam an und übertrifft bei 70% Pt die Kalkspathärte um ein geringes.

Platin-Goldlegierungen. Pt bildet mit Au sicher bis zu 60% Pt (wegen der hohen FF. konnte die Unters. nur bis zu 60% geführt werden), höchst wahrscheinlich aber für alle Konzentrationen eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Das Schmelzintervall ist ziemlich breit (20% Pt 1299—1109°; 40% 1503—1203; 60% 1579—1285°). Die von ERHARD u. SCHERTEL (Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen 1879. 17; LANDOLT, BÖRNSTEIN u. MEYERHOFFER, Tabellen S. 303) gefundenen FF. liegen stets innerhalb des vom Vf. beobachteten Schmelzintervalles und stellen in den meisten Fällen fast genau das Mittel desselben dar. Die Härte

der Legierungen ist bei 10% Pt der des Au ziemlich nahe, bei 20 u. 30% Pt der des Pt etwa gleich, bei höherem Pt-Gehalt noch größer (bei 50% Pt etwa Kalkspathärte). Die Au-Farbe verschwindet mit zunehmendem Pt-Gehalt ziemlich rasch; bei 30% Pt nur noch schwach hellgelber Schein). Bei geringem Pt-Gehalt werden die Legierungen bereits in der Kälte von KCN-Lsg. stark angegriffen; bei 60% mußte längere Zeit im Ätzmittel gekocht werden. Gegen k. Königswasser sind die Legierungen sehr beständig.

Platin-Zinnlegierungen. Pt u. Sn bilden 4 Verbb., Pt_3Sn (zers. sich bei ca. 1364° unter Abscheidung von Pt), $PtSn$ (schm. unzers. bei 1281°; kristallisiert eutektisch mit Pt_3Sn bei 1079°), Pt_2Sn_3 (zers. sich bei 846° unter B. von $PtSn$ und zeigt bei 738° unter Dilatation eine auch thermisch erkennbare polymorphe Umwandlung) und Pt_3Sn_8 (lange Nadeln; zers. sich bei 537° unter Abscheidung von Pt_2Sn_3). Die Formel der beiden letzteren Verbb. ist infolge der Umhüllungen, die sich beim Abkühlen bei der Rk. zwischen Krystall und Schmelze bilden, nicht vollkommen sicher bestimmt. Das Eutektikum von Sn und Sn_8Pt_3 liegt wahrscheinlich sehr nahe beim F. des Sn. Die Härte der Legierung unterscheidet sich bis zu 30% Pt kaum von ihren Komponenten, steigt dann ziemlich rasch an (bei 40% Kalkspathärte, bei 60% > Flußspathärte, bei 80 u. 90% etwas > Apatithärte). Durch den Druck des Schraubstockes zerspringen sie (unter 40% Pt nach vorheriger Deformation). Verd. Mineralsäuren greifen diese Legierungen bis 30% Pt leicht, bei 40% bereits sehr langsam, Königswasser noch bis zu 80% leicht an; 90%ige wurden auch als Anode bei HCl-Elektrolyse nur langsam angegriffen.

Platin-Bleilegierungen. Pt und Pb bilden drei Verbb., deren keine unzers. schmelzbar ist; nur für eine konnte die Formel, $PtPb$, festgestellt werden. Die Pb-reichste Verb. (mit weniger als 40% Pt) kristallisiert bei 290° eutektisch mit Pb u. zers. sich bei 360° unter Abscheidung von $PtPb$; letztere zerfällt bei 787° in Schmelze u. eine Pt-reichere Verb., die ihrerseits bei etwa 908—918° in Pt oder einem Pt-reichen Mischkrystall) u. Schmelze zerfällt. Die Struktur der Pb-reichen Legierungen tritt mkr. nicht deutlich hervor, da diese sehr weich u. infolgedessen nicht politurfähig ist. Die Legierungen sind, besonders bei höherem Pt-Gehalt, bedeutend härter als ihre Komponenten, ohne Apatithärte zu erreichen; bis 30% Pt (Kalkspathärte) nimmt die Härte nur langsam zu, schneller bis 45% (Flußspathärte). Legierungen mit etwa 2,5% Pt wurden durch den Schraubstock wie Pb zusammengepreßt; Pt-reichere zerspringen dabei mehr oder weniger leicht. Legierungen mit 5—30% Pt sind im Bruch grobkristallinisch und grau, laufen aber an der Luft sehr rasch an, so daß sie nach 5 Minuten dunkelvioletts erscheinen u. nach längerer Zeit mit einer schwarzen, ziemlich dicken Haut überzogen sind; mit 40—50% Pt sind sie rötlich kristallinisch u. laufen an der Luft noch an. Durch HNO_3 werden alle Legierungen (bis 50% ziemlich rasch) angegriffen.

Die Pt-Pb- u. die Pt-Sn-Verbb. bestätigen die von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 113; C. 1906. I. 1475) aufgestellten Regeln. Ebenso entspricht das Verhalten von Cu, Ag u. Au vollkommen den Forderungen derselben, indem sie sowohl mit Pt, als auch mit Pd Mischkrystalle bilden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 333—66. 31/7. [4/5.] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch. d. Univ.)

GROSCHUFF.

W. Guertler, *Über den elektrischen Leitungswiderstand metallischer Mischkrystalle.* (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 441—45. 19/7. [10/5.*] Vertr. Hauptvers. Deutsche Bunsen-Ges. Hamburg. — C. 1907. II. 383.)

SACKUR.

Organische Chemie.

E. H. Archibald, *Das elektrische Leitvermögen von Lösungen der Alkohole in flüssigem Bromwasserstoff*. STEELE, MCINTOSH u. ARCHIBALD haben gezeigt, daß die Lsgg. vieler Stoffe in den flüssigen Halogenwasserstoffen den elektrischen Strom leiten (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 129; C. 1906. I. 1597). Es hatte sich ergeben, daß in allen Fällen das molekulare Leitvermögen mit steigender Verdünnung abnimmt. Zur näheren Unters. dieses Phänomens wurden die Lsgg. der Alkohole in fl. HBr eingehend nach der KOHLBAUSCH'schen Methode untersucht; die Elektroden hatten eine große Oberfläche und einen geringen Abstand. Auf die Reinheit der verwendeten Substanzen wurde sorgfältig geachtet. Die Elektrodengefäße wurden zuerst mit dem Lösungsmittel gefüllt und dann abgewogene Mengen des Alkohols hinzugegeben. Schließlich wurden die konzentrierten Lsgg. in einem Gefäß mit kleineren Elektroden gemessen. Die Unters. erstreckte sich auf die folgenden Stoffe: *Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Propyl-, Amyl-, Allylalkohol, Phenol, m-, p-, o-Kresol, Thymol, Carvacrol, α-, β-Naphthol, Resorcin*. Die Temperaturkoeffizienten sind in den meisten Fällen positiv, und zwar etwas größer als bei den Lsgg. von Salzen in W., in einigen Fällen jedoch negativ. Wahrscheinlich nimmt der Zerfall der Verb. von Lösungsmittel und Alkohol, dessen Ionisation die Leitfähigkeit bedingt, mit steigender Temperatur zu — die Auflösung erfolgt in Übereinstimmung hiermit unter starker Wärmeentwicklung —, so daß die Konzentration der Ionen mit steigender Temperatur abnehmen muß, und der Einfluß der vergrößerten Beweglichkeit überkompensiert werden kann. Bei konstanter Temperatur nimmt das molekulare Leitvermögen bei allen Alkoholen mit steigender Konzentration beträchtlich zu.

Die Alkohole der aliphatischen Reihe haben im allgemeinen ein kleineres Leitvermögen als die der aromatischen. In der ersteren nimmt das Leitvermögen mit wachsender Kohlenstoffanzahl im Molekül ab, in der letzteren dagegen zu. Meta-Verbb. haben ein höheres Leitvermögen als die entsprechenden Ortho- und Para-Verbb.

Bezeichnet man das spez. Leitvermögen mit κ , die Verdünnung mit ν und mit n die Anzahl Molekeln des Lösungsmittels, die mit je einer Molekel des Alkohols eine Molekel Verb. ergeben, so erhält man bei geeigneter Auswahl von n für jeden Alkohol Werte, die denselben Gang mit der Verdünnung zeigen, wie die gefundenen molekularen Leitfähigkeiten. Für die aromatischen Alkohole ist $n = 2$, für die aliphatischen scheint n mit der Konzentration sich von 2 zu 6 zu ändern. Es ist auffällig, daß Resorcin in HBr gut leitet, während Hydrochinon u. Brenzkatechin nicht leiten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 665—83. Mai. Chem. Lab. Syracuse Univ. Syracuse. V. Y.)

SACKUR.

Louis Henry, *Über die Hydratation der Äthylenoxyde durch Schwefelsäure*.

Sämtliche Äthylenoxyde der allgemeinen Formel $\text{>}\overline{\text{C}}\cdot\text{O}\cdot\overline{\text{C}}\text{<}$ gehen wie das Epichlorhydrin unter dem Einfluß von verd. H_2SO_4 in die entsprechenden Äthylen-glykole $\text{>COH}\cdot\text{COH}<$ über. Zur Darst. der Äthylenoxyde unterwirft man die Monochloracetone $\text{—CO}\cdot\text{CCl—}$ u. die Monochlorfettsäureester $\text{—CHCl}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ der GRIGNARD'schen Rk. u. behandelt die resultierenden Äthylenchlorhydrine $\text{>COH}\cdot\text{CCl}<$ mit Ätzalkalien. Erhalten wurden folgende Glykole: 1. $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, Kp. 177—178°. — 2. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, F. 46°, Kp.₇₅₅ 200—202°. — 3. $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, Kp.₇₅₅ 190°. — 4. $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$, Kp. 177—178°. — 5. $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, Kp. 184—185°. — Die B. des *Isobutylenglykols*, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$,

vollzieht sich in lebhafter Rk., wenn man zu einem Gemisch von 10 g Isobutylenoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, und 30 g W. einen Tropfen 10%ig. H_2SO_4 hinzusetzt. Die kohlenstoffreicheren Äthylenoxyde erhitzen sich bei der Einw. der H_2SO_4 weniger stark. — Die „unterbrochenen“ Äthylenoxyde, wie $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$ etc. entstehen durch Einw. von wss. H_2SO_4 auf die entsprechenden Glykole, sind also gegen H_2SO_4 beständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1404–6. [24/6*.] DÜSTERB.

J. Marcusson, *Zur Theorie der Verseifung*. Vf. weist die verschiedenen Einwände, die LEWKOWITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4095; C. 1907. I. 330) gegen seine Arbeitsweise (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3466; C. 1906. II. 1813) erhoben hat, als irrig und auf falschen Voraussetzungen beruhend, zurück und zeigt durch neue Verss., daß sich in partiell verseiften Fetten keine Di- und Monoglyceride finden. Er legt zunächst dar, daß trotz des Unterschiedes zwischen seiner Arbeitsweise und derjenigen von LEWKOWITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 89; C. 1900. I. 402) die von ihm (Vf.) gewählte genau so günstig, zum Teil noch günstiger für eine Bildung von Di- und Monoglyceriden war, wie die von LEWKOWITSCH. Ferner weist er zahlenmäßig nach, daß LEWKOWITSCH speziell denjenigen seiner (des Vfs.) Verss. in falscher Weise ausgelegt hat, in welchem Vf. die Erhöhung der Acetylzahl eines Fettes, welches er, partiell verseift, drei Wochen in offener Schale hatte stehen lassen, auf gewisse Veränderungen (Oxydation) der Fettsäuren, statt auf Ggw. von Di- u. Monoglyceriden zurückgeführt hat.

Vf. hat nun nochmals Verss. mit *Cottonöl*, und zwar genau entsprechend den Angaben von LEWKOWITSCH angestellt, aus denen genau wie bei dessen Verss. hervorgeht, daß die Acetylzahlen des partiell verseiften Öles zickzackförmig auf- u. absteigen. Da nun aber die Acetylzahlen der aus den partiell verseiften Proben abgeschiedenen Gesamtfettsäuren ebenfalls stark schwanken, so ist klar, daß die grundlegenden Annahmen LEWKOWITSCHS: 1. daß bei quadrimolekularer Verseifung in allen Stadien der Verseifung gleiche Acetylzahlen gefunden werden müssen, 2. daß zickzackförmiges Auf- und Absteigen der Acetylzahlen partiell verseifter Fette Ggw. von Mono- oder Diglyceriden beweist, unrichtig sind.

Bisweilen liegen, wie auch seinerzeit bei LEWKOWITSCHS Verss., die Acetylzahlen des partiell verseiften Öles und der daraus abgeschiedenen Fettsäuren erheblich niedriger als diejenigen des ursprünglichen Öles und seiner Fettsäuren. Hierdurch findet die Annahme BALBIANOS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1571; C. 1903. II. 225. 402), daß unter Umständen eine Anreicherung oxyfettsäurehaltiger Glyceride und damit Erhöhung der Acetylzahl eintreten kann, eine wesentliche Stütze.

Wenn nun auch obige Voraussetzungen irrig sind, so ist eine Ggw. von Di- u. Monoglyceriden schon deshalb gänzlich ausgeschlossen, weil die Acetylzahl der Fettsäuren aus den partiell verseiften Proben ebenso hoch liegt, wie diejenigen der Öle, aus denen sie abgeschieden sind, u. auch der zickzackförmige Verlauf der gleiche ist. Wo aber (in zwei Fällen) die Acetylzahl des partiell verseiften Öles bedeutend höher ist als die der Fettsäuren, da liegt eine Anreicherung von Glyceriden löslicher Fettsäuren vor, welche letztere bei der Acetylzahlbest. der Öle als Essigsäure mit in Rechnung gezogen werden. Addiert man deren Sättigungszahlen zu den Acetylzahlen der Fettsäuren hinzu, so ergeben sich nur minimale Differenzen, die nicht auf Mono- oder Diglyceride hindeuten u. noch näher aufgeklärt werden müssen. So enthält z. B. *Cottonöl* geringe Mengen eines aldehydartigen Körpers, der die BECCHISCHE Rk. gibt. Aldehyde aber geben mit Essigsäureanhydrid Acetale, was bei Beurteilung der Acetylzahlen zu beachten ist.

Auffällig ist, daß bei denjenigen Verseifungsstadien, welche die höchsten Acetyl-

zahlen ergaben, die Sättigungszahl der löslichen SS. ganz besonders groß, die der unlöslichen SS. (Hehnerzahlen) also entsprechend niedrig lagen. Nach LEWKOWITSCH sollen beide Zahlen gleichmäßig auf Di- u. Monoglyceride hinweisen, doch ließe sich die Tatsache auch leicht durch Anreicherung wasserlöslicher SS. erklären. Da aber LEWKOWITSCH zur Best. der Hehnerzahlen nicht die partiell verseiften Fette unmittelbar, sondern die acetylierten Fette verwandt hat, so bestätigt eine niedrige Hehnerzahl nur das Ergebnis der Acetylzahlbest. insofern als sie den Eintritt von Acetylgruppen in das Molekül anzeigt, beweist aber nicht die Ggw. von Di- u. Monoglyceriden.

Endlich geht aus den seinerzeit von LEWKOWITSCH erhaltenen Zahlen bei genauer Nachprüfung hervor, daß so weitgehende Beziehungen, wie sie LEWKOWITSCH annimmt, zwischen seinen Hehner- u. Acetylzahlen in vielen Fällen gar nicht bestehen, ja bisweilen die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen, als nach seiner Anschauung anzunehmen wäre. An der Unstimmigkeit einiger Zahlen zeigt sich auch, daß der Reaktionsverlauf viel komplizierter war, als LEWKOWITSCH annahm, zumal nach seinen eigenen früheren Untersz. sich beim Kochen oxyfettsäurehaltiger Öle mit Essigsäureanhydrid merkliche Mengen von Anhydriden bilden, die gegen W. sehr beständig sind, beim Verseifen aber hydratisiert werden und so zu Rechenfehlern Anlaß geben.

Zum Schluß warnt Vf. davor, zu so weitgehenden Schlüssen, wie sie LEWKOWITSCH aus seinen Verss. gezogen hat, Gemische einer Anzahl verschiedener, zum Teil unbekannter Stoffe zu benutzen, wie sie in den natürlichen Fetten vorliegen, statt Individuen wie Tristearin, Tribenzoin etc. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2905 bis 2915. 22/6. [23/5.] Groß-Lichterfelde West. K. Materialprüfungsamt.) HAHN.

B. Lucius, *Über die Darstellung quartärer Ammoniumbasen mittels Alkali aus Additionsprodukten tertiärer Amine mit Alkylendibromiden.* (Mitgeteilt von H. Thoms.) Bei der Behandlung der bromwasserstoffsäuren Salze halogensubstituierter quarternären Basen mit alkoh. KOH wird das an N gebundene Bromatom durch OH ersetzt (vgl. WALKER und JOHNSTON, Journ. Chem. Soc. London 87. 955; C. 1905. II. 669), während gleichzeitig das Halogenatom des Alkyls als Halogenwasserstoff abgespalten wird. Die Chloride der dabei entstehenden Basen sind stark hygroskopisch, die Platindoppelsalze kristallisieren ohne Krystallwasser. — *Platindoppelsalz des Trimethylbromäthylammoniumchlorids*, $[C_2H_4BrN(CH_3)_3]_2PtCl_6 = (C_5H_{13}NBr)_2PtCl_6$, aus dem Bromid durch Digerieren mit überschüssigem AgCl u. Zugabe von Platinchloridlg. Orangegelbe Oktaeder aus HCl-haltigem W., F. 248—249° unter Zers., swl. in k. W. — *Trimethylvinylammoniumplatinchlorid* (*Neurinplatinchlorid*), $[C_2H_3 \cdot N(CH_3)_3]_2PtCl_6 = (C_6H_{12}N)_2PtCl_6$. 2,5 g Trimethylbromäthylammoniumbromid werden in 15 ccm A. gel. und mit 1,25 g KOH in 15 ccm A. 1 Stde. im Wasserbad erwärmt. Das nach Trimethylamin riechende Reaktionsprod. wird mit HCl schwach angesäuert, von dem abgeschiedenen Kaliumsalz abfiltriert und zur Trockne verdampft. Der hinterbleibende, stark hygroskopische Krystallbrei wird in HCl-haltigem W. gel. u. mit Platinchlorid versetzt. Orangefarbene, wohl ausgebildete Oktaeder, F. 213° (Zers.); zll. in W. — *Trimethyloxäthylammoniumplatinchlorid* (*Cholinplatinchlorid*), $[C_2H_4(OH) \cdot N(CH_3)_3]_2PtCl_6 = (C_6H_{14}ON)_2PtCl_6$. Die freie Base entsteht neben der vorigen beim einstündigen Erhitzen im Rohr auf 120° unter sonst gleichen Bedingungen. Das Platinsalz scheidet sich aus der Mutterlauge in rubinroten, sl. Nadeln ab. F. 234—235° unter Zers. — *Platindoppelsalz des Hexamethyltrimethyldiammoniumchlorids*, $C_3H_6[N(CH_3)_3]_3PtCl_6 = C_9H_{24}N_3PtCl_6$, aus dem entsprechenden Bromid (ROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 1351) mit AgCl und $PtCl_4$ wie oben. Orangerote Blättchen aus h., HCl-haltigem W., F. 274—275° (Zers.), wl. in k. W. Bei der Einw. von alkoh. KOH auf das Hexamethyltrimethyldi-

ammoniumbromid entsteht die freie Base, die mit HCl und Platinchlorid ebenfalls obiges Salz liefert. — *Trimethyl- γ -brompropylammoniumbromid*, $\text{CH}_3\text{BrCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_{15}\text{NBr}_2$, wird aus der Mutterlauge der Darst. von Hexamethyltrimethyldiammoniumbromid durch vorsichtigen Zusatz von Ä. ausgefällt. Weiße Krystalldrusen, F. 208°, ll. in W. und A. — *Platindoppelsalz*, $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NBr})_2\text{PtCl}_6$, aus dem Bromid mit AgCl und dann PtCl_4 . Orangerote, rhombische Tafeln und Nadeln aus h., HCl-haltigem W., F. 258–259° unter Zers., wl. in k. W. — *Trimethylallylammoniumplatinchlorid*, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{PtCl}_6 = (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N})_2\text{PtCl}_6$, durch einstündiges Erwärmen von 1,5 g Trimethyl- γ -brompropylammoniumbromid mit 0,75 g KOH und 15 ccm A. im Wasserbade. Weitere Behandlung wie bei der analogen Vinylverb. Orangerote, in W. ll. Oktaeder, F. 215–216° unter Zers.

Hexäthyltrimethyldiammoniumbromid, $\text{BrN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br} = \text{C}_{14}\text{H}_{34}\cdot\text{N}_2\text{Br}_2$. 7,5 g Triäthylamin, 15 g Äthylenbromid und 10 ccm absol. A. werden in einer Druckflasche 6 Stdn. auf 80–90° erhitzt. Die nach dem Erkalten reichlich abgeschiedenen Krystallnadeln werden aus absol. A. umkrystallisiert. Derbe Prismen, F. 245–246°, wl. in k. A., ll. in W. — *Platindoppelsalz*, $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_2\cdot\text{PtCl}_6$, beim Behandeln des Bromids mit AgCl und dann PtCl_4 . Mit alkoh. KOH entsteht aus dem Bromid die freie Base, die mit HCl und PtCl_4 dasselbe Salz liefert. — *Triäthylbromäthylammoniumbromid*, $\text{CH}_3\text{BrCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\cdot\text{Br} = \text{C}_8\text{H}_{19}\text{NBr}_2$, aus der Mutterlauge des Hexäthyltrimethyldiammoniumbromids durch allmählichen Zusatz von Ä. Kleine, weiße Nadelchen, F. 241–242°, ll. in W. und A. — *Platindoppelsalz*, $(\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NBr})_2\text{PtCl}_6$, aus dem Bromid mit AgCl und dann PtCl_4 . Orangegelbe, säulenförmige Krystalle, F. 237–238° unter Zers., wl. in W. — *Triäthylvinylammoniumplatinchlorid*, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{PtCl}_6 = (\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N})_2\text{PtCl}_6$. Darst. genau wie oben beim Trimethylallylammoniumplatinchlorid angegeben. Orangerote Oktaeder und tafelförmige Rhomboeder aus W., F. 208° (Zers.), zll. in W.

Hexäthyltrimethyldiammoniumbromid, $\text{BrN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br} = \text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Br}_2$, aus 7 g Triäthylamin, 15 g Trimethylenbromid und 10 ccm absol. A. beim 6-stdg. Erwärmen in einer Druckflasche auf 80–90°. Prismatische Krystalle aus A., F. 245°. — *Platindoppelsalz*, $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{PtCl}_6$, aus dem Bromid mit AgCl u. PtCl_4 oder mit alkoh. KOH, HCl und PtCl_4 . Orangefarbene Nadeln aus W. F. 220° unter Zers., ll. in W. — *Triäthyl- γ -brompropylammoniumbromid*, $\text{CH}_3\text{BrCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br} = \text{C}_9\text{H}_{21}\text{NBr}_2$, aus der Mutterlauge obigen Bromids mit Ä. Weiße Kryställchen, ll. in A., F. 227–228°. — *Platindoppelsalz*, $(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NBr})_2\text{PtCl}_6$. Orangefarbene Krystallblättchen, F. 247–249° unter Zers., wl. in k. W. — *Triäthylallylammoniumplatinchlorid*, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{PtCl}_6 = (\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N})_2\text{PtCl}_6$, Darst. genau wie oben beim Trimethylallylammoniumplatinchlorid angegeben. Orangerote Oktaeder, F. 213° unter Zers., ll. in W.

Tribenzylbromäthylammoniumbromid, $\text{CH}_3\text{BrCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br} = \text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NBr}_2$. Eine Lsg. von 5 g Tribenzylamin, 5 g Äthylenbromid, 7,5 ccm absol. A. u. 7,5 ccm Ä. werden 18 Stdn. im Rohr auf ca. 150° erhitzt, dann eingedampft u. der Rückstand aus absol. A. umkrystallisiert. Weiße Nadelchen, F. 263°; wl. in k. A. und k. W. — *Platindoppelsalz*, $(\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NBr})_2\text{PtCl}_6$, orangegelbe Nadeln, F. 226–227° (Zers.); wl. in k. W. — *Tribenzylvinylammoniumplatinchlorid*, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{PtCl}_6 = (\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N})_2\text{PtCl}_6$. Darst. wie oben beim Trimethylallylammoniumsalz angegeben. Orangerote, nadelförmige Krystalle, F. 216° (Zers.). — *Tribenzyl- γ -brompropylammoniumbromid*, $\text{CH}_3\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3\cdot\text{Br} = \text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NBr}_2$. Eine Lsg. von 5 g Tribenzylamin, 6 g Trimethylenbromid, 7,5 ccm absol. A. u. 7,5 ccm Ä. wird 24 Stdn. im Rohr auf ca. 130° erhitzt, nachher zur Trockne verdampft und der Rückstand aus absol. A. umkrystallisiert. Weiße Nadeln, F. 259–260°. — *Platindoppelsalz*, $(\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NBr})_2\text{PtCl}_6$, orangerote Nadeln, F. 230–231° (Zers.). — *Tribenzyl-*

allyl ammoniumplatinchlorid, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{PtCl}_6 = (\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N})_3\text{PtCl}_6$. Darst. wie oben bei der Trimethylverb. angegeben. Orangerote Nadeln, F. 218—219° (Zers.).

Platindoppelsalz des Tropinbromäthylammoniumchlorids, $(\text{CH}_3\text{BrCH}_2\text{NC}_8\text{H}_{15}\text{O})_2 \cdot \text{PtCl}_6 = (\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ONBr})_2\text{PtCl}_6$. Tropinbromäthylammoniumbromid (VAN SON, Arch. der Pharm. 235. 688; C. 98. I. 740) wird durch AgCl in das Chlorid verwandelt und mit Platinchloridslg. versetzt. Orangefarbene Krystallnadeln, F. 215—216°. — *Tropinvinylammoniumplatinchlorid*, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O})]_3\text{PtCl}_6 = (\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ON})_3\text{PtCl}_6$. Darst. wie oben beim Trimethylallylammoniumsalz angegeben. Orangerote Täfelchen, F. 214° (Zers.); ll. in W. — *Tropin-γ-brompropylammoniumbromid*, $\text{CH}_3\text{BrCH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}) \cdot \text{Br} = \text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ONBr}_2$. 5 g Tropin, 8 g Trimethylenbromid und 10 ccm A. werden im Rohr 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Weiße Krystallblättchen aus absol. A., F. ca. 310°, wl. in k. absol. A. — *Platindoppelsalz*, $(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ONBr})_2\text{PtCl}_6$, orangegelbe Nadelchen, F. 255°. — *Tropinallylammoniumplatinchlorid*, $(\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_8\text{H}_{15}\text{O})_2 \cdot \text{PtCl}_6 = (\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ON})_2\text{PtCl}_6$. Darst. wie oben. Orangerote Oktaeder aus HCl-haltigem W., F. 253—254°. (Arch. der Pharm. 245. 246—58. 26/6. [6/4.] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.)

MEISENHEIMER.

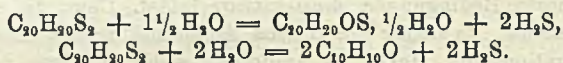
V. Cervello und A. Pitini, *Über die Oxydierbarkeit der Fettaldehyde und besonders des Formaldehyds*. Vff. haben zunächst das Verhalten von Formaldehyd bei Ggw. von Extrakten oder Breien tierischer Gewebe untersucht, um festzustellen, ob sich unter diesen Bedingungen *Ameisensäure* bildet. Denn die Verss. von POHL sind nicht beweisend, da dieser die B. von Ameisensäure auf Grund der Rk. von SCALA — Reduktion von HgCl_2 — annimmt, während diese auch mit unverändertem Aldehyd eintritt. Vff. verwandten neutrale, von Ameisensäure freie Formaldehydsgg., aus Trioxymethylen in sd. W. bereitet; die sofort nach dem Tode des Tieres gewonnenen Organextrakte werden in Chlf.-haltigem W. verd. und mit oder ohne Zusatz von Formaldehyd bei 38° im Ofen gelassen. Zur Prüfung auf Formaldehyd diente die Rk. von RIMINI (Blaufärbung mit Natriumnitroprussiat, Phenylhydrazin und NaOH). Nach dem Verschwinden der Formaldehydrk. wird nach vorherigem Ansäuern mit H_2SO_4 destilliert. Eine B. von Ameisensäure findet unter diesen Bedingungen nicht statt, vielmehr eine weitergehende Oxydation des Aldehyds, und zwar, weil beim Verdünnen des Organextrakts mit sd. W. der Formaldehyd unverändert bleibt, infolge der Ggw. eines oxydierenden Ferments. Auch unter den von BATELLI angegebenen Bedingungen wurde, entgegen diesem, keine B. von Ameisensäure beobachtet, vielmehr nur CO_2 , herrührend von der Verbrennung des Formaldehyds. Die Natur des in den tierischen Organen vorhandenen Ferments, das bei Ggw. von H_2O_2 Formaldehyd zu verbrennen vermag, bleibt noch aufzuklären. Wie Formaldehyd, verbrennen auch andere Aldehyde der Fettreihe, wie *Propyl-*, *Valer-* und *Isobutylaldehyd*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 577—81. 20/6. [26/2.])

ROTH-Cöthen.

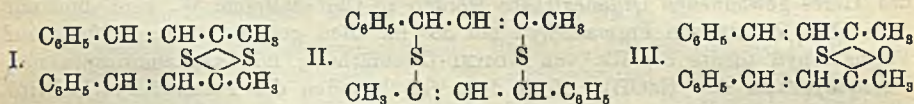
Emil Fromm u. H. Höller, *Über die Einwirkung von Schwefelammonium auf Ketone*. BAUMANN u. FROMM haben festgestellt, daß H_2S in saurer Lsg. die Aldehyde, bezw. Ketone in Thioaldehyde, bezw. Thioketone, in alkal., besonders ammoniakal. Lsg. beide zuerst in die geschwefelten Verbb. verwandelt und dann zu Disulfiden reduziert. Nach MANCHOT u. KRISCHE (LIEBIGS Ann. 337. 170; C. 1905. I. 233) entstanden aber bei Einw. von Schwefelammonium auf Ketone vielfach Thiopinakone und nicht Disulfide. So soll das ENGLERSche Prod. aus *Acetophenon* u. *Schwefelammonium* *Diphenyldimethylthiopinakon* vom F. 118° sein. Genau nach MANCHOT und KRISCHE angestellte Verss. ergaben tatsächlich eine Substanz vom F. 119—120°, welche sich aber als ein Gemisch des von BAUMANN u. FROMM dargestellten α, β' -Diphenylthiophens mit elementarem Schwefel erwies. Demnach ist

bisher kein einziges *Thiopinakon* nachgewiesen, und dieser Name ist aus der Literatur zu streichen. — Die *Abtrennung der organischen Verb. vom beigemengten S* gelingt schwer; bei in W. u. Alkalien unl. Substanzen sättigt man eine wss. NH_3 -Lsg. mit H_2S , bringt den durch S verunreinigten Körper hinein, schüttelt wiederholt durch, läßt über Nacht stehen, filtriert u. wäscht mit w. W. aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2978—82. 6/7. [6/6.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. Abt. d. philos. Fakultät.) BLOCH.

Emil Fromm u. H. Höller, *Über Thioderivate der Ketone*. V. Mitteilung: *Duplobenzalthioacetone*, ein Körper mit ungewöhnlichen Additionsfähigkeiten (IV. Mitteilung: FROMM und ZIERSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3599; C. 1907. I. 20). Die Vff. suchten nunmehr ein ungesättigtes Keton, nämlich *Benzalacetone*, in das entsprechende Thioketon überzuführen; nach der früher angewendeten Methode: Einw. von H_2S und HCl , entsteht nur ein dunkelgefärbter, nicht krystallisierender Stoff; in alkoh. Lsg. mit Schwefelammonium entsteht jedoch ein krystallisierter, ungesättigter Körper der Zus. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2$, welchen die Vff. *Duplobenzalthioacetone* nennen. Duplobenzalthioacetone wird durch Kochen mit Eg. in zwei Phasen gespalten; zuerst entsteht H_2S und Duplobenzalthiooxyacetone (III.), in der zweiten Phase Benzalacetone, u. letztere Spaltung ist ein Beweis gegen die auch diskutable Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{S}_2$ eines Disulfids für den Ausgangskörper:



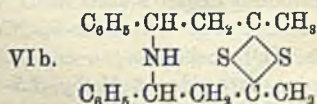
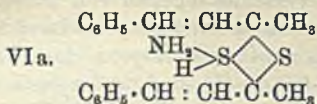
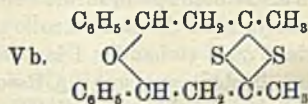
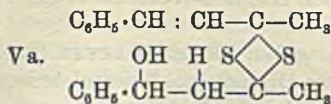
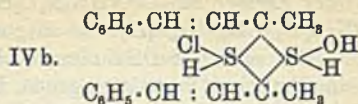
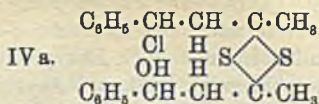
Als Konstitutionsformel für Duplobenzalthioacetone ziehen die Vff. die beiden Formeln I. u. II. in Betracht, von welchen sie I. für die wahrscheinlichere halten.



— Duplobenzalthioacetone zeigt merkwürdige Additionsrkk.; es bildet mit verd. HCl neben Duplobenzalthiooxyacetone ein *Duplobenzalthioacetonehydrathydrochlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IVa oder b), bei Ausschluß von Feuchtigkeit ein Duplobenzalthioacetonehydrochlorid, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2 \cdot \text{HCl}$, desgleichen eine Verb. mit $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$, mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ u. (mittels verd. HNO_3 , welche hierbei anscheinend durch einen Teil des Thioketons reduziert wird) eine solche mit N_2O_5 . Alle diese Additionsprodd. schmelzen unter starker Zers., sind unl. in den üblichen Lösungsmitteln und beständig gegen k. W., spalten aber bei längerem Kochen mit W. oder verd. A. einen Teil ihrer S. und einen Teil des S ab; durch kochende verd. Alkalien oder Alkalicarbonate werden sie glatt gespalten unter B. eines *Duplobenzalthioacetonehydrats*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Va oder b). Dieses geht durch dauerndes Kochen mit alkoh. Essigsäure in H_2S und Benzalacetone über; in alkoh. Lsg. mit verd. SS. verwandelt es sich in die Säureadditionsprodd. zurück, läßt sich aber nach SCHOTTENBAUMANN nicht benzoylieren. — Aus den Säureadditionsprodd. entsteht durch kochendes NH_3 ein *Ammoniakadditionsprod. des Duplobenzalthioacetons*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2 \cdot \text{NH}_3$ (VIa oder b), das sich nicht benzoylieren läßt u. durch SS. in die Säureadditionsprodd. zurückverwandelt wird. Aus dem Hydrat und NH_3 -Gas in alkoh. Lsg. entsteht ein Ammoniakadditionsprod., das 6° höher (148°) schmilzt, als das eben erwähnte, möglicherweise aber mit ihm identisch ist. Als (noch nicht sichergestellte) Formeln für diese Körper nehmen die Vff. die nachstehenden an; die Formel VIa wäre aber bis jetzt noch ohne Analogie.

Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *Duplobenzal-*

thioacetone (I. oder II.); man leitet in die Lsg. von Benzalacetone in k. A. erst



trockenes NH_3 -Gas, dann unter Eiskühlung H_2S ein, reinigt die Krystalle durch Waschen mit W. von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und kristallisiert aus A. Enthält Krystallalkohol, verwittet an der Luft und verliert den A. beim Trocknen vollständig; F. alkoholfrei $132,5^\circ$; ll. in h. A., Ä., Bzl. u. Chlf.; addiert Br zu einem leicht zersetzlichen Additionsprod. — *Duplobenzalthiooxyacetone*, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{OS} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (III.); Krystalle (aus A.), F. $186,5^\circ$; erleidet beim Erhitzen auf 115° keinen Gewichtsverlust; l. in Ä. — *Duplobenzalthioacetonehydrathydrochlorid* (IV a oder b); Krystalle (aus 50%ig. A.); zers. sich beim Umkrystallisieren teilweise; F. 229° ; unl. in Ä. — *Wasserfreies Duplobenzalthioacetonehydrathydrochlorid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{S}_2 \cdot \text{HCl}$; entsteht beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in die absolut äth. Lsg. des Duplobenzalthioacetons; F. 208° ; nimmt sehr leicht H_2O auf unter B. des Hydrathydrochlorids. — *Duplobenzalthioacetonehydrathydrobromid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{S}_2 \cdot \text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$; dargestellt mittels 10%ig. HBr, F. 230° . — *Duplobenzalthioacetonehydratsulfat*, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; mit verd. H_2SO_4 , F. 177° . — *Duplobenzalthioacetone nitrit*, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{S}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$; F. 197° ; unl. in Ä. — *Duplobenzalthioacetonehydrat* (V a oder b); glänzende Nadeln (aus A.), F. 152° , l. in A. — *Ammoniakadditionsprod. des Duplobenzalthioacetons*. Nadeln oder Spieße (aus A.), F. 142° . — *Benzalacetonephenylhydrazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$; F. 156° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2982—93. 6/7. [6/6.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. Abteil. der philosoph. Fak.)

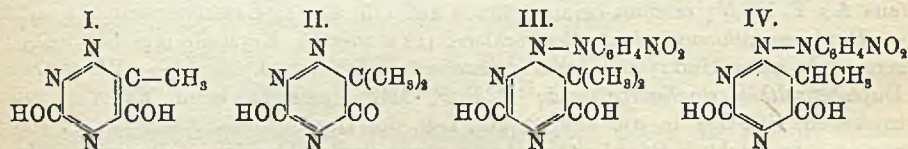
BLOCH.

J. B. Bailey u. Louis Knox, I. *Diazoaminoverbindungen aus Semicarbazinosäuren*. II. *Chemisches Verhalten der Derivate der Carbonaminoazo-i-buttersäure*. BAILEY u. dessen Mitarbeiter haben früher gezeigt, daß *Semicarbazinofettsäuren* in ihrem chemischen Verhalten den sekundären Aminen weitgehend gleichen. Das α -Wasserstoffatom wird leicht durch Acylradikale ersetzt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1520; C. 1900. II. 105) und die α -Iminogruppe kondensiert sich mit Senfölen (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1006; C. 1904. II. 1026). In der vorliegenden Abhandlung wird das Verhalten dieser SS. gegen die Säuresalze von Diazoniumverb., im besonderen gegen m-Nitrophenyldiazoniumchlorid beschrieben. Diazoniumsalze gehen bei Gegenwart von Semicarbazin in aromatische Diazoaminokörper über, in denen sich das Semicarbazinradikal nicht befindet. Zuweilen entstehen auch solche Prodd., wenn Semicarbazinosäurederivate mit Diazoniumsalzen reagieren. Meist ist es aber möglich, aus Semicarbazinosäuren und deren Derivaten Verb. zu erhalten, bei denen das Diazoniumradikal direkt mit dem α -N-Atom der Semicarbazinverb. gekuppelt ist. Bei den Hydrazofettsäuren, im besonderen bei Derivaten der Hydrazo-i-buttersäure, gelang es nicht, den in der Semicarbazinreihe erhaltenen Diazoaminoverbb. entsprechende Prodd. zu fassen.

Die Konstitution dieser Substanzen entspricht, wenn man als Beispiel das

Prod. der Einw. von Phenyl diazoniumchlorid auf Semicarbazinopropionsäureester wählt, der Formel $\text{NH}_2\text{CONHN}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Die Formel $\text{NH}_2\text{CONH}\cdot\text{NHC}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ist ausgeschlossen, weil auch Semicarbazino-i-buttersäurederivate sich mit Diazoniumverbb. kuppeln lassen, und auch Phenylsemicarbazin ein ähnliches Verhalten gegen Diazoniumverbb. zeigt, während Acylderivate der Semicarbazinopropionsäure, bei denen der H des α -N-Atoms ersetzt ist, mit Diazoniumsalzen nicht reagieren.

Die in Frage stehenden Diazoaminoverbb. geben die von BAeyer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 148) angegebene Resorcinrk. der Diazoaminokörper nicht. Auch in ihrem Verhalten gegen alkoh. KOH weisen sie Verschiedenheiten von anderen Diazoaminoverbb. auf. Wird α -m-Nitrophenylendiazocarbazinopropionsäureäthylester mit alkoh. KOH behandelt, so entsteht einerseits ein Oxydationsprod. der Semicarbazinopropionsäure, das 6-Methyl-3,5-dioxy-1,2,4-triazin (I.) und andererseits Nitrobenzol, ein Reduktionsprod. des ursprünglichen Diazoniumsalzes. Die Erwartung, daß α -Ureido- α -m-nitrophenylendiazoamino-i-buttersäureäthylester analog mit KOH 5,6-Dihydro-6-dimethyl-3-oxy-5-keto-1,2,4-triazin (II.) geben würde, bestätigte sich nicht. Das Diazoradikal wird in diesem Falle nicht abgespalten, und es entsteht 1,6-Dihydro-6-dimethyl-3,5-dioxy-1-m-nitrophenylendiazo-1,2,4-triazin (III.). 5,6-Dihydro-6-dimethyl-3-oxy-5-keto-1,2,4-triazin (II.) konnte weder auf diesem, noch auf



anderem Wege erhalten werden. — Carbonaminoazo-i-buttersäureäthylester, der zu diesem Zwecke dargestellt wurde, ist wie andere Azoverbb. der aliphatischen Reihe (vgl. THIELE u. HEUSER, LIEBIGS Ann. 290. 8) sehr unbeständig und zers. sich bei den Verss. zur Darst. cyclischer Verbb. durch Kondensation mit NaOC_2H_5 . Auch Verss. zur Darst. dieses Triazins durch Oxydation von 1,2-Dihydro-6-dimethyl-3,5-dioxy-1,2,4-triazin mit Bromwasser verliefen negativ.

Experimenteller Teil. I. Diazoaminoverbb. aus Semicarbazinopropionsäuren. Acetaldehydsemicarbazon (vgl. THIELE u. BAILEY, LIEBIGS Ann. 303. 79; C. 98. II. 1261). B. 130 g Hydrazinsulfat u. 55 g Na_2CO_3 rührt man mit 150 ccm W. zu einem dünnen Brei an u. setzt eine Lsg. aus 85 g Kaliumcyanat in 60 ccm W. hinzu. Nach 12-stünd. Stehen wird mit Essigsäure angesäuert, filtriert u. das mit Eisw. gekühlte Filtrat allmählich, unter beständigem Rühren, mit 55 ccm frisch bereitetem Acetaldehyd versetzt. Ausbeute 55% der Theorie an fast reinem Semicarbazon. — Bei der Darst. von Semicarbazinopropionsäureester (vgl. THIELE und BAILEY, l. c., u. BAILEY u. WESSON, Amer. Chem. Journ. 28. 396; C. 1903. I. 90) ist es unnötig, das Nitril zu reinigen. Für die Darst. des Äthyl- und Propylesters löst man das Nitril in der 4-fachen Menge des Alkohols, sättigt, ohne zu kühlen, mit HCl-Gas, neutralisiert nach 12-stünd. Stehen mit Natriumcarbonat, destilliert den Alkohol im Vakuum ab, löst den Rückstand in W. und extrahiert den Ester mit Chlf. Der Methyl ester kann auf die Weise nicht dargestellt werden. — α -Ureido- α -phenyl diazoaminopropionsäureäthylester, $\text{NH}_2\text{CONHN}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. B. Eine auf 0° abgekühlte Lsg. von 17,5 g Semicarbazinopropionsäureester in 1500 ccm W. versetzt man mit einer in üblicher Weise bereiteten Diazolsg. aus 9,3 g Anilin, 3,6 g HCl, 6,9 g Natriumnitrit u. 1250 ccm W. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird die Diazoaminoverb. abfiltriert. Ausbeute 9 g. Farblose Krystallmasse (aus A. + W., F. 125° unter Explosion, l. in A., Essigester, Chlf.; swl. in Ä.; unl. in Bzl., PAe. Wird am Licht schnell gelb. — α -Ureido- α -m-nitrophenylendiazoamino-

propionsäureäthylester, $\text{NH}_2\text{CONHN}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. B. Analog wie bei der entsprechenden α -Phenyldiazoaminoverb. Gelblichweiße Krystallmasse (aus Essigester), zers. sich bei 146° unter Explosion. L. in A., Essigester, ll. in k. Chlf., unl. in Ä., PAe., W. Wird durch SS., Alkalien, sd. W. leicht zers. Wird eine konz., alkoh. Lsg. der Diazoaminoverb. mit der äquimolekularen Menge alkoh. KOH auf dem Wasserbade erwärmt, so wird die hellgelbe Lsg. tiefrot und unter Entw. von N_2 scheidet sich als K-Salz ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{K}$, gelbe Schuppen) 6-Methyl-3,5-dioxy-1,2,4-triazin (I.) aus. Das freie Triazin (vgl. THIELE u. BAILEY, l. c.) schmilzt bei 217°. Dasselbe K-Salz entsteht bei Einw. von KOC_2H_5 auf eine konz., alkoh. Lsg. von 1,6-Dihydro-6-methyl-3,5-dioxy-1,2,4-triazin. Na-Salz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{Na}$. — Analog wie den Äthylester erhält man α -Ureido- α -m-phenyldiazoaminopropionsäurepropylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_6$, zers. sich unter Explosion bei 149°. — α -Ureido- α -m-nitrophenylen-diazoaminopropionitril, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_7$. B. aus Semicarbazinopropionitril, analog wie bei den entsprechenden Estern. Gelblicher Nd., der sich nicht umkrystallisieren läßt. Explodiert bei 133°. — α -Ureido- α -m-nitrophenyldiazoaminopropionsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_6$, wurde aus Semicarbazinopropionsäure analog wie die Ester dargestellt. Explodiert bei 128°. Verhält sich gegen alkoh. KOH ganz anders als die entsprechenden Ester. Es entsteht ein zinnoberrotes K-Salz, das frisch bei 165° explodiert. Nach 24-stünd. Stehen wird es weiß und explodiert dann bei 184°. Das weiße Salz besitzt die Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_6\text{K}$ und gibt mit HCl eine S., die sich wie die Diazoaminopropionsäure verhält, aber nicht vollkommen entsprechende Analysenzahlen gibt.

Dihydromethyldioxytriazin kuppelt sich mit Diazoverbb. in ähnlicher Weise wie die Semicarbazinoderivate. Mit m-Phenyldiazoniumchlorid entsteht in fast quantitativer Ausbeute 1-m-Nitrophenyldiazo-1,6-dihydro-6-methyl-3,5-dioxy-1,2,4-triazin, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_6$ (IV.). Cremeweißer Nd., der bei 121° explodiert. Ll. in A., Essigester; wl. in Bzl., Ä., W. Bei der Einw. von alkoh. KOH wird die Diazo-gruppe abgespalten und das K-Salz des ursprünglichen Triazins gebildet.

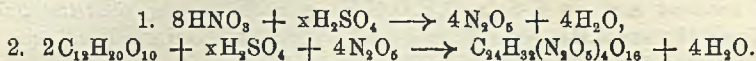
α -Ureido- α -m-phenyldiazoamino-i-buttersäureäthylester, $\text{NH}_2\text{CONHN}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, entsteht wie der Propionsäureester. Cremeweiße Substanz (aus Bzl.), explodiert bei 133°, ll. in A., Essigester. Geht bei der Einw. von alkoh. KOH in 1,6-Dihydro-6-dimethyl-3,5-dioxy-1-m-nitrophenyldiazo-1,2,4-triazin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_6$ (III.), über. Wurde auch durch Einw. von m-Nitrophenyldiazoniumchlorid auf 1,6-Dihydro-6-dimethyl-3,5-dioxy-1,2,4-triazin dargestellt. Silberigglänzende, schwach citronengelbe Schuppen (aus verd. A.), die bei 130° explodieren. K-Salz, hellzinnoberrot (aus A.), explodiert bei 166°. — α -Ureido- α -m-nitrophenylen-diazoaminobenzol, $\text{NH}_2\text{CONHN}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5$, entsteht in der üblichen Weise aus Phenylsemicarbazin und m-Phenyldiazoniumchlorid. Dunkelcitronengelbe Substanz, die bei 104° heftig explodiert. — Semicarbazin selbst wirkt auf m-Nitrophenyldiazoniumchlorid reduzierend ein, ohne daß ein Diazoaminokörper gebildet wird. Das gebildete Nitranilin kuppelt sich mit unveränderter Diazoverb. unter B. von m-Dinitrodiazoaminobenzol.

Carbonaminoazo-i-buttersäureäthylester, $\text{NH}_2\text{CON}:\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. B. durch Oxydation von Carbonaminohydrazo-i-buttersäureester mit wenig überschüssigem Bromwasser. Goldgelbe, glänzende Krystalle (aus W. oder Bzl.), F. 83° ohne Zers., die beim Erhitzen auf 120° unter Gasentw. erfolgt; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer PAe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 881–92. Juni. Chem. Lab. of the Univ. of Texas.)

ALEXANDER.

Ed. Justin-Mueller, *Theoretische Betrachtungen über die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Cellulose erhaltenen Produkte*. Gegen die Auffassung der Nitrocellulosen als Salpetersäureester sprechen zwei Punkte: Erstens die Ungewiß-

heit, ob die Cellulose wirklich Alkoholearakter hat, und zweitens die kolloidale Natur der Cellulose und die Tatsache, daß sie je nach den Reaktionsbedingungen verschiedene Mengen Salpetersäure zu binden vermag. Letzteres spricht eher zu Gunsten der Annahme von *Absorptionsverb.* (ZACHARIAS, Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie 2. 233; C. 1903. II. 267). Vf. stellt sich vor, daß die Einw. von HNO_3 auf Cellulose in 2 Phasen verläuft:



Die H_2SO_4 wirkt also zunächst dehydratisierend auf die HNO_3 , das gebildete N_2O_5 tritt an Stelle von H_2O im Cellulosemolekül zu einer Absorptionsverb. Vf. schlägt vor, den absorbierten Bestandteil in solchen Fällen durch den Endbuchstaben *a* zu kennzeichnen; also z. B. *Nitracellulose*. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 263—65. 30/6.)

MEISENHEIMER.

L. A. Levy, *Einige neue Platincyane*. (Forts. von Journ. Chem. Soc. London 89. 125; C. 1906. I. 1004) *Guanidinplatincyanid*, $(\text{CH}_5\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, entsteht bei der Umsetzung von Guanidincarbonat mit der berechneten Menge $\text{BaPt}(\text{CN})_4$; beim Eindunsten des Filtrates erhält man weiße Nadeln, sl. in W. — *Nitronplatincyanid*, $(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, braungelber Nd. aus essigsaurer Lsg. von Nitron (Diphenylend-anilodihydrotiazol) durch $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, graue Blättchen aus A., unl. in W. — *Uranylplatincyanid* erhält man durch Umsetzung der berechneten Mengen Uranyl-sulfat u. $\text{BaPt}(\text{CN})_4$. Beim Eindunsten des Filtrates bei gewöhnlicher Temperatur gewinnt man grünschimmernde, rote Krystalle, beim Eindampfen auf dem Wasserbade gelbe Krystalle, welche beim Abkühlen in die andere Form übergehen; die rotgrüne Form verwandelt sich bei 39° in die gelbe; im trockenen CO_2 -Strom entsteht eine grauschwarze Modifikation, welche beim Erwärmen gelb wird. Der Farbenwechsel hängt wahrscheinlich mit der B. verschiedener Hydrate zusammen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 159—60. 13/6. [11/3.]* CLARE College.)

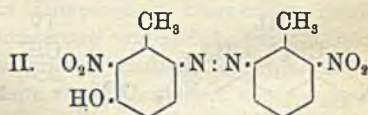
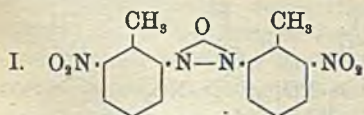
FRANZ.

N. Zelinsky, *Über Cyclononanon und Cyclononan*. Um für das Studium des Nonamethylens u. seiner Derivate genügendes Material zur Verfügung zu haben, hat Vf. von neuem (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 847) größere Mengen *Sebacinsäure* mit überschüssigem, frisch gelöschtem Kalk der trockenen Dest. unterworfen. Das Destillat wurde mit KOH behandelt und mit Wasserdampf destilliert. Was von diesem Prod. bei 14 mm von 87 — 110° überging, fällte man mit Semicarbazid. Das aus dem Semicarbazon mit wss. Oxalsäure regenerierte *Cyclononanon*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$, besitzt angenehmen Geruch, der teilweise an Suberon erinnert; Kp_{17-18} 95 — 97° ; D_{20}^{25} 0,8665; n_D^{25} 1,4412; Mol.-Refr. 42,68. Der Körper reagiert langsam mit KMnO_4 . — *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ON}_3$. Krystalle aus Methylalkohol; F. ca. 105° . — Durch Reduktion mit Na in wss.-äth. Lsg. liefert das Cyclononanon den zugehörigen *Alkohol* vom Kp_{15-16} 97 — 105° , der beim Erhitzen mit HJ in das *Jodid* übergeht. Behandelt man die Lsg. desselben in Eg. + HJ unter Kühlung mit Zinkstaub, so ergibt sich das *Cyclononan*, C_9H_{18} , Kp 170 — 172° ; D_{20}^{16} 0,7733; n_D^{16} 1,4328; Mol.-Refr. 42,36. Der KW-stoff reagiert fast gar nicht mit KMnO_4 ; Br wirkt substituierend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3277—79. 20/7. [11/7.] Moskau. Lab. f. Org. u. Anal. Chem.)

STELZNER.

K. Brand u. H. Zöller, *Die partielle Reduktion des 2,6- und des 2,4-Dinitrotoluols auf elektrochemischen Wege*. (2. Mitteilung über die partielle Reduktion aromatischer Dinitro- und Polynitroverbindungen auf elektrochemischen Wege.) Anschließend an die elektrochemischen Reduktionsverss. des m-Dinitrobenzols (BRAND,

Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4006; C. 1906. I. 230) haben die Vff. das 2,6- u. 2,4-Dinitrotoluol auf analoge Weise reduziert. — Reduktion in alkal. Lsg. Bei der elektrochemischen Reduktion von 2,6-Dinitrotoluol in sd. A. in Ggw. von wss. Na-Acetat und Essigester (Anodenfl. Sodalslg.) wird quantitativ das 2,2'-Dinitro-6,6'-azoxytoluol (I.) erhalten; gelbe Nadeln aus Bzl., F. 187°. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade geht die Azoxyverb. in das 2,2'-Dinitro-3-oxy-6,6'-azotoluol (II.) über; gelbe Nadeln aus h. A. oder Bzl. + PAe., F. 222°.

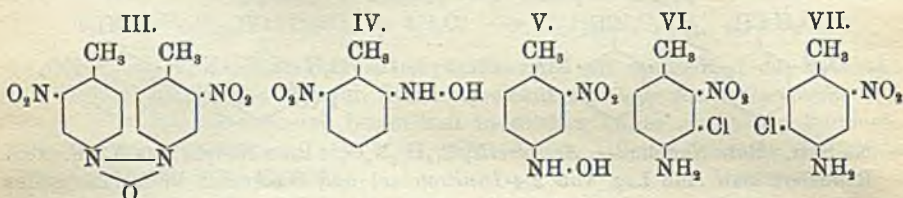


— Na-Salz. Rote Nadeln. — Acetylverb., $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$. Rote Nadeln aus A., F. 161°. — Reduziert man eine Lsg. von 2,4-Dinitrotoluol und Na-Acetat in A., Essigester und W., so erhält man das 2,2'-Dinitro-4,4'-azotoluol (III.), das auch aus 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol und 2-Nitro-4-nitrosotoluol in Ggw. von NaOH entsteht; hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 164°; gibt mit konz. H_2SO_4 Oxyazoverbb., die noch näher untersucht werden sollen. — Da das 2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluol in Essigester II. ist, so scheidet es sich während des Vers. nicht aus und fällt teilweise der Weiterreduktion anheim. Arbeitet man ohne Essigesterzusatz, mit Ammoniumacetat, bezw. Ammoniumcarbonat (letzteres als Anodenfl.) an Stelle von Na-Acetat, bezw. Soda, so enthält die Kathodenfl. reichliche Menge Nitrotolylhydroxylamin u. Nitrotoluidin neben obigem Azoxykörper.

Reduktion in stark saurer Lsg. (Anodenfl. 20% H_2SO_4) Bei der elektrochemischen Reduktion einer Lsg. von 2,6-Dinitrotoluol u. CuCl_2 in A. u. konz. HCl wird 2-Nitro-6-aminotoluol erhalten. — Das 2,4-Dinitrotoluol gibt unter gleichen Bedingungen das 2-Nitro-4-aminotoluol.

Reduktion in fast neutraler (schwach essigsaurer) Lsg. Die Verss. wurden im wesentlichen nach dem von BRAND angegebenen Verf. ausgeführt. Durch Reduktion einer Lsg. von 2,6-Dinitrotoluol und Na-Acetat in Eg., A. und W. bei 40–50° erhält man das 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol (IV.), gelbe Krystalle aus Bzl., F. 115°; II. in A. und Ä., wl. in W., PAe. und k. Bzl.; reduziert FEHLINGSche Lsg. und Silbernitrat unter B. von Nitronitrosotoluol; gibt mit NaOH als Hauptprodukt 2,2'-Dinitro-6,6'-azoxytoluol; bei längerem Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt entsteht Dinitroazotoluol. — Fügt man eine h. Lsg. von Nitrotolylhydroxylamin in h. A. zu einer eiskalten wss. Lsg. von FeCl_3 und Na-Acetat, so erhält man das 2-Nitro-6-nitrosotoluol, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2$; Nadelchen aus h. Bzl., F. 117°. — Auch Jod führt die Hydroxylaminoverb. in Ggw. von Na-Acetat glatt in die Nitroverb. über. — Mit 60%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade erwärmt, geht das Hydroxylaminderivat in das 2-Nitro-3-oxy-6-aminotoluol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)^2(\text{OH})(\text{NH}_2)^2$, über; rotbraune Nadeln aus A., F. 201° (COHEN, MARSHALL, Journ. Chem. Soc. London 85. 527; C. 1904. I. 1490; F. 190°). — Diacetylverb., $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_2$. Nadeln, F. 127–128°. — Beim Behandeln der Hydroxylaminoverb. mit konz. HCl auf dem Wasserbade entsteht neben Dinitroazoxytoluol das 2-Nitro-3-chlor-6-aminotoluol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}^2(\text{NO}_2)^2(\text{NH}_2)^2\cdot\text{CH}_3$; gelbe Nadeln aus Lg., F. 96°. — Acetylverb. Nadeln aus h. W., F. 158–160°. — Durch Diazotieren des Nitrochloraminotoluols in konz. H_2SO_4 und Verkochen der Diazolsg. mit A. erhält man das 2-Nitro-3-chlortoluol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}^2(\text{NO}_2)^2\cdot\text{CH}_3$; Krystallmasse, die bei Handwärme schm. — Bei der Oxydation des Nitrochlortoluols mittels KMO_4 in Ggw. von MgSO_4 (in W.) entsteht die von HÜBNER u. ULRICH beschriebene 2-Nitro-3-chlorbenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}^2(\text{NO}_2)^2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. 2,4-Dinitrotoluol liefert bei der Reduktion in fast neutraler Lösung das 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol (V.), gelbe Krystalle aus Bzl., F. 99°. — Beim Be-

handeln mit NaSH geht die Hydroxylaminoverb. in das *2-Nitro-4-aminotoluol* (F. 78°) über. — Durch Oxydation mittels Jod oder FeCl_3 in Ggw. von Na-Acetat entsteht aus dem Hydroxylaminderivat das *2-Nitro-4-nitrosotoluol*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$; Nadeln aus verd. A., F. 87°. — Erwärmt man das Nitrohydroxylaminotoluol mit konz. HCl auf dem Wasserbade, so erhält man als Hauptprod. das *2-Nitro-3-chlor-4-aminotoluol* (VI.) neben Dinitroazoxytoluol und dem von CLAUS und DAVIDSEN (LIEBIGS Ann. 265. 344) beschriebenen *2-Nitro-5-chlor-4-aminotoluol* (VII.). — *2-Nitro-3-chlor-*



4-aminotoluol. Hellgelbe Nadeln aus PAe., F. 63°. — *Acetylverb.* Nadeln aus h. W., F. 123—124°; gibt beim Entamidieren das *2-Nitro-3-chlortoluol*. In analoger Weise liefert das *2-Nitro-5-chlor-4-aminotoluol* das *2-Nitro-5-chlortoluol* (Krystalle aus Ä., die bei Handwärme schm.), das bei der Oxydation in die *2-Nitro-5-chlorbenzoesäure* übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3324—34. 20/7. [8/7.] Gießen. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Annie Homer, *Die Spaltung von Salzen asymmetrischer Stickstoffverbindungen und schwacher organischer Säuren*. Die optisch-aktiven quaternären Ammoniumverb. müßten besonders für die Spaltung schwacher Racemensäuren geeignet sein, da sie auf Grund ihrer starken basischen Eigenschaften viel beständigere Salze bilden, als die gewöhnlich verwendeten Alkaloide. In dieser Richtung wurden Verss. mit *Methylphenylbenzylisopropylammoniumjodid* (THOMAS, JONES, Journ. Chem. Soc. London 89. 280; C. 1906. I. 1542) unternommen, das zunächst nach dem Freimachen des Hydroxyds mit d-Weinsäure gespalten wurde. Man gibt zur Lsg. der freien Base 1 Mol. d-Weinsäure, dampft auf dem Wasserbade ein und läßt den Rückstand im Exsiccator über H_2SO_4 krystallisieren. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von A. und PAe. gewinnt man das durch wenig Tartrat verunreinigte saure Tartrat, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_7)\text{N} \cdot \text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$; $[\alpha]_D = +105^\circ$ (0,1014 g in 13,9 ccm W.); $[\text{M}]_D = 427,6^\circ$; $[\text{M}]_D$ für das basische Ion berechnet 403,1°, während der richtige Wert 398° ist. Nach der Umwandlung des sauren Tartrates in das Jodid durch Füllen der wss. Lsg. mit KJ kann an $[\alpha]_D$ des Jodids festgestellt werden, daß die Spaltung nicht vollständig war.

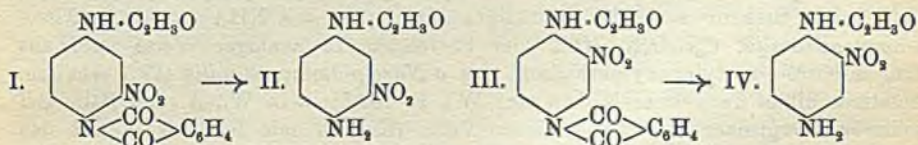
Das aktive *Phenylmethylbenzylisopropyljodid* von THOMAS und JONES wird mit Ag_2O in das Hydroxyd übergeführt; zur Lsg. des letzteren wird die berechnete Menge *Mandelsäure* gegeben. Da beim Eindampfen der Lsg. des Salzes vollständige Racemisierung eintritt, läßt man sie im Vakuum eindunsten und krystallisiert das Salz mehrfach aus Aceton um. Auch hier war während der langen Dauer des Krystallisierens Racemisierung eingetreten. Bei dem analog bereiteten *Valerat* war keine Racemisierung erfolgt, es konnte aber auch nicht festgestellt werden, ob die Spaltung geglückt war. Die Hauptschwierigkeit, welche bei solchen Unterss. zu überwinden sein wird, dürfte wohl in der Herst. so konz. Lsgg. des aktiven Ammoniumhydroxyds liegen, daß das Eindunsten nicht zu lange dauert, da beim Eindampfen stets Racemisierung eintritt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 196—98. 13/6. [11/3.*] Cambridge. Newnham College.) FRANZ.

J. B. Hill, *Eine Reihe von substituierten Bromanilinen*. In Fortsetzung der

Unterss. von THOMAS und JONES (Journ. Chem. Soc. London 89. 280; C. 1906. I. 1542) über den Einfluß der Konstitution auf das Rotationsvermögen optisch-aktiver Stickstoffverb. werden den früher beschriebenen Phenylverb. entsprechende Monobromphenylverb. dargestellt, indem *tertiäre Aniline* nach FRIES (LIEBIGS Ann. 346. 128; C. 1906. I. 1876) mit 1 Mol. Brom in Eg. bromiert werden. Aus diesen *Bromanilinen* werden dann durch Anlagerung von Allyljodid oder Benzyljodid die *a. N-Verb.* gewonnen. Die Stellung des eintretenden Br konnte nur bei dem Methyläthylbromanilin durch Überführung in Dimethyl-*p*-bromanilin bewiesen werden, da bei den übrigen Verb., nach Anlagerung von CH_3J , aus den quaternären Hydroxyden wider Erwarten nicht das größere Radikal abgespalten wird, sondern stets das ursprüngliche *tertiäre Bromanilin* zurückgewonnen wird. — *Methyläthylbromanilin*, Kp_{18} . 149—152°; *Jodmethylat*, Krystalle aus A., F. 189°, wl. in A.; *Pikrat*, Krystalle aus A. und W., F. 138°; verbindet sich mit Allyljodid u. Benzyljodid zu krystallinischen Salzen, die *Verb. mit Allyljodid* schm. bei 134°. — *Methylisopropylbromanilin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NBr}$, Krystalle, F. 34°; *HBr-Salz*, Krystalle aus A. oder W., F. 69°; *Jodmethylat*, Krystalle aus A., F. 167°, zl. in A.; *Pikrat*, Krystalle aus A., F. 138°; *Verb. mit Allyljodid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NBrJ}$, Krystalle, F. 150°; gibt mit Benzyljodid ein krystallisiertes Additionsprod. — *Methyl-*n*-propylbromanilin*, Kp_6 . 149—152°; *Jodmethylat*, Krystalle aus A., F. 167°, ll. in A.; *Pikrat*, Krystalle aus A., F. 126°. — *Methylisobutylbromanilin*, Kp_9 . 169—173°; *Jodmethylat*, Krystalle aus A., F. 167 bis 168°; *Pikrat*, Krystalle aus A., F. 136—137°, wl. in A. — *Methylisoamylbromanilin*, Kp_6 . 165—170°; *Jodmethylat*, Krystalle aus A., F. 176°; *Pikrat*, Krystalle aus A., F. 89°. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 166—70. 13/6. [11/3.*] St. Johns College.)

FRANZ.

Arnold Chazel, *Studien über Monosubstitutionsprodukte des diacylierten p-Phenylendiamins mit verschiedenen Säureresten*. Während G. KOLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 410; C. 1903. I. 630) in seiner Arbeit über Substitutionsprodd. diacylierter Diamine der Benzolreihe mit verschiedenen Säureresten über die orientierende Wrkg. zweier durch Säurereste der Fettreihe substituierten Aminogruppen auf ein elektro-negatives Radikal berichtet, hat Vf. dieses Verhalten studiert, wenn nur ein die Aminogruppe substituierender Säurerest der Fettreihe, der andere der Benzolreihe angehört. Zu diesem Zwecke wurde das *p*-Acetylamino phenylphthalimid einerseits in konz. H_2SO_4 durch Eintragen von Salpeter (in H_2SO_4 gel.) nitriert und andererseits durch Eintragen der Substanz in rauchende HNO_3 die Nitrierung durchgeführt. Es resultierten zwei isomere Mononitroderivate (I. und III.), die



bei der partiellen Verseifung mittels NH_3 das von BÜLOW und MANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 977; C. 97. I. 1166) beschriebene *m*-Nitro-*p*-aminoacetanilid (II), bzw. das bisher noch unbekannte *o*-Nitro-*p*-aminoacetanilid lieferten. Aus diesen Verss. ergibt sich folgendes: Das *p*-Acetylamino phenylphthalimid liefert bei den Nitrierungsverss. die analogen Derivate, wie die von KOLLER studierte *p*-Acetylamino phenyloxaminsäure. Es übt somit auch hier die Essigsäure die größere orientierende Wrkg. aus. Das Verhalten des *p*-Acetylamino phenylphthalimids kann daher nicht zur Bekräftigung der von KOLLER aufgestellten Voraussetzung dienen, daß diejenige Säure, die das kleinere Mol.-Gew. besitzt, aber an C reicher ist, die

größere orientierende Kraft ausübt, da in vorliegender Arbeit die Phthalsäure die an C reichere S. ist. Die Annahme Vfs., daß der Grund dieser Abweichung möglicherweise darin zu suchen ist, daß im vorliegenden Falle die Phthalsäure der Benzolreihe angehört, bedarf weiterer Verss. der Bestätigung.

Ferner zeigt es sich, daß beide Nitroderivate durch die partielle Verseifung den aromatischen Acylrest abspalten, während KOLLER beobachtet hat, daß immer der in o-Stellung zur Nitrogruppe sich befindliche Säurerest verseift wurde.

Die neben p-Acetylaminophenylphthalimid entstandene p-Acetylaminophenylphthalaminsäure verhält sich bei der Nitrierung in konz. H_2SO_4 , sowie auch bei der nachfolgenden Verseifung des Mononitroderivats ganz analog dem p-Acetylaminophenylphthalimid. Beim Behandeln mit rauchender HNO_3 hingegen resultierte ein Dinitroprod., dessen genaue Konstitution noch nicht ermittelt worden ist.

Experimenteller Teil. Für die Darst. des p-Acetylaminophenylphthalimids empfiehlt Vf. das von MICHAEL u. PALMER (Amer. Chem. Journ. 9. 202; C. 87. 1291) angegebene Verf. zur Darst. von Phthalimid. 50 g p-Aminoacetanilid werden in ca. 900 ccm W. gel., hierauf 50 g Phthalsäureanhydrid auf einmal zugegeben und das Ganze unter Rühren so lange gekocht, bis sich keine Diazork. mehr zeigt (18–24 Stdn.). Das erhaltene Kondensationsprod. enthält neben p-Acetylaminophenylphthalaminsäure, die beim Behandeln mit A. ungel. zurückbleibt oder mittels verd. Sodalslg. sich entfernen läßt, das p-Acetylaminophenylphthalimid, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4[\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}](1)[\text{N} \cdot \text{C}_2\text{O}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4](4)$; weiße, seidenglänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 270°. Ll. in A., l. in Bzl., unl. in W. und Ä.

Nitriert man eine Lsg. von 10 g p-Acetylaminophenylphthalimid in 100 ccm konz. H_2SO_4 bei -5 bis -10° durch langsames Zutropfenlassen einer Lsg. von 3,6 g KNO_3 in konz. H_2SO_4 , läßt das Reaktionsprod. ca. 1 Stde. in der Kälte stehen, gießt auf Eiswasser, filtriert den Nd. ab und wäscht mit W. säurefrei aus, so erhält man das o-Nitro-p-acetylaminophenylphthalimid, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$ (I), in hellgelben Nadelchen (aus A.) vom F. 246°. Unl. in W. und Bzl., l. in A. (auch in verd. A.), Ä. und Pyridin; wird von Alkalien und Alkalicarbonaten in der Kälte nicht gel. — Trägt man dagegen 10 g obigen Phthalimids bei derselben Temperatur portionsweise in 40 ccm rauchende HNO_3 (D. 1,5) ein, so entsteht m-Nitro-p-acetylaminophenylphthalimid (III). Seidenglänzende, gelbe Nadeln (aus A.), F. 243,5 bis 249°; unl. in W., Ä. und Bzl., l. in A. und Pyridin. Es ist in der Kälte unl. in Sodalslg., NH_3 und sonstigen alkalischen Lösungsmitteln, beim Erwärmen bildet sich wie bei der o-Nitro-p-Verb. das betreffende Alkalisalz der Nitroacetylaminophenylphthalaminsäure.

Durch partielle Verseifung des o-Nitro-p-acetylaminophenylphthalimids (vorteilhaft durch Stehenlassen oder oftmaliges Abdampfen mit NH_3) entsteht m-Nitro-p-aminoacetanilid, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ (II), vom F. 188,5°. In analoger Weise wird aus dem m-Nitro-p-acetylphenylphthalimid das o-Nitro-p-aminoacetanilid (IV.) erhalten. Letzteres bildet dunkelrote Nadeln (aus W.), F. 162,5°; l. in W., A. und Bzl. Bei weiterer energischer Verseifung dieser Verb. (Kochen mit KOH) resultiert das Nitro-p-phenylendiamin (fast schwarze Nadeln, F. 137°).

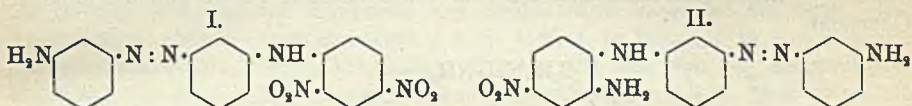
Die als Nebenprod. bei Darst. des p-Acetylaminophenylphthalimids (s. o.) entstehende p-Acetylaminophenylphthalaminsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4[\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}](1)[\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}](4)$ — durch öfteres Lösen in Soda und nachheriges Füllen mit HCl rein erhalten —, ist eine weiße, krystallinische Substanz vom F. oberhalb 270°; unl. in W., A., Ä., Bzl. und Pyridin, l. in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_4\text{Ba}$, rötlichweiße Nadelchen (aus W.). Bei der Nitrierung dieser Verb. in H_2SO_4 -Lsg. bei -5° mittels KNO_3 bildet sich o-Nitro-p-acetylaminophenylphthalaminsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_5 = \text{C}_6\text{H}_5[\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}](1)[\text{NO}_2](3)[\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}](4)$; orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 177°. Ll. in W., A. und Bzl., swl. in Ä., ll. in

Alkalien unter B. des entsprechenden Alkalisalzes. Bei der partiellen Verseifung mit NH_3 entsteht das m-Nitro-p-aminoacetanilid.

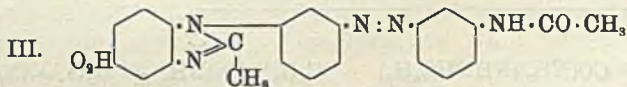
Wird die p-Acetylaminophenylphthalaminsäure hingegen in rauchender HNO_3 nitriert, so entsteht ein *Dinitroderivat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$ (gelbe Nadeln aus A., Zers. bei 180° ; l. in W. und A., wl. in Bzl.), dessen weitere Charakterisierung Vf. sich vorbehält. Die Arbeit wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3177–85. 20/7. [4/6.] Wien. Lab. für chem. Technol. organ. Stoffe an der K. K. Techn. Hochschule.)

VOLLAND.

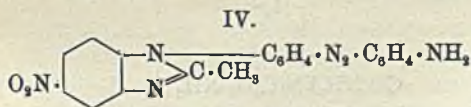
K. Brand, *Über einige Abkömmlinge des m-Aminobenzol-m-azodiphenylamins*. Läßt man 2,4-Dinitrochlorbenzol u. m-Azoanilin, das durch elektrochemische Reduktion von m-Nitranilin gewonnen wird, in alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Acetat bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken, so erhält man als Hauptprodukt das 2,4-Dinitrophenyl-m-azoanilin (I.). In geringer Menge entsteht nebenbei das symm. Tetranitrodiphenyl-m-azoanilin, $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, das sich von der Dinitroverb. infolge seiner Unl. in Essigester trennen läßt. — 2,4-Dinitro-m-azoanilin. Rotglänzende Nadeln aus Essigester, F. $187\text{--}188^\circ$; fast unl. in A., l. in h. Aceton und Bzl., l. in alkoh. KOH und NaOH mit dunkelroter Farbe. Acetylverb., $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_6$. Gelborangefarbene, wl. Krystalle aus Eg., F. 233° . — Das Tetranitrodiphenyl-m-azoanilin entsteht auch beim Erhitzen von 2,4-Dinitrochlorbenzol, 2,4-Dinitrophenylazoanilin und entwässertem Na-Acetat auf 180° ; goldgelbe Nadeln aus Pyridin, F. 285° . — Bei der Reduktion der Dinitroverb. in A. mittels NaSH bei $60\text{--}70^\circ$ entsteht das 4-Nitro-2-aminophenyl-m-azoanilin (II.); hellrote



Nadeln aus h., verd. A., F. $176\text{--}177^\circ$; l. in w. A. u. Bzl., gibt mit Mineralsäuren gelbe Salze, die sich beim Stehen oder Kochen ihrer Lsg. hydrolytisch spalten. — Kocht man das Nitroaminophenyl-m-azoanilin mit einem Gemisch von Eg. und Acetanhydrid, so erhält man das m-Acetanilid-m-azophenyl- μ -methyl-p-nitrobenzimid-



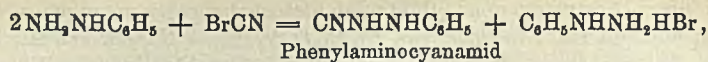
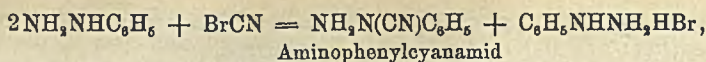
azol, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (III.); gelbrote Prismen aus h. A., schm. bei 148° unter Verlust von Krystallwasser zu einem gelbroten Firnis zusammen. Dieser gibt in h. A. gelöst wiederum die obigen bei 148° schm. Krystalle. Die Verb. konnte



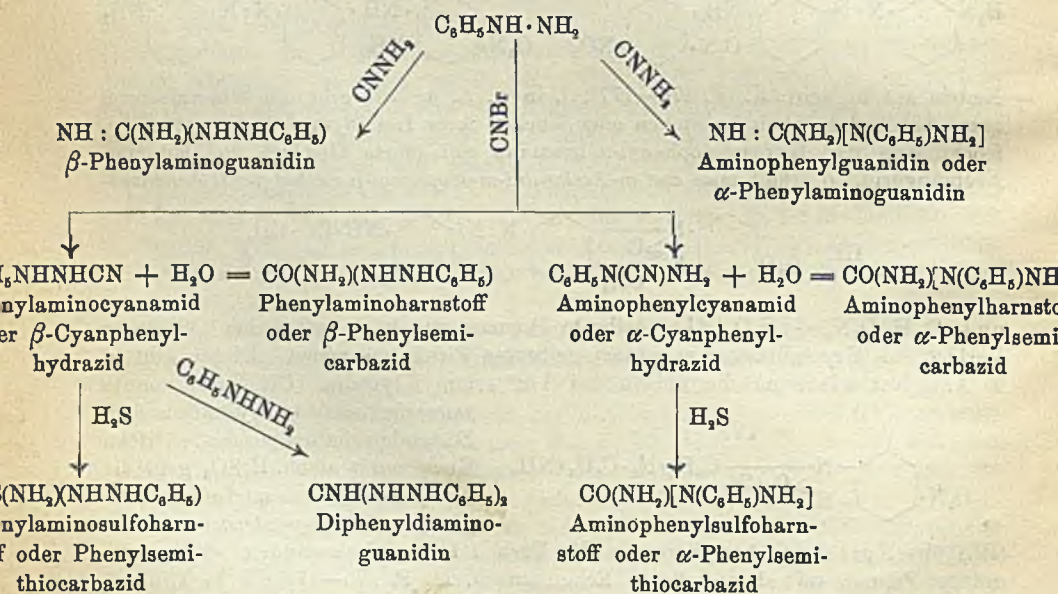
(IV.) über, das beim Acetylieren in die Verb. III. zurückverwandelt wird; gelb-orange Prismen mit abgeschrägten Ecken aus h. A., F. $175\text{--}176^\circ$; l. in Mineralsäuren; seine Diazolsgg. kuppeln mit alkal. R-Salzlsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3335–40. 20/7. [8/7.] Gießen. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Guido Pellizzari, *Einwirkung von Halogencyan auf das Phenylhydrazin*. (Vergl. S. 585.) In wss. Lsg. treten zwischen Phenylhydrazin und Bromcyan die folgenden Rkk. ein:



u. zwar wird zumeist das *Aminophenylcyanamid* an Menge das Isomere übertreffen, unter Umständen stieg die Ausbeute bis zu 70% der theoretischen. Auch in alkoh. und in Bzl.-Lsg. entstanden, im Gegensatz zur äth. Lsg. [vergl. PELLIZZARI und TIVOLI (Gaz. chim. ital. 22. I. 226), die nur das Phenylaminocyanamid, von ihnen *Anilcyanamid* genannt, erhielten, sowie PELLIZZARI und CANTONI (Gaz. chim. ital. 35. II. 291)], die beiden Isomeren. Das Phenylaminocyanamid polymerisiert sich leicht zu einem substituierten Dicyandiamid, während das isomere Aminophenylcyanamid ziemlich stabil ist, mit Aldehyden und Ketonen sich leicht kondensiert, mit Benzaldehyd z. B. zum *Benzalaminophenylcyanamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CN})\text{N}:\text{CHC}_6\text{H}_5$, mit SS. sich erst bei längerem Kochen in Phenylhydrazin, NH_3 und CO_2 spaltet u. in alkal. Lsg. beim Kochen sich zu Aminophenylharnstoff, $\text{CO}(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2]$, hydrolysiert. Dieser Harnstoff reagiert ebenfalls mit Aldehyden und Ketonen, mit Benzaldehyd z. B. zum *Benzalaminophenylharnstoff*, $\text{CO}(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}:\text{CHC}_6\text{H}_5]$. Phenylaminocyanamid wird durch SS. zu *Phenylsemicarbazid*, $\text{CO}(\text{NHNHC}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$, direkt hydrolysiert, während das Aminophenylcyanamid mit einer NH_4SH -Lsg. *Aminophenylsulfoharnstoff*, $\text{CS}(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2]$, isomer mit dem von FISCHER, sowie von Vf. und TIVOLI (l. c.) bereits beschriebenen Phenylsemithiocarbazid bildet. — Einen Überblick über die vom Vf. erhaltenen Verbb. gibt die folgende Übersicht:



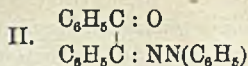
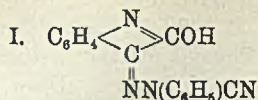
Experimenteller Teil. *Aminophenylcyanamid* (α -Cyanphenylhydrazid), $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CN})\text{NNH}_2$. B. 50 g Phenylhydrazin in 1 l W. werden filtriert u. allmählich mit 25 g Bromcyan in wenig A. versetzt. (Ausbeute an Rohprod. 21 g.) Weiße, glänzende Blättchen (aus sd. W. oder besser A.), F. 89°, wl. in k., l. in w. W., zl. in A. u. Bzl., ll. in Ä. Mol.-Gew. gef. ebullioskopisch in A. 139, 142; in Bzl. 138,

138, ber. 133. Reduziert ammoniakal. AgNO_3 bei Zusatz von KOH u. w. FEHLING'sche Lsg. Daneben wird durch Eindampfen der Rk.-Fl. auf etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens im Wasserbade das Bromhydrat des *Diphenyldiaminoguanidins*, $\text{HBr}, \text{C}(:\text{NH})(\text{NH})\text{NHC}_6\text{H}_5$, weiße, glänzende Krystalle (aus A.), F. $178-180^\circ$ unter Zers., zl. in A., wl. in W., erhalten, das am besten aus 10 g Phenylhydrazin in 40 ccm Ä. durch 5 g CNBr in 10 ccm Ä. unter Eiskühlung dargestellt wird. Denn in äth. Lsg. bildet sich nur Phenylaminocyanamid, das mit dem gleichzeitig entstehenden Phenylhydrazinbromhydrat sich umsetzt. Aus dem obigen Bromhydrat wurde in schwach essigsaurer, wss. Lsg. durch eine gesättigte Pikrinsäurelsg. das entsprechende *Pikrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, feine Nadelchen (aus A.), F. gegen 170° unter Zers., wl. in A., swl. in W., gewonnen. Beim mehrmaligen Umkrystallisieren in W. geht das Bromhydrat in *Phenylsemicarbazid* über, das sich neben Phenylhydrazinbromhydrat auch in den wss. Mutterlaugen des Aminophenylcyanamids findet. — *Benzalaminophenylcyanamid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CN})\text{NN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$. B. aus der Lsg. des Cyanamids in w. W. durch überschüssigen Benzaldehyd bei Ggw. von etwas HCl . Glänzende Kryställchen (aus A.), F. 103° , swl. in W., l. in A.

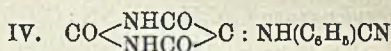
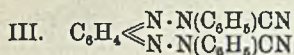
Aminophenylharnstoff (α -*Phenylsemicarbazid*), $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2)$. B. beim Aufkochen von 5 g Aminophenylcyanamid mit 20 ccm 10%ig. KOH (Ausbeute 3,91 g). Farblose, glänzende Krystalle (aus A.), F. 120° , zl. in A., l. in W., swl. in Bzl. Mol.-Gew. gef. ebullioskopisch in A. 162—165, ber. 151; reduziert ammoniakal. AgNO_3 bei Zusatz von KOH und w. FEHLING'sche Lsg.; l. in k. SS. und daraus durch KOH wieder ausfällbar. Wird bei längerem Kochen mit HCl in NH_3 , CO_2 u. Phenylhydrazin zers. — *Benzalaminophenylharnstoff*, $\text{CONH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{N}:\text{CHC}_6\text{H}_5)$. B. aus der wss. Lsg. des Harnstoffs und Benzaldehyd besonders bei Ggw. einer Mineralsäure. Weiße Nadelchen (aus A.), F. 154° , l. in Bzl., sl. in A. — *Aminophenylsulfoharnstoff*, $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$. B. beim Erhitzen von 5 g Aminophenylcyanamid mit 40 ccm NH_4SH am Rückflußkühler (Ausbeute 4,3 g). Große Krystalle (aus sd. W.), F. 153° , zl. in A., wl. in k., ll. in w. W., swl. in Bzl. Verbindet sich leicht mit Aldehyden u. Ketonen u. kann besonders durch den in ihm enthaltenen Schwefel leicht zum Nachweis derselben dienen. So entsteht auf Zusatz von Benzaldehyd zur wss., mit HCl angesäuerten Lsg. der *Benzalaminophenylsulfoharnstoff*, $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{N}:\text{CHC}_6\text{H}_5)$, durchsichtige, an der Luft schnell verwitternde Krystalle, die noch Bzl.-haltig bei $65-70^\circ$ u., bei 100° getrocknet, bei 163° schm.; sl. in A., zl. in Bzl., swl. in W. (Gaz. chim. ital. 37. I. 611—23. 20/6. [18/3.] Genua. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Luigi Rolla, *Kondensationsprodukte des Aminophenylcyanamids mit Aldehyden und Ketonen*. Ähnlich wie Phenylhydrazin reagiert *Aminophenylcyanamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CN})\text{NH}_2$ mit Aldehyden leichter als mit Ketonen und vermag sogar mit Chinon u. Alloxan sich zu den entsprechenden Phenylhydrazonen zu kondensieren. Dargestellt wurden folgende *Aminophenylcyanamide*: *Äthylidenverb.* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$. B. Beim Durchleiten von Acetaldehyd durch eine konz. alkoh. Lsg. des Cyanamids bei Zusatz eines Tropfens konz. HCl . Weiße Krystalle (aus A.) F. 45° , l. in A., Ä., Bzl. und w. W. — *Salicylalverb.* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}:\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$. B. aus einer alkoh. Lsg. des Cyanamids durch Salicylaldehyd u. etwas konz. HCl . Weiße M., F. 132° , l. in w. A., sl. in Bzl. und Ä. — *Nitrobenzalverb.* $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CN})\text{NN}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. Weiße, opake Blättchen, wl. in w. A. und Bzl., ganz unl. in Ä., F. 163° . — *Vanillalverb.* $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{CH}:\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$. Weiße Krystalle, F. 118° , sl. in w., l. in k. A., sl. in Ä. — *Furfuralverb.* $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH}:\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$. Weiße, feine Krystalle, F. 98° , l. in A., Ä., Bzl. — *Acetophenonverb.* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3):\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$. B. aus 1 g Acetophenon mit der ber. Menge Cyanamid in A. und wenig HCl beim Kochen. Feine Kryställchen (aus A.), F. 67° , l. in A., Ä., Bzl.

- *Isatinverb.* $C_{15}H_{10}ON_4$ (Formel I.). Gelbe M., wl. in A., ll. in Ä. u. Bzl., F. 191°.
 — *Benzilmonoaminophenylcyanamid* $C_{21}H_{15}ON_3$ (Formel II.). B. aus dem Cyanamid

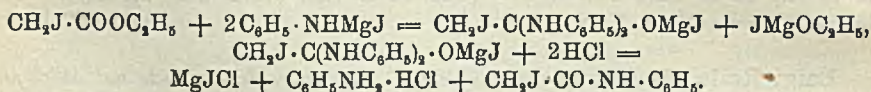


und Benzil im Verhältnis von 2 : 1 nach der Methode von PICKEL (LIEBIGS Ann. 232. 230) oder CURTIUS (Journ. f. prakt. Ch. 44. 161) oder aber, indem man zur alkoh. Lsg. von Benzil die ber. Menge Base und etwas HCl fügt. Hellgelbe Krystallmasse (aus A.), F. 168°, swl. in k. A.; die Ggw. einer CO-Gruppe im Mol. wurde durch das Verhalten gegen Hydroxylamin wahrscheinlich gemacht. — *Chinonbisaminophenylcyanamid*, $C_{25}H_{14}N_6$ (Formel III.). B. aus dem Cyanamid u. dem



Chinon im Verhältnis von 2 : 1 Mol. in alkoh. Lsg. mittels konz. HCl. Rote, goldgelbreflektierende Schuppen (aus A.), F. 178°, leicht explodierbar, ll. in Ä. u. Bzl. — *Alloxaminophenylcyanamid* $C_{11}H_7O_3N_5$ (Formel IV.). B. aus einer wss. Lsg. von Alloxan und einer alkoh. Lsg. des Cyanamids. Gelbe M., F. 286°, zwl. in A. und Bzl. (Gaz. chim. ital. 37. I. 623—29. 20/6. [18/3.] Genua. Allgem. Chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

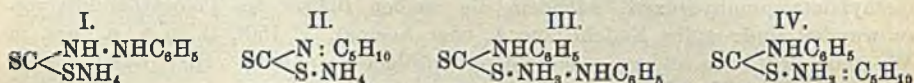
F. Bodroux u. F. Taboury, *Einwirkung einiger α -Jodfettsäureester auf Phenylamin- und o-Toluidinmagnesiumjodid*. Nach BODROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1597; 141. 195; C. 1905. II. 229. 764) reagiert der Jodessigester auf o-Toluidinmagnesiumjodid normal, auf Phenylaminmagnesiumjodid dagegen so gut wie gar nicht. In der Annahme, daß der Unterschied in der Wrkg. des Esters durch den physikalischen Zustand der Organomagnesiumverb. bedingt sei — das o-Toluidinmagnesiumjodid war völlig gel., das Phenylaminmagnesiumjodid ungelöst —, haben Vf. die Jodfettsäureester auf das Phenylaminmagnesiumjodid in Ggw. von so viel Ä. einwirken lassen, daß sich die Organomagnesiumverb. nahezu völlig lösen konnte. Unter diesen Umständen verlief auch beim Phenylaminmagnesiumjodid die Rk. normal:



Dargestellt wurden auf diese Weise außer dem *Jodacetanilid*, F. 143—144°, aus Phenylamin- u. o-Toluidinmagnesiumjodid einerseits u. α -Jodpropionsäure- u. α -Jodbuttersäureester andererseits die Verb.: $CH_3 \cdot CHJ \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 135—136°, $CH_3 \cdot CHJ \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, F. 148°, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 126—127°, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, F. 138—139°. Diese Verb. krystallisieren in geruchlosen, weißen Nadeln, die sich am Licht langsam gelb färben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1437—38. [24/6*.] DÜSTERBEHN.

S. M. Losanitsch, *Über aromatische Dithiocarbamate II.* (I. siehe Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3021; C. 92. I. 59). Der Vf. prüfte, um die Kenntnis nicht aliphatischer Dithiocarbamate zu erweitern, Anilin, o-, m-, p-Phenylendiamin, m-Toluyldiamin, Benzidin, o-Tolidin, Phenylhydrazin u. Piperidin auf die Fähigkeit, Dithiocarbamate zu bilden, mit besonderer Rücksicht auf die Abhängigkeit dieser B. von der Stärke der betreffenden Amine; ferner wollte er zeigen, bei welchen

Aminen diese Rk. unmittelbar eintritt, welche dazu eines Vermittlers bedürfen und schließlich, wenn zwei Amine gleichzeitig mit CS_2 reagieren, ihre Stellung im entstandenen Dithiocarbamat ermitteln. Als Vermittler wählte er Ammoniak, Phenylhydrazin u. in einem Falle Tetramethylammoniumhydroxyd. — Seine Resultate sind die folgenden: Schwache Basen, wie o-, m-, p-Phenylendiamin, m-Toluyldiamin, Benzidin und o-Tolidin, bilden unmittelbar keine Dithiocarbamate; dies geschieht jedoch in Ggw. von Ammoniak, in manchen Fällen auch in Ggw. von Phenylhydrazin oder Piperidin, welche auch die Rk. von Anilin, Toluidin u. Naphthylamin auf CS_2 bewirken. Die vermittelnde Eigenschaft kommt entsprechend der Stärke der Basizität am stärksten dem Ammoniak, dann dem Phenylhydrazin, am schwächsten dem Piperidin zu. Aus Benzidin, z. B., u. CS_2 bildet sich neben NH_3 ein Bi-, neben Phenylhydrazin ein Monodithiocarbamat, neben Piperidin aber tritt keine Rk. ein. Wirken zwei ungleich starke Amine auf CS_2 ein, so bildet das schwächere Amin die NH_2 -Gruppe, das stärkere die Ammoniumgruppe des Dithiocarbamats. So entstehen aus Phenylhydrazin und Piperidin neben NH_3 die Verb. I. und II., neben



Anilin die Verb. III. u. IV.; Beweis für ihre Konstitution ist, daß beim Kochen der wss. Lsgg. von I. u. II. NH_3 , bei III. und IV. Phenylsenföl entstehen. — Negativ verliefen die Verss. der Dithiocarbamidbildung bei Halogen-, Oxy- u. Nitroanilinen, -toluidinen u. -naphthylaminen, bei Mono-, Di- u. Triaminoazobenzol, Diazoaminobenzol, Triphenylguanidin, Diphenylamin u. Pyrrol, auch bei Ggw. der genannten Vermittler.

Experimenteller Teil. Die Darst. der *Ammoniumsalse der aromatischen Dithiocarbaminsäuren* liefert gute Ausbeuten bei richtiger Auswahl des Lösungsmittels, da der in der Lsg. verbleibende Teil nicht mehr gewonnen werden kann; man wäscht (besonders bei einem Überschuß von CS_2) zuerst mit A. die Mutterlauge gut weg und dann mit Ä. nach. Die Salze sind gelbliche, krystallinische, wenig stabile Substanzen, die all. in W., wl. in A. und swl. in Ä. sind; sie zersetzen sich langsam beim Stehen, schnell beim Erhitzen für sich oder in Lsg. mit u. ohne SS. unter B. von NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, CS_2 , Senföl u. Thiocarbamid. Die Phenylhydrazin- u. Piperidinsalze sind weiße, krystallinische, beständigere Körper, sie sind l. in A., unl. in W. und Ä.

o-, m- u. p-aminophenyldithiocarbaminsaures Ammonium, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2 = \text{NH}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; aus den 3 Phenylendiaminen in alkoh. Lsg. mit CS_2 u. überschüssigem wss. NH_3 ; o-Verb. F. 260°, p-Verb. F. 250°, beide unter Zers., die m-Verb. hat F. 90° ohne Zers. — *m-aminotolyldithiocarbaminsaures Ammonium*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2 = \text{NH}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$; aus m-Toluyldiamin mittels NH_3 (Phenylhydrazin u. Piperidin sind wirkungslos), F. 100°; zers. sich bei weiterem Erhitzen. — *Biphenylenbisdithiocarbaminsaures Ammonium*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{S}_2 = \text{NH}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SNH}_4$; aus Benzidin in alkoh. Lsg. und NH_3 . Zers. sich beim Erhitzen, wird fest und schm. dann gegen 240°. — *Bi-o-tolylenbisdithiocarbaminsaures Ammonium*, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{S}_4$; aus o-Tolidin in alkoh. Lsg.; fast farblose, zu Kügelchen vereinigte Krystalle, F. 116° unter Zers. — *Ammoniumpiperidylidithiocarbamat*, $\text{NH}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NC}_6\text{H}_{10}$; aus Piperidin in CS_2 und viel alkoh. NH_3 ; gelbe Nadeln, zers. sich bei 130°. — *Phenylhydrazoniumphenylidithiocarbamat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, aus alkoh., besser äth. Lsg. von Anilin, Phenylhydrazin und CS_2 ; weiße Nadeln, F. 82°, unl. in Wasser, die alkoh. Lsg. oder das mit W. überschichtete Salz zers. sich beim Kochen; ist wahrscheinlich identisch mit der Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ von BUSCH und RIDDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30.

843; C. 97. I. 1052). — *Phenylhydrazoniumbenzidindithiocarbamat*, $C_{19}H_{30}N_4S_2 = NH_2C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot SNH_2 \cdot NHC_6H_5$; mit Benzidin u. Phenylhydrazin in alkoh. Lsg., F. 120° unter Gasentw., wird dann fest (B. von Thiocarbamid) und schmilzt dann wieder bei 189°. — *Phenylhydrazoniumpiperidinodithiocarbamat*, $C_{19}H_{19}N_5S_2 = C_6H_{10}N \cdot CS \cdot 8 \cdot NH_2NHC_6H_5$; aus Phenylhydrazin, Piperidin u. CS_2 in alkoh. Lsg. unter Erwärmen; weiße Krystalle, F. 128°. — *Phenylhydrazonium-p-phenyldiamindithiocarbamat*, $C_{19}H_{16}N_4S_2 = NH_2C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot SNH_2 \cdot NHC_6H_5$; aus der äth.-alkoh. Lsg. der Komponenten; farblose Nadeln, F. 109°. — Phenylhydrazin, Tetrahydrochinolin u. CS_2 geben in äth. Lsg. ein *Phenylhydrazoniumtetrahydrochinolindithiocarbamat*, feine Nadeln, F. 122°. — *Piperidoniumphenyldithiocarbamat*, $C_{19}H_{18}N_2S_2 = C_6H_5NH \cdot CS \cdot S \cdot NH_2C_6H_{10}$; aus Piperidin, Anilin und CS_2 ; gelbliche, blättrige Krystalle, F. 97°. — *Piperidonium-p-phenyldiamindithiocarbamat*, $C_{19}H_{19}N_5S_2$; aus der alkoh. Lsg. von Piperidin, p-Phenyldiamin u. CS_2 ; farblose Krystalle, F. 114 bis 115°. — Eine Verb. von *Tetramethylammoniumphenyldithiocarbamat* und *Thiocarbamilid*, $C_{14}H_{30}N_4S_3$, entsteht aus einer alkoh. Lsg. von Anilin, CS_2 und Tetramethylammoniumhydroxyd, nachdem die weißen Blätter des Thiocarbamilids verschwunden sind; gelbe Nadeln (aus A. oder Aceton), F. 150°, ll. in h. A., unl. in W., zers. sich beim Stehen, wobei Phenylsenfölgeruch auftritt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2970—77. 6/7. [6/6.] Belgrad. Chem. Lab. der Univ.) BLOCH.

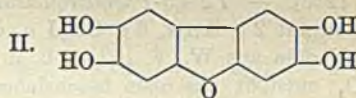
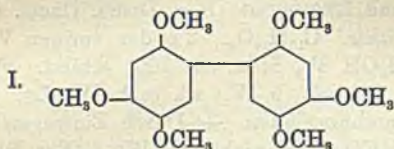
H. Thoms u. A. Schüler, *Erfahrungen über das Verhalten von Salpetersäure gegen Phenoläther. Dimethoxybenzole* werden, unabhängig von der Stellung der Methoxygruppen, durch HNO_3 nitriert; Tri- und Tetramethoxybenzole liefern Nitroprodd. nur noch bei freier p-Stellung, sonst werden sie zu Chinonen oxydiert. Alkylgruppen scheinen den Eintritt von Nitrogruppen zu begünstigen; manchmal wird sogar eine zur Alkylgruppe p-ständige Methoxygruppe durch NO_2 ersetzt. (Arch. der Pharm. 245. 284—86. 26/6. [6/4.] Berlin. Pharmazent. Inst. der Univ.)

MEISENHEIMER.

W. R. Orndorff und B. J. Ray, *Über Resorcin-2,4,6-trisazobenzol*. Veranlaßt durch die Veröffentlichung von GRANDMOUGIN u. FREIMANN über Phenol-2,4,6-trisazobenzol (S. 588) teilen Vff. das Ergebnis ihrer Unterss. über *Resorcin-2,4,6-trisazobenzol*, $(C_6H_5 \cdot N : N)_3C_6H(OH)_3$, mit. Der Körper wird erhalten aus Benzoldiazoniumchlorid und Resorcin in Lsg. von NaOH und Behandeln mit HCl. Die symm. Struktur wird erwiesen durch die Tatsache, daß der gleiche Körper entsteht durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid sowohl auf symm. wie auf as. Resorcindisazobenzol. Das Resorcintrisazobenzol bildet braune, mkr. Nadeln aus Bzl. oder aus A. + Chlf.; F. 254°. — Durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man daraus ein *Diacetylderivat*, $(C_6H_5 \cdot N : N)_3C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$; aus Ä. rote, prismatische Krystalle vom F. 203°; aus Essigester und A. orangegelbe Nadeln vom F. 201°. Mit Hilfe des betreffenden Lösungsmittels sind die Modifikationen ineinander überführbar. — Das *Diacetylderivat des symm. Resorcindisazobenzols*, $(C_6H_5 \cdot N : N)_3C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$, schm. bei 183,5°. — as. *Resorcindisazobenzol*, Krystalle aus A.; F. 221°. — Sein *Diacetylderivat* hat den F. 137°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3211—14. 20/7. [22/6.] CORNELL-Univ. Chem. Lab.) STELZNER.

Adolf Schüler, *Über Diphenylderivate aus Oxyhydrochinontrimethyläther und über die Einwirkung von Salpetersäure auf Oxyhydrochinontrimethyläther*. (Mitgeteilt von H. Thoms.) 1. Diphenylbildung des Oxyhydrochinontrimethyläthers. Bei der Darst. des Oxyhydrochinontrimethyläthers nach KULKA (Chem.-Ztg. 27. 407; C. 1903. I. 1221) entsteht als Nebenprod. *Hexamethoxydiphenyl*, $C_{18}H_{22}O_6$ (I.). Die Ausbeute daran ist sehr gering, wenn bei der Methylierung des Oxyhydrochinons mit Dimethylsulfat nach dem Übersättigen mit Alkali und Ab-

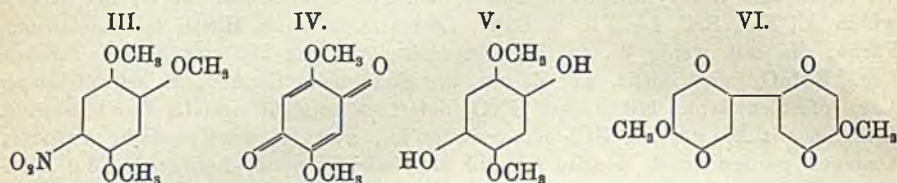
destillieren des A. der gebildete Trimethyläther sofort ausgeäthert wird, steigt aber bis auf 10%, wenn statt dessen der Trimethyläther mit Wasserdampf abgetrieben wird. Die B. des Diphenylderivats ist auf indirekte Autoxydation des Oxyhydrochinontrimethyläthers (vgl. ENGLER und WEISSENBERG, Kritische Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation) in Ggw. des unvollständig methylierten Oxyhydrochinons unter der Einw. der sd. NaOH zurückzuführen. Reiner Oxyhydrochinontrimethyläther, Kp. 247°, liefert beim Kochen mit NaOH an der Luft kein Hexamethoxydiphenyl. Aus der nach dem Abdestillieren des Trimethyläthers mit Dampf hinterbleibenden alkal. Lsg. scheidet es sich beim Erkalten in weißen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 177° schm. Unl. in W. und Alkali, wl. in A., Eg., Bzl., Lg., ll. in Chlf. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe, die mit wenig W. in Grün übergeht; mit viel W. entsteht eine farblose Lsg. $KMnO_4$ wird nicht, auf Zusatz von Soda beim Kochen, in schwefelsaurer Lsg. sofort entfärbt. Mit starker HNO_3 liefert es kein Nitroprod.; durch 4-stünd. Erhitzen mit Ä., der mit HCl-Gas gesättigt ist, auf 150° wird es nicht verändert. Dagegen werden durch Kochen mit HJ die Methylgruppen abgespalten: 2 g Hexamethoxydiphenyl werden mit 30 g HJ von der D. 1,7 2 Stdn. lang gekocht. Das nach dem Erkalten abgeschiedene 3,4,3',4'-Tetraoxydiphenylen-6,6'-oxyd, $C_{12}H_8O_6$ (II.), bildet weiße, seidenglänzende Nadeln aus SO_2 -haltigem W., die sich an der



Luft schwach grau färben. Bei 185° beginnt der Körper dunkel zu werden und zers. sich bei ca. 285°, ohne zu schm.; unl. in Bzl., Chlf., wl. in W., l. in h. Eg. mit gelber Farbe, ebenso in Aceton, zll. in A., sl. in Essigester. $FeCl_3$ gibt grünlichschwarze Fällung, Laugen und Soda Grünfärbung, Silberlsg. und FEHLINGSche Lsg. werden reduziert. $FeSO_4$ gibt unter schwarzer Abscheidung blaugrüne Färbung. Mit konz. H_2SO_4 tritt Blaufärbung ein. Beim Kochen mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat, mkr. kleine Prismen aus Eg., F. 252°; unl. in W., l. in A., sl. in Chlf.

2. Einw. von HNO_3 auf Oxyhydrochinontrimethyläther. 5-Nitro-1,2,4-oxyhydrochinontrimethyläther, $C_9H_{11}O_5N$ (III.). Zu einer Lsg. von 1 Tl. Oxyhydrochinontrimethyläther in 10 Tln. Eg. wird allmählich bei 5° 1 Tl. HNO_3 von 65,3% in ebensoviel Eg. zugegeben u. die zum Brei erstarrte rotbraune M. in viel Eiswasser eingetragen. Lange, gelbe Nadeln aus A., F. 129°, unl. in W., l. in A., Ä., Eg. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht daraus neben dem Amin ein blauer Farbstoff, der sich nur schwer entfernen läßt. — 5-Amino-1,2,4-oxyhydrochinontrimethyläther, $C_9H_{13}O_5N$. 10 g Nitrokörper, 10 g granuliertes Zinn u. 100 g 25%ig. HCl werden eben zum Sieden erhitzt, worauf die Rk. von selbst zu Ende geht. Nach dem Abkühlen wird mit starker KOH alkal. gemacht und das Amin mit Bzl. extrahiert. Die eingeengte Benzollsg scheidet auf Zusatz von Lg. lange, weiße oder rötliche Nadeln ab, F. 94,5–95°; sl. in Bzl.; l. in A., Chlf., Aceton; wl. in W.; swl. in h. Lg. In trockenem Zustande ist das Amin unverändert haltbar, an feuchter Luft färbt es sich blau; $FeCl_3$ färbt schwarz. — $C_9H_{13}O_5N \cdot HCl$, wird aus der Benzollsg. desamins mit HCl gefällt. Nochmals aus A. mit Ä. niedergeschlagen, bildet es kleine, bläuliche Nadeln, F. 210° (zers.) Leicht oxydabel. — Benzoylaminoxyhydrochinontrimethyläther, $C_{16}H_{17}O_4N$, aus dem Amin mit NaOH u. Benzoylchlorid bei gelinder Wärme. Derbe, farblose Krystalle, F. 139,5°; ll. in Essigester, Bzl., Chlf.; l. in A.; unl. in Ä.

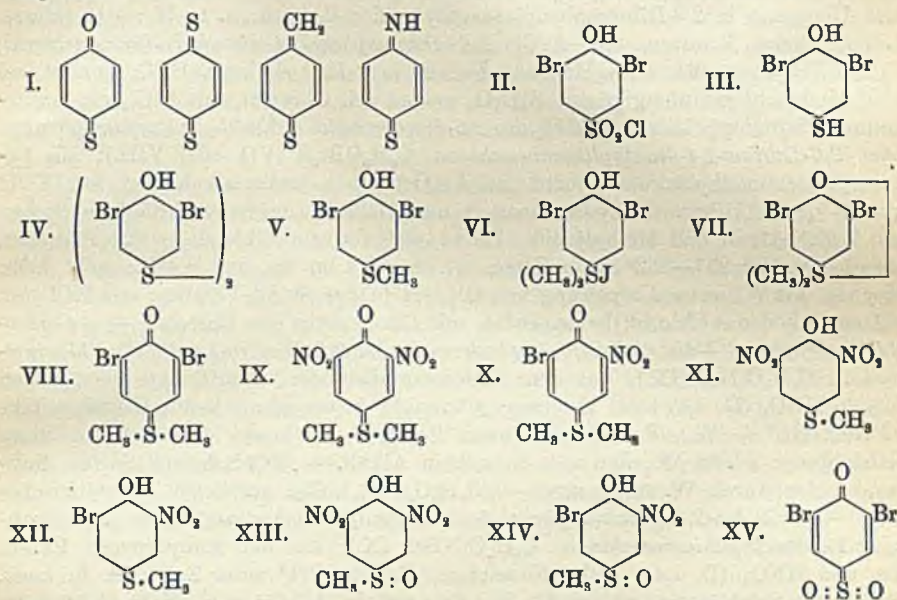
1,4-Dimethoxy-2,5-chinon, $C_8H_6O_4$ (IV.). Behandelt man das Amin mit verd. H_2SO_4 und $NaNO_2$, so färbt sich die Fl. blauschwarz, schließlich nach vorsichtigem Erwärmen auf 50° hellgelb. Gleichzeitig scheidet sich das Chinon in gelben Nadeln aus, die sich über 200° , ohne zu schm., allmählich unter Schwarzfärbung zers.; l. in 175 Tln. sd. Eg.; unl. in anderen Lösungsmitteln. In viel besserer Ausbeute wird das Chinon erhalten, wenn man 2,5 g Amin sehr langsam bei 5° in 50 g HNO_3 von 50% einträgt. Zum Schluß werden 100 cem W. zugegeben und auf 40° erwärmt; dabei scheidet sich das Chinon (1,7 g) aus. — *1,2,4,5-Phentetrol-1,4-dimethyläther*, $C_8H_{10}O_4$ (V.), durch Reduktion des Chinons mit SO_2 . Lange, farblose Nadeln aus



SO_2 -haltigem W., F. 170° ; ll. in A., h. Chlf.; wl. in W., Bzl.; allmählich l. in Alkali mit roter Farbe beim Erwärmen. Die Substanz ist identisch mit *1,2,4,5-Tetraoxybenzol-2,5-dimethyläther* von NIETZKI und RECHBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1216). — *1,2,4,5-Phentetroltetramethyläther*, $C_{10}H_{14}O_4$. 2 g der vorigen Verb. werden mit 2 g KOH, 6 g CH_3J u. 6 g CH_3OH $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100° erhitzt. Farblose Nadeln aus W., F. $102,5^\circ$; ll. in Chlf., Bzl., A., h. W.; wl. in k. W., Lg. Mit HNO_3 entsteht das oben beschriebene Dimethoxychinon. — Durch Eintragen von Oxyhydrochinontrimethyläther in k. konz. HNO_3 wird nicht, wie WILL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 604) angibt, ein Dinitroprodukt, sondern der Mononitrooxyhydrochinontrimethyläther, F. 129° , gebildet; ein Dinitroprod. konnte überhaupt auf keine Weise gewonnen werden. — Verb. $C_{14}H_{10}O_6$ (VI.). 5 g Oxyhydrochinontrimethyläther werden in 20 g Eg. gel. und sehr langsam bei 30° in 100 cem 25%ig. HNO_3 eingetragen. Die dunkelrote Lsg. wird nach Zusatz von 250 g W. auf 40° erwärmt, bis die Farbe in Gelb umschlägt; die abgeschiedenen gelben Nadeln (0,3 g) werden aus Essigsäure umkrystallisiert. Das Chinon beginnt sich bei 205° zu zers. und ist bei 240° nahezu völlig zers., ohne geschmolzen zu sein; unl. in W.; swl. in sd. A.; l. in sd. Eg., Bzl.; ll. in Essigester, wl. in Alkalien. — Durch SO_2 wird es in sd. wss. Lsg. langsam zu einem Hydrochinon reduziert. Letzteres bildet kleine, fast quadratische Rhomben aus A., F. 179° ; ll. in Ä., h. A.; unl. in Chlf.; l. in KOH mit gelber Farbe. (Arch. der Pharm. 245. 262—83. 26/6. [6/4.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) MEISENHEIMER.

Th. Zincke u. W. Glahn, *Über Versuche zur Darstellung chinoider Schwefelverbindungen*. Die große Ähnlichkeit zwischen O- u. S-Verbb. läßt vermuten, daß auch Chinone existieren, welche an Stelle von O S enthalten. Die Verss. zur Darst. der Verb. I. führten bis jetzt zur Herst. von Körpern, welche als Chinone aufgefaßt werden können. — Die Vff. führten Dibrom-p-phenolsulfochlorid (II.) in Dibromthiohydrochinon (III.) über u. oxydierten dieses, erhielten dabei jedoch nur das Disulfid IV. Mit Methyljodid gibt III. entweder das Sulfid V. oder das Sulfoniumjodid VI. oder eine Anhydroverb. VII. oder VIII., welche auch aus dem Sulfoniumjodid und feuchtem Ag_2O entsteht. Die chinoide Formel VIII. ist die wahrscheinlichste, da aus dem Sulfoniumjodid VI. u. aus dem Anhydrid (VII./VIII.) mit HNO_3 Verbb. IX. u. X. entstehen, die ebensogut als Chinone wie als Anhydride aufzufassen sind u. von den Vff. als *Thioniumchinone* (Thiochinone enthalten zweiwertigen S) bezeichnet werden. Durch starke Säuren gehen beide Verbb. in

Sulfoniumsalze über, welche durch W. sofort zers. werden. Die Thioniumverb., namentlich die Dinitroverb. IX., gehen leicht, beim Kochen mit W. oder verd. SS., in die zugehörigen Sulfide XI. u. XII. über; wahrscheinlich addiert sich dabei H_2O oder Halogenwasserstoff, worauf Abspaltung von Methylalkohol oder Methylhalogenid erfolgt. Das Bromnitrosulfid XII. läßt sich aus dem Dibromsulfid mittels $NaNO_2$ gewinnen. Dinitrosulfid XI. und Bromnitrosulfid XII., nicht aber Dibromsulfid V., können durch HNO_3 in Sulfoxyde XIII. u. XIV. übergeführt werden. — BRÜNE hat gefunden, daß auch das *Dibrom-p-phenolsulfochlorid* (II.) selbst in gelbe chinoide Verb. (XV.?) übergehen kann, wenn man die Lsg. in Aceton mit Alkali oder NH_3 versetzt.



Experimenteller Teil. *2,6-Dibromphenol-4-sulfosäurechlorid*, $C_6H_3O_3ClBr_2S$ (II.). B. aus 10 Tln. trockenem dibrom-p-phenolsulfosäurem Natrium u. je 9 Tln. PCl_5 und $POCl_3$; farblose Nadelchen (aus Bzn.), F. 127—128°, ll. in A., Ä. u. Bzl.; gibt mit alkoh. NH_3 nicht das Amid, sondern den Ester; gibt mit Zinkstaub und verd. H_2SO_4 Thiohydrochinon. — *2,6-Dibromthiohydrochinon*, $C_6H_4OBr_2S$ (III.); man gibt zu dem Sulfochlorid II. in A. 50% überschüssiges Zn u. läßt die entsprechende Menge konz. HCl langsam zutropfen. Farblose, glänzende Nadeln (aus Bzn.), F. 82°; mit Wasserdampf flüchtig; ll. in Ä., A., Bzl., Eg. und Alkali, wird von HNO_3 in Pikrinsäure verwandelt. — *Diacetylverb.*, weiße Nadeln (aus Bzn.), F. 137—138°, ll. in Ä., A., Bzl., unl. in Alkali. — Aus 2,6-Dibromthiohydrochinon in essigsaurer Lsg. entsteht mit $FeCl_3$ oder $NaNO_2$ *Tetrabrom-4,4-diphenoldisulfid*, $C_{12}H_2O_2Br_4S_2$ (IV.); schwach gelbliche Nadelchen (aus Bzl.-Bzn.), F. 152—153°, ll. in Ä., A., Bzl., Eg. und Alkali. — *2,6-Dibromphenol-4-methylsulfid*, $C_7H_5OBr_2S$ (V.); aus Dibromthiohydrochinon u. Methylalkohol, Na-Methylat u. Methyljodid. Weiße, konzentrisch gruppierte Nadeln (aus PAe.), F. 47—48°, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Alkali; gibt mit HNO_3 (D. 1,4) Pikrinsäure. — *Acetylverb.* Weiße Schuppen (aus Bzl.-Bzn.) F. 99°, ll. in Ä., A., Bzl., wl. in Bzn., unl. in Alkali. — *2,6-Nitrobromphenol-4-methylsulfid*, $C_7H_5O_3NBrS$ (XII.); aus Dibromphenol-methylsulfid, Eg. und $NaNO_2$ oder mittels Amylnitrit. Derbe, rote Nadeln (aus 3—4 Tln. Eg.), F. 108°, zll. in A., h. Eg., Bzl. u. h. Bzn., l. in Alkali, Soda und

NH_3 mit roter Farbe. — *Acetylverb.*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{NBrS}$; dunkelgelbe, derbe Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 109—110°, ll. in Eg. und A., unl. in Alkali. — *2,6-Nitrobromphenol-4-methylsulfoxyd*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{NBrS}$ (XIV.); aus Nitrobromphenolmethylsulfid, Eg. und HNO_3 (D. 1,4); harte, gelbe Nadeln (aus h. W.), F. 147—148°, ll. in A., Eg., Bzl., h. W. und Alkali, bildet beim Kochen mit HJ das Sulfid zurück. — *Acetylverb.*; gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 106—107°.

2,6-Dibromphenol-4-dimethylsulfoniumjodid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}_2\text{JS}$ (VI.); aus 10 g Dibromthiohydrochinon, gelöst in 20 g H_2O und 3 g NaOH, beim Sieden mit 40 g Methylalkohol u. 12,5 g Methyljodid in 20 g Methylalkohol. Weiße, seidglänzende Nadeln (aus h. W. + etwas NaHSO_3), F. über 100° unter Abspaltung von CH_3J und Übergang in 2,6-Dibromphenol-4-methylsulfid; ll. in A. u. h. W.; gibt in wss. Lösung beim Erhitzen mit AgCl *2,6-Dibromphenol-4-dimethylsulfoniumchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{OClBr}_2\text{S}$; weiße, seidglänzende Nadeln (aus H_2O + konz. HCl); spaltet bei 160° Methylchlorid ab; gibt mit K_2CrO_4 gelbes, wl. Chromat, mit PtCl_4 ein braungelbes Platindoppelsalz. — *Anhydro-2,6-dibromphenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd* oder *2,6-Dibrom-1,4-dimethylthioniumchinon*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{OBr}_2\text{S}$ (VII. oder VIII.); aus Dibromphenoldimethylsulfoniumjodid und Ag_2O oder in methylalkoh. Lsg. mit KOH von 33%; aus Dibromthiohydrochinon in methylalkoh. Lsg. bei mehrtägigem Stehen mit 2 Mol. Alkali und Methyljodid. Derbe, sich fettig anfühlende, weiße Plättchen (aus h. W.), F. 251—252° unter Zers.; wl. in A., l. in Eg. und h. W.; geht beim Kochen mit W. unter Abspaltung von CH_3OH in des Sulfid V. über; mit HCl und HJ entstehen das Chlorid, bezw. Jodid, mit Chromsäure das Chromat. — *Anhydro-2,6-dinitrophenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd* oder *2,6-Dinitro-1,4-dimethylthioniumchinon*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ (IX.); aus dem Sulfoniumjodid oder -chlorid und der 4-fachen Menge HNO_3 (D. 1,4) beim Erhitzen; glänzende, bitter schmeckende Blättchen (aus h. verd. HCl + W.), F. 263—264° unter Zers.; ll. in konz. Mineralsäuren unter Salzbildung; wl. in W., Eg. und A., unl. in Alkali. — HCl-Salz und Sulfat; farblos, werden durch W. sofort zers. — $(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{S})_2\text{PtCl}_6$; gelblicher, krystallinischer Nd. — *Anhydro-2,6-bromnitrophenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd* oder *2,6-Bromnitro-1,4-dimethylthioniumchinon*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{NBrS}$ (X.); aus der Anhydroverb. IX. in Eg. und HNO_3 (D. 1,4); gelbe Nadelchen, F. 270—271° unter Zers.; ll. in konz. HCl unter Salzbildung, wl. in A., W., Eg., unl. in Alkali; zers. sich nicht beim Kochen mit W. oder HBr, wohl aber mit HJ unter B. des Nitrobromsulfids XII. — Die Salze werden durch W. auch weniger leicht zers. als die Salze von IX. — $(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{NBrS})_2\text{PtCl}_6$; gelber, krystallinischer Nd. — *2,6-Dinitrophenol-4-methylsulfid*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ (XI.); aus Dinitrodimethylthioniumchinon beim Kochen mit 10 Tln. HBr von 25%. Dunkelrote Nadeln (aus Bzn. oder verd. A.), F. 104—105°; ll. in A., Eg., Bzl., l. in Bzn., wl. in W., l. in Alkali u. NH_3 mit roter Farbe. — *Acetylverb.*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$; gelbe Nadeln (aus Bzn.), F. 129—130°, ll. in A., Bzl. und Eg. — Das Sulfid (XI.) geht in Eg. mit HNO_3 (D. 1,4) über in *2,6-Dinitrophenol-4-methylsulfoxyd*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ (XIII.); hellgelbe Blättchen (aus h. W.), F. 150°; ll. in A., Eg. und h. W., l. in Alkali; gibt beim Kochen mit verd. HJ das Sulfid. — *Acetylverb.*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$; gelbe Nadeln (aus Bzl.-Bzn.), F. 137° unter Zers.; zll. in A., Eg. u. Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3039—49. 6/7. [27/6.] Marburg. Chem. Inst.) BLOCH.

E. Jungfleisch u. H. Leroux, Über das Lupeol. Beim Studium der Bestandteile der Guttapercha von Palaquium Treubi (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1218; C. 1906. II. 241) isolierten Vff. u. a. auch *Lupeolcinnamat*, klinorhombische Kristalle, $[\alpha]_D$ in 1%ig. Chloroformlsg. = +50° 0'. Das beim Verseifen dieses Esters entstehende *Lupeol*, $[\alpha]_D$ in 2%ig. Chloroformlsg. = +27° 24', bildet feine, in der Kälte in den üblichen Lösungsmitteln wl. Nadeln, welche beim langsamen Erhitzen bei 212°, beim raschen Erhitzen bei 190—192° schm., im letzteren Falle aber bei

weiterem Erhitzen wieder erstarren, um sich bei 212° von neuem zu verflüssigen. Dieser doppelte F. beruht auf der Leichtigkeit, mit welcher das Lupeol 1 Mol. W. verliert und in den korrespondierenden KW-stoff, das *Lupeylen*, übergeht. Diese Abspaltung von W. erfolgt langsam bereits bei 130° , rasch zwischen 150 und 160° . Das *Lupeylen* krystallisiert in feinen Nadeln, F. 212° , $[\alpha]_D = +24^{\circ}57'$, l. in Chlf. und Bromoform, wl. in PAe. Bei der Acetylierung des Lupeols bei 170° entsteht an Stelle des zu erwartenden Acetats *Lupeylen*, dagegen gelingt die Benzoylierung durch Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin bei 100° ohne Schwierigkeit.

Vff. erteilen dem Lupeol auf Grund ihrer Analysen und kryoskopischen Bestst. die Formel $C_{30}H_{50}O$. — Die Leichtigkeit des Überganges des Lupeols in *Lupeylen* erklärt auch die Verschiedenheit der Resultate, welche einerseits LIKIERNIK und COHEN, andererseits SACK und TOLLENS bei der Bromierung des Lupeols erhalten haben. Lupeol liefert ein Monosubstitutionsprod. vom F. 183° , *Lupeylen* ein Diadditionsprod. vom F. 160° . — Das Lupeol aus Bresk oder Djetulung gleicht dem aus Palaquium Treubi. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1435—37. [24/6.]) DÜSTERB.

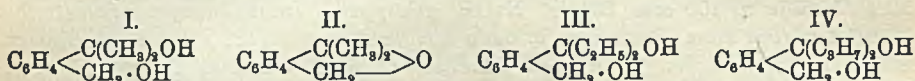
E. Puxeddu, *Einwirkung von Diazoniumsalzen auf das Vanillin*. Hierbei entsteht unter den verschiedensten Bedingungen immer nur eine *Disazoverb.* der Formel: $C_{10}H_{10}O_3N_4$ in einer Ausbeute von oft mehr als 70%. Zur Darst. der Verb. wurden 40 g Anilin mit 130 ccm rauchender HCl u. 200 ccm W. behandelt, in der Kälte mit 200 ccm 20%ig. $NaNO_2$ diazotiert und dann mit einer Lsg. von 30 g Vanillin in 150 ccm 20%ig. NaOH gekuppelt. Dunkelbraune, prismatische Nadelchen (aus konz. Essigsäure u. dann aus verd. A.), F. 122° , ll. in organischen Solvenzien, unl. in W., l. in verd. Alkalien zu einer blutroten Fl., unl. in verd. Mineralsäuren. Die Stellung der beiden Azogruppen ließ sich bisher nicht feststellen, zumal auch Reduktionsverss. mit Natriumamalgam, Zinnchlorür u. HCl, sowie Zink und Essigsäure kein Ergebnis lieferten. Mit Phenylhydrazin entstand ein gelbes, noch nicht völlig reines *Prod.*, F. 178° , wahrscheinlich ein Reduktionsprod. (Gaz. chim. ital. 37. I. 592—94. 20/6. [1/3.] Cagliari. Allgemeines Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

H. A. Miers und F. Isaac, *Die spontane Krystallisation binärer Mischungen; Versuche mit Salol und Betol*. Unter der „Übersättigungskurve“ einer binären Mischung verstehen die Vff. diejenige Kurve im Konzentrationstemperaturdiagramm, bei welcher die spontane Krystallisation einer Komponente bei Ausschluß von mechanischer Erschütterung und von Keimwrkg. beginnt. Der tiefste Punkt dieser Kurve wird der „hypertektische“ Punkt genannt. Die Verss. wurden mit *Salol* (Phenylsalicylat, F. = $42,5^{\circ}$) und *Betol* (β -Naphtholsalicylat, F. = 92°) ausgeführt. *Salol* krystallisiert in orthorhombischen Platten, *Betol* in monoklinen Platten, beide Krystalle sind sehr stark doppelbrechend. Die Temperaturen der spontanen Krystallisation der reinen Stoffe wurde zu 33 und 79° gefunden. Die Löslichkeitskurve beider Stoffe wurde dadurch festgestellt, daß je eine abgewogene Mischung geschmolzen u. bei verschiedenen Temperaturen mit einem Krystall geimpft wurde. Je nachdem ob dieser sich auflöste oder Esterung hervorrief, lag die gewählte Temperatur oberhalb oder unterhalb des Gleichgewichtspunktes. Das Eutektikum liegt bei 78% *Salol* und 22% *Betol* und einer Temperatur bei $32,5^{\circ}$. Auch die Übersättigungskurve wurde vollständig aufgenommen, die Einzelheiten der Verss. lassen sich nicht kurz wiedergeben und müssen daher im Original nachgelesen werden. Die Übersättigungskurven sind im allgemeinen, wie dies schon früher für wss. Lsgg. festgestellt worden war, den Löslichkeitskurven parallel. Schließlich wurden auch die Brechungsindices der geschmolzenen u. die Mikrostruktur der erstarrten Mischungen untersucht. Diese letztere ist davon abhängig, ob die Schmelze

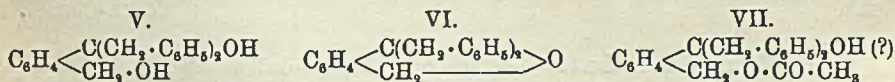
am Gleichgewichtspunkt oder unterhalb desselben erstarrt ist. Es liegt auf der Hand, daß dieser Umstand für geologische Probleme von Wichtigkeit ist. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 322—51. 10/7. [2/5.].) SACKUR.

Alexander Ludwig, *Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Phthalid*. Anschließend an Arbeiten verschiedener Autoren über das Verhalten der Carbonylgruppe von Phthalimid, Saccharin und Phthalsäureanhydrid bei Einw. von magnesiumorganischen Verbb. hat Vf. das Phthalid in gleicher Hinsicht untersucht. Dasselbe liefert unter Ringsprengung primäre u. zugleich tertiäre Dialkohole, die durch Wasserabspaltung in Benzodihydrofurfuranderivate übergehen. Um die Verwandtschaft letzterer Prodd. mit Phthalid, Phthalsäure etc. zum Ausdruck zu bringen, schlägt Vf. vor, sie als *Phthalanderivate* zu bezeichnen.

Das *Dimethyl-o-methylolphenylcarbinol*, $C_{10}H_{14}O_2$ = I., aus Phthalid u. Methylmagnesiumbromid und Zers. mit Eis, bildet kleine Rhomben aus A., F. 63—64°. — Wird die Zers. nicht durch Eis bewirkt, so erhält man das *Dimethyl- α -benzo- β,β' -dehydro- α,α' -furfuran* (*Dimethylphthalan*), $C_{10}H_{12}O$ = II., welches auch durch Dest. des obigen Carbinols bei gewöhnlichem Druck entsteht. Aromatisch nach Terpenen riechendes Öl; Kp. ca. 200°. — *Diäthyl-o-methylolphenylcarbinol*, $C_{12}H_{18}O_2$ = III., viereckige Blättchen aus W. + A.; F. 81—82°; ll. in A.; unl. in W. Die rote Lsg. in H_2SO_4 scheidet, in W. gegossen, *Diäthylphthalan* ab; Öl von aromatischem Geruch. — *Diisopropyl-o-methylolphenylcarbinol*, $C_{14}H_{22}O_2$ = IV., Krystalle aus A.;

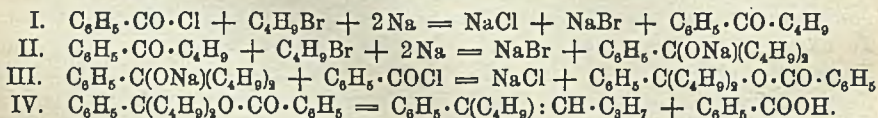


F. 107—108°; wl. in W. Die Lsg. in H_2SO_4 ist gelb. — *Dibenzyl-o-methylolphenylcarbinol*, $C_{22}H_{22}O_2$ = V., kleine Nadeln aus A.; F. 133—134,5°. Unl. in H_2SO_4 . Liefert beim Erwärmen mit Eg. + konz. HCl *Dibenzylphthalan* (VI.), kleine Rhomben aus W. + A.; F. 88—89°. — *Monoacetylderivat des Dibenzyl-o-methylolphenylcarbinols*



(VII.), entsteht durch Einw. von Acetylchlorid auf das Carbinol. Nadeln aus A.; F. 103—104°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3060—65. 6/7. [15/6.] Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Paul Schorigin, *Beiträge zur Kenntnis der Kondensationen, welche durch Natrium bewirkt werden*. Durch Einw. von Na auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Isobutylbromid in Bzl. entsteht nicht das erwartete Keton $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_4H_9$, sondern *Phenylisobutylisopropyläthen*. Für den Verlauf der Rk. nimmt Vf. 4 Phasen an, die durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



Die intermediäre B. eines tertiären Alkohols ist wahrscheinlich, weil bei der Einw. von Na auf Benzoesäureäthylester und Isoamylbromid das Phenyl-diisoamylcarbinol entsteht. Der Benzoesäureester spaltet sich bei der Dest. gemäß IV. — Bei dem Vers., den tertiären Alkohol $C_{16}H_{34}O$ nach GRIGNARD, aus Isobutylmagnesiumbromid und Benzoesäuremethylester herzustellen, wurde Phenylisobutyl-

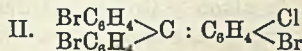
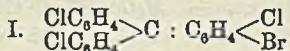
carbinol erhalten. — *Phenylisobutylisopropyläthen*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Öl; Kp_{20} , 124–126°; Kp_{10} , 110–112°; D^{16}_4 , 0,8731; n_{D}^{25} , 1,49762; Mol.-Refr. 68,21. Addiert in der Kälte leicht Br. — *Phenyldiisoomylcarbinol*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$, entsteht auch nach GRIGNARD aus Isoamylmagnesiumbromid und Benzoesäuremethylester. Sehr dicke, wenig bewegliche Fl. von schwachem Geruch; Kp_{24} , 179–181°; Kp_{14} , 163–165°; unl. in W.; D^0_4 , 0,9365; D^{17} , 0,9213; $n_{\text{D}}^{24,5}$, 1,49373; Mol.-Refr. 78,89. Bei der Dest. im Vakuum tritt teilweise Spaltung ein unter B. des ungesättigten KW-stoffs $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$, des *Phenylisoomylisobutyläthens*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11}):\text{CH}\cdot\text{C}_4\text{H}_9$. Dasselbe Prod. erhält man leicht durch Erwärmen von Phenyldiisoomylcarbinol mit Acetanhydrid. Leicht bewegliche Fl. von sehr schwachem Geruch; Kp_{18} , 153–155°; D^0_4 , 0,8859; D^{24}_4 , 0,8666; $n_{\text{D}}^{26,5}$, 1,49913; Mol.-Ref. 77,98. — Das *Phenylisobutylcarbinol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$, bildet sich aus Isobutylmagnesiumbromid sowohl durch Einw. von Benzoesäuremethylester wie von Benzoylchlorid. Fl. vom Kp_{14} , 121,5–122,5°; D^0_4 , 0,9667; D^{19}_4 , 0,9537; n_{D}^{24} , 1,50327; Mol.-Refr. 51,06. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3111–18. 20/7. [17/6.] Moskau. Chem. Lab. d. K. Techn. Hochsch.)

STELZNER.

H. O. Jones, *Die Löslichkeit von Stereoisomeren in optisch-aktiven Lösungsmitteln*. Vf. bestimmt die Löslichkeiten von *d*- u. *l*-Campher und *d*- u. *l*-Campheroxim in reinem Terpentin und von den beiden Oximen in *l*-Amylbromid durch Messung des Drehungsvermögens der Lsgg., bei den Lsgg. der Campheroxime in Terpentin auch durch Wägen des Rückstandes nach dem Eindampfen. Hierbei werden völlig gleiche Werte für die optischen Antimeren gefunden, auch ist es nicht möglich, *i*-Campheroxim oder Mandelsäure durch Krystallisation aus Terpentin zu spalten. Das Drehungsvermögen eines aktiven Lösungsmittels wird aber durch die gel. Substanz beeinflusst, worauf Rücksicht genommen werden muß, wenn man aus dem Drehungsvermögen der Lsg. das der gel. Substanz berechnen will. Es zeigt sich dies bereits darin, daß bei dieser Berechnung, falls das Drehungsvermögen des reinen Lösungsmittels eingesetzt wird, für die optischen Antimeren nicht numerisch gleiche Werte gefunden werden. Mischt man gleiche Volumina von Lsgg. gleicher Konzentration zweier optischer Antimeren in demselben Lösungsmittel, so kann man das neue Drehungsvermögen des Mittels messen. — 100 g Terpentin lösen bei 18° 8,68 g *d*- oder *l*-Campheroxim. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 27–29. 6/3. 1907. [26/11.* 1906.] CLARE College.)

FRANZ.

Adolf Baeyer, *Dibenzalaceton und Triphenylmethan*. (IX. Mitteilung; Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1156; C. 1905. I. 1246.) (Mitbearbeitet von Hans Aickelin.) Nach der neuerdings von GOMBERG (S. 57) wieder vertretenen Ansicht beruht die Färbung der Derivate des Triphenylcarbinols auf einer chinoiden Umlagerung; es käme also beispielsweise dem Bromid des Tri-*p*-chlortriphenylcarbinols Formel I. und dem Chlorid des Tri-*p*-bromtriphenylcarbinols Formel II. zu. Da



die chinoiden Teile dieser beiden Formeln identisch sind, so müßte bei Zers. der beiden Verbb. oder ihrer FeCl_2 -Doppelsalze mit W. in beiden Fällen die gleiche Menge Cl oder Br austreten. Diesbezügliche Verss. haben nun ergeben, daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr das Bromid des Trichlorderivats ausschließlich Br, und das Chlorid des Tribromderivats ausschließlich Cl abspaltet hiermit ist bewiesen, daß die fraglichen gefärbten Derivate nicht als chinoide Verbb., sondern als halochrome Salze des Triphenylcarbinols aufzufassen sind.

*Tri-*p*-chlortriphenylcarbinolbromid*, $\text{CBr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$, wurde durch Kochen von Tri-

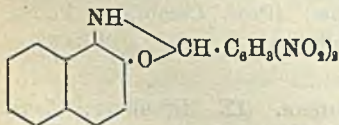
p-chlortriphenylcarbinol mit Acetyl bromid bereitet und krystallisiert aus Lg. in farblosen Nadeln vom F. 148°. — FeCl_3 -Doppelsalz, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{Br} \cdot \text{FeCl}_3$, braune Blättchen vom F. 217°, die bei der Zers. mit W. oder NaOH 3 Atome Cl u. 1 Atom Br abspalten. — FeBr_3 -Doppelsalz, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{Br} \cdot \text{FeBr}_3$, im durchfallenden Licht braune, im reflektierten grüne Prismen oder Tafeln vom F. 216°, die an w. W. alles Br , aber kein Cl abgeben. — Dem FeCl_3 -Doppelsalz des *Tri-p-bromtriphenylcarbinolchlorids*, $\text{CCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3 \cdot \text{FeCl}_3$, einem ziegelroten Krystallpulver vom F. 237°, wird durch W. oder NaOH alles Cl , aber kein Br entzogen. — Das FeCl_3 -Doppelsalz des *Tri-p-jodtriphenylcarbinolchlorids*, $\text{CCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{J})_3 \cdot \text{FeCl}_3$, wurde gleichfalls dargestellt; es bildet Krystalle von olivgrüner Oberflächenfarbe, die beim Zerreiben ein rotes Pulver liefern, und scheidet bei der Zers. mit NaOH kein J aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3083—90. 6/7. München. Chem. Lab. der Akad. der Wiss.)

HENLE.

Annie Homer, *Ein neuer gefärbter und fluorescierender Kohlenwasserstoff*. Der unter den Einw.-Prodd. von AlCl_3 auf Naphthalin (S. 600) gefundene KW-stoff $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ wird *Tetramethylethyren* genannt. Er ist all. in Bzl., Toluol, Xylol, CS_2 , CCl_4 und PAe., zl. in A. und Eg. In diesen Lsgg. zeigt er starke Fluorescenz, u. zwar in den roten, konz. Lsgg. eine grüne, in verd. gelben Lsgg. eine blaue. Das Absorptionsspektrum der Lsgg. zeigt ein Doppelband im Blau und ein Band im Violett; der KW-stoff selbst absorbiert das ganze blaue, grüne und gelbe Licht. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 194—95. 13/6. [11/3.*] Cambridge Newnham College.)

FRANZ.

Franz Sachs und Wladimir Brunetti, *Über einige neue Derivate des 2,4-Dinitrobenzaldehyds*. Zur Charakterisierung der *Aminonaphthole* (vergl. SACHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3024; C. 1906. II. 1430) wurden die mittels o,p-Dinitrobenzaldehyd zu gewinnenden Benzylidenderivate dargestellt. Die Dinitrobenzalaminonaphthole bildeten sich aus den Komponenten in essigsaurer Lsg. Von den übrigen Benzalverbb. unterscheidet sich das Derivat aus 1,2-Aminophenol durch seine Beständigkeit gegen SS , Unlöslichkeit in Alkalien etc.; ihm kommt vielleicht nebenstehende Formel zu. — *2,4-Dinitrobenzal- α -naphthylamin*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd in Eg. und α -Naphthylamin in 50%ig. Essigsäure erhalten. Orangefarbene, monokline Prismen aus Eg., F. 201 bis 203°; färbt sich bei 180° rot, ll. in w. Bzl., wl. in A., Ä., PAe.; unl. in W. — *2,4-Dinitrobenzal- β -naphthylamin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$. Gelbe Nadeln



aus Eg., F. 197—199°; ll. in Bzl. und Eg.; wl. in A.; swl. in Ä. und PAe.; 1 g l. sich in 40 ccm w. Eg. — *2,4-Dinitrobenzal-7-aminonaphthol* (2), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$, aus 7-Aminonaphthol (2); gelbe Nadeln aus Aceton, zers. sich bei 189°; l. in Aceton, Eg., in der Wärme in A., Ä.; wl. in Bzl. u. PAe.; l. in konz. H_2SO_4 mit roter, in alkoh. Alkalien mit dunkelroter Farbe. — *Methyläther*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$, aus dem Dinitrobenzalaminophenol und Dimethylsulfat in Ggw. von NaOH gewonnen. Sintert bei 203,5°, schm. bei 206—207°, l. in w. Aceton (1:12), Eg., Chlf., weniger l. in A., swl. in Bzl., Ä., PAe. — *2,4-Dinitrobenzal-4-aminonaphthol* (1), $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$. Rotbraune Nadeln aus Eg., schm. bei 216° unter Zers., l. in w. Eg., Aceton, weniger l. in A., wl. in Bzl., Ä., PAe., l. in alkoh. Alkalien mit blauer Farbe. — *Acetat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3$. Gelbe, sechsseitige Prismen aus Essigester, F. 210°; l. in Eg. und w. Chlf.; wl. in A., Bzl., Ä., PAe. — *2,4-Dinitrobenzal-3-aminonaphthol* (2), $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$. Gelbe Nadeln, schm. bei 204° unter Zers., ll. in Pyridin, in der Wärme in Eg., Bzl. (1:80), Essigester (1:50); l. in alkoh. Alkalien mit rotbrauner Farbe. — *Benzoylverb.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Färbt sich bei 185°; schm.

bei 243° unter Zers., l. in Essigester (1 : 45), Bzl. (1 : 60), Eg. und Chlf., wl. in A. u. Ä. — *2,4-Dinitrobenzal-5-aminonaphthol* (2), $C_{17}H_{11}O_6N_2$. Orangefarbene Nadeln aus 15 Tln. Essigester; sechsseitige Platten aus Nitrobenzol; F. 201° unter Zers., l. in Pyridin und Eg., wl. in A.; l. in alkoh. Alkalien mit dunkelroter Farbe. — *2,4-Dinitrobenzal-5-aminonaphthol* (1), $C_{17}H_{11}O_6N_2$. Tafeln aus Essigester, schm. bei 219°, l. in Essigester (1 : 25), l. in A., Eg., Aceton mit orangeroter, in alkoh. Alkalien mit dunkelvioletter Farbe. — *Verb. $C_{17}H_{11}O_6N_2$* (s. Formel), aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd und 1-Aminonaphthol (2). F. 201–202° ohne Zers., l. mit gelber Farbe in Pyridin, Aceton, Essigester, in der Wärme in Eg., Bzl., sonst wl.; die Lsg. in alkoh. Alkalien ist farblos. — *2,4-Dinitrobenzal-8-aminonaphthol* (2), $C_{17}H_{11}O_6N_2$. Rot-orangefarbene Krystalle, F. 216° unter Verkohlung; rotgelbe Nadeln aus Bzl., enthalten 1 Mol. Krystallbenzol; l. in Pyridin (dunkelrote Lsg.), in Essigester (1 : 14, orangerot), in Bzl. (1 : 25), in A. (1 : 50), in Ä. (1 : 180); die alkoh. Lsg. färbt sich auf Zugabe von wenig Alkali violett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3230–35. 20/7. [9/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

M. Cloetta, *Über Digitoxin und Digalen*. Die Abhandlung stellt eine Erwiderung auf die gegen Vf. von KILIANI gerichtete Arbeit (S. 83) vor. Aufrecht wird u. a. vom Vf. gehalten, daß die Digitaliswrkg. gleich zu setzen sei der Digitoxinwrkg. Er führt ferner seine Beobachtungen an, die seine Ansicht von der quantitativen Überführung des krystallisierten Digitoxins in das amorphe erhärten und die Möglichkeit einer dabei sich vollziehenden Addition ausschließen. Einen Grund, von der Formel $C_{41}H_{72-74}O_8$ für Digitoxin abzugehen, bestehe für ihn nicht. Schließlich beharrt Vf. auf seinem Standpunkte bezüglich der Wrkg. der Blätter, die in der Hauptsache auf die Ggw. von Digalen zurückzuführen sei. (Münch. med. Wehschr. 54. 987–88. 15/5. Zürich. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

H. Kiliani, *Über Digitoxin*. (Vgl. CLOETTA S. 83 u. KILIANI S. 83.) CLOETTA hat behauptet, das krystallisierte Digitoxin habe die Formel $C_{38}H_{46}O_{10}$ und das „Digalen“ die Formel $C_{14}H_{28}O_5$; die „ursprüngliche“ Formel des Digitoxins müsse die letztere sein; „bei der Krystallisation treten 2 Mol. zusammen“, u. durch Überführung des krystallisierten Digitoxins in den amorphem Zustand erleiden dessen Moleküle eine Halbierung, d. h. das Digitoxin soll dadurch zu Digalen werden. Gegen diese Angaben hat sich der Vf. bereits in einer früheren Mitteilung gewandt und sie neuerdings, durch eine Entgegnung CLOETTAS (s. vorst. Ref.) veranlaßt, experimentell nachgeprüft. — Festes Digalen ist im Handel nicht zu beschaffen. — Die Unterss. wurden mit einem Digitoxin von MERCK ausgeführt, das im Vakuum 1,3%o verloren und im Capillarrohr bei 200° noch fest und weiß blieb. — Angaben über ein Darstellungsverf. des amorphen Digalens aus krystallisiertem Digitoxin hat CLOETTA nicht gemacht. Chlf.-Lsgg. geben mit Ä. krystallinische Ndd., sind also hierfür nicht geeignet. Ein amorphes Prod. erhält man auf folgende Weise: a. Krystallisiertes Digitoxin wird in 85%ig. A. durch kurzes Aufkochen gelöst, die Lsg. in k. W. gegossen, der amorphe Nd. sofort abfiltriert und möglichst schnell im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet; b. krystallisiertes Digitoxin wird in 85%ig. A. ohne Erwärmen gelöst, die Lsg. in W. gegossen und der Nd. wie oben behandelt. Bei längerem Stehen mit der Fällungsfl. nimmt der anfangs gelatinöse Nd. allmählich eine körnig-krystallinische Beschaffenheit an. — Molekulargewichtsbest. für krystallisiertes Digitoxin: Gef. 681, 582 (in Chlf.), 676 (in A.); für amorphes Digitoxin: 507, 501, 515 (in Chlf.); ber. für Digitoxin, $C_{38}H_{46}O_{11}$: 638. — Die Bestat. an dem krystallisierten Digitoxin bestätigen die frühere Angabe des Vfs. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2457; C. 98. II. 1133), daß so hochmolekulare Substanzen nach der Siedepunktmethode nur schwankende Näherungswerte ergeben. — Glu-

coside, wie das Digitoxin, sind leicht spaltbar; diese Spaltung setzt an der empfindlichsten Stelle des Glucosidmoleküls ein, d. h. es wird Zucker gebildet. Diese B. erfolgt im vorliegenden Fall bereits beim Kochen mit 85%ig. A. nach obigem Verf. a.; die nach a. erhaltene Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. Das amorphe Prod. sintert im Gegensatz zu dem Ausgangsmaterial schon bei 150° und ist auch in Chlf. schwerer l. als dieses. Die Spaltung führt also keineswegs zu der von CLOETTA behaupteten Halbierung des Moleküls; aus $C_{84}H_{64}O_{11}$ wird zunächst ein Molekül mit C_{38} , vielleicht auch Digitoxigenin, $C_{22}H_{32}O_4$, entstehen. Auch die Molekulargewichtsbest. des „amorph gemachten“ Digitoxins widerlegen die Halbierungstheorie CLOETTAS. Sein Material ist wahrscheinlich ein Gemisch von Spaltungsprodd., vielleicht ein hochprozentiges Digitalein, gewesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2996—98. 6/7. [17/6.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Ed. Léger, *Über das Barbaloin; sein Vorkommen in den meisten Aloesorten; Zusammensetzung und Formel.* Die mit Socaloin, Curac- oder Curaloin, Capaloin, Jafaloin, Ugandaloin, Feroxaloin, Barbaloin bezeichneten Aloine sind sämtlich identisch. Vf. schlägt deshalb vor, diese Bezeichnungen bis auf Barbaloin fallen zu lassen. Bezüglich des Aloins der Zanzibaraloe besteht zurzeit eine gewisse Unsicherheit. Während TILDEN dieses Aloin für identisch mit Socaloin (Barbaloin) hält, unterscheidet es sich nach TSCHIRCH u. HOFFBAUER durch seine geringe Löslichkeit in Holzgeist und seinen F. 210—212° von den übrigen Aloinen. — Weiter verteidigt Vf. die von ihm aufgestellte Barbaloinformel $C_{11}H_{30}O_9$, für deren Richtigkeit die Spaltung des Barbaloins, die Best. des Mol.-Gew. des Acetylchlorbarbaloins u. zahlreiche, durch verschiedene Autoren ausgeführte Analysen sprächen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 513—17. 1/6. [1/5.*]) DÜSTERBEHN.

G. Hüfner und E. Gansser, *Über das Molekulargewicht des Oxyhämoglobins.* Vf. versuchten unter Benutzung der SCHLEICHER u. SCHÜLLschen Diffusionshülsen mit Hilfe des osmotischen Druckes den Beweis für die Größe des Mol.-Gew. des Oxyhämoglobins zu erbringen. Es wurde Rinder- und Pferdehämoglobin benutzt. Die Konzentration der Lsgg. wurde spektrophotometrisch bestimmt. Das angewandte Hämoglobin wurde frisch dargestellt, war alkoholfrei und wurde dreimal ohne A. umkrystallisiert. Als Mittelwert wurde für Pferdehämoglobin das Mol.-Gew. 15115, für Rinderhämoglobin 16321 bestimmt. Vf. folgern aus diesen osmotischen Verss., daß das Mol.-Gew. des krystallinisch zu gewinnenden Oxyhämoglobins der bisher ermittelten Größe entspricht, und daß ein Mol. Oxyhämoglobin aus einem Mol. Sauerstoff und einem Mol. Hämoglobin zusammengesetzt ist. Ob die Mol.-Gew. des Pferde- und Rinderhämoglobins voneinander verschieden sind, ist noch zweifelhaft. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1907. 209—16. [30/7.]) BRAHM.

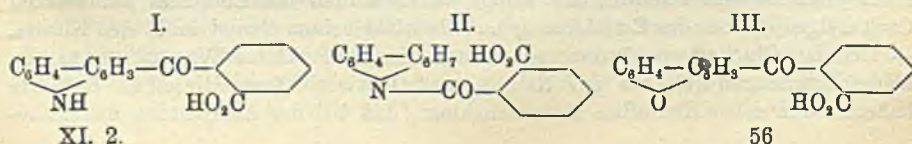
I. Szeleter, *Oxydation des Oxyhämoglobins.* Durch Behandlung einer wss. Lsg. von Oxyhämoglobin mit H_2O_2 tritt unter schwacher CO_2 -Entw. Entfärbung ein, und man erhält eine weiße, amorphe, sehr hygroskopische Substanz, die bei der Biuretrk. Rotfärbung zeigt. Sie ist l. in W. und starken SS. und koaguliert nicht in der Wärme. A. fällt sie in farblosen Flocken, ebenso Neutralsalze, Ferrocyankalium, Metaphosphorsäure und Alkaloidreagenzien. Die Substanz enthält Fe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 203—5. [16/7.*]) LÖB.

Julius Schmidt und Richard Schall, *Über Dihydrocarbazol.* Durch Reduktion von Carbazol mit Na und siedendem Amylalkohol entsteht, außer dem bereits von ZANETTI auf dem gleichen Wege erhaltenen Tetrahydrocarbazol, auch

das letzte noch unbekannte Hydrierungsprodukt, das *Dihydrocarbazol*, $C_{12}H_{11}N$. Wegen seiner großen Ähnlichkeit mit dem Carbazol ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die Hydrierung nicht im Pyrrol-, sondern im Benzolkern stattgefunden hat, und zwar wahrscheinlich in 1 u. 4, wie sich durch Berücksichtigung der THIELESchen Theorie über konjugierte Systeme von Restvalenzen ergibt. Zur sicheren Unterscheidung des Dihydrocarbazols vom Carbazol eignen sich, neben den Nitraten, besonders die Nitrosoverb. — Nach der Analyse scheint das Dihydrocarbazol nicht als solches, sondern mit Carbazol in Form von Mischkrystallen, $C_{12}H_9N \cdot C_{12}H_{11}N$, vorzuliegen. Das Prod. bildet Blättchen aus Toluol von konstantem F. 228—229° (Carbazol, F. 245—246°; Kp. 337—338°. — Pikrat, $C_{12}H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, braunrote Nadeln aus h. Bzl.; erweicht bei 165°; F. 179—180°. — Das *Pikrat des Carbazols* bildet feurigrote Nadeln vom F. 186—187°. — *Nitrosodihydrocarbazol*, $C_{12}H_{10}ON$, durch Behandeln von Dihydrocarbazol in Ä. u. 30%_{ig}. Essigsäure mit Natriumnitrit. Mkr., verfilzte, goldgelbe Nadeln aus k. A. durch W.; erweicht bei 65°; F. 72—73° unter lebhafter Zers. Schon beim Erwärmen mit A. auf 50° tritt unter lebhafter Gasentw. Rückbildung von Carbazol ein. Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit gelang die Darst. eines Acetyl-, bezw. Benzoylderivates nicht. — Das *Nitrosocarbazol* dagegen schm. erst bei 82° und zers. sich noch nicht bei 100°. — Die Reduktion des Dihydrocarbazols zu *Hexahydrocarbazol* mit HJ und P vollzieht sich leichter als die des Carbazols. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3225—30. 20/7. [4/7.] Stuttgart. Lab. f. allg. Chem. an d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

Rudolf Stümmer, *Über die Kondensationsprodukte von Carbazol und von Biphenylenoxyd mit Phthalsäureanhydrid*. (Vgl. GOLDSCHMIEDT u. LIPSCHITZ, Monatshefte f. Chemie 25. 1164; C. 1905. I. 362.) Übergießt man 10 g fein zerriebenes Phthalsäureanhydrid und 10 g (= 0,9 Mol.) Carbazol mit $1\frac{1}{2}$ l reinem CS_2 und trägt in das Gelöste allmählich 15 g $AlCl_3$ ein, so entsteht nicht die erwartete *Carbazol-o-keleobenzoessäure* (I.) (diese ist vermutlich die S., die bei einem Vers. angetroffen worden ist; sie bildete Krystalle vom F. 312°, die swl. sind in A. und mit k. konz. H_2SO_4 starke Rotfärbung geben, welche beim Verdünnen mit W. über Violett und Blau umschlägt), sondern *N-Carbonylcarbazol-o-benzoessäure* oder *Di-o-diphenylenphthalamidsäure*, $C_{20}H_{15}O_4N$ (II); weiße, rhombische Tafeln (aus A.), sintert über 150°, ist bei 190° ganz flüssig und zers. in die Komponenten; ll. in Methylalkohol, A. und Bzl., in konz. H_2SO_4 beim Erhitzen unter schwacher Rosafärbung. Die h. Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt mit 1 Tropfen HNO_3 keine, die k. Lsg. schwache Färbung; die mit einer Spur W. versetzte Lsg. in k. H_2SO_4 gibt mit HNO_3 Grünfärbung, beim Erhitzen die Carbazolrk.; wird beim Umkrystallisieren aus h. Eg. in die Komponenten gespalten. Ag-Salz; amorph, zers. sich bei 146°. — *Methylester*, $C_{21}H_{15}O_4N$; kleine Krystalle, F. 194—201° unter Zers.; ll. in Methylalkohol, A., Ä. und Chlf.; l. in k. konz. H_2SO_4 ohne Färbung. — *Amid*, $C_{20}H_{14}O_4N_2$; man verwandelt die S. mittels Thionylchlorid in das Chlorid und behandelt dieses mit konz. NH_3 . Weiße Täfelchen (aus Pyridin), bräunen sich bei 200°, F. 235 bis 238° unter Zers.; gibt mit k. konz. H_2SO_4 schwache Blaufärbung, die auf Zusatz von 1 Tropfen HNO_3 sehr intensiv wird.

Aus 20 g Phthalsäureanhydrid, 20 g Biphenylenoxyd bei 30-stünd. Kochen mit PAe. (Kp. über 60°) unter Eintragen von 25 g $AlCl_3$ entsteht *Biphenylenoxydketo-o-benzoessäure*, $C_{20}H_{12}O_4$ (III.); farblose Täfelchen (aus Methylalkohol),



drids gleiche Mengen der Ester entstehen, was jedoch (vgl. oben) nicht der Fall ist; es beeinflussen daher auch hier Konstitutionseinflüsse den Verlauf der Esterbildung (wohl gleichfalls der N im Ring). (Monatshefte f. Chemie 28. 439—46. 31/5. [14/3.*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

Wilhelm Koenigs, *Über partiell (4-fach) hydrierte Pyridinbasen*. (Mitteilung von C. Bernhart u. J. Ibele.) In Fortsetzung früherer Verss. (KÖNIGS, BERNHART, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3042. 3928; C. 1905. II. 1347; 1906. I. 193) haben Vff. auch das β -Äthylpyridin und das *s*-Trimethylpyridin mit Na und A. reduziert. Ersteres liefert, neben einem Tetrahydroderivat, überwiegend Hexahydro β -äthylpyridin, letzteres fast nur Hexahydroprod. Die bisher gesammelten Erfahrungen lassen indessen noch keine Entscheidung darüber zu, wie weit die angewandte Reduktionsmethode zur Gewinnung vielfach hydrierter Pyridinbasen einer Verallgemeinerung fähig ist. In den Tetrahydroderivaten scheinen sekundäre Basen vorzuliegen. Bemerkenswert ist die große Beständigkeit der ungesättigten Basen gegen Reduktionsmittel. — Verss., vom Tetrahydroaldehydkollidindibromid durch HBr-Abspaltung zu einem Dihydroaldehydkollidin zu gelangen, waren erfolglos. Beim Kochen mit W. werden in genannter Verb. die beiden Br-Atome durch Hydroxyl ersetzt. — Eine Aufspaltung des Pyridinringes, wie sie bei der Benzoylierung des Δ^2 -Tetrahydro- α -picolins stattfindet, tritt beim Tetrahydroaldehydkollidin nicht ein. — Eine Verbesserung der Darst. der Tetrahydropyridinbasen durch Anwendung von Methylalkohol und Na, bezw. Natriumamalgam und W. war nicht zu erreichen.

Tetrahydro- β -äthylpyridindibromid; das HBr-Salz, $C_7H_{13}NBr_2 \cdot HBr$, entsteht durch Behandeln des HBr-Salzes des Reduktionsprod. von β -Äthylpyridin mit Br in Chlf. unter Kühlung und bildet Nadelchen aus h. A.; F. 173° unter stürmischer Zers.; wl. in Chlf.; fast unl. in Essigester. — Durch Einw. von Natriumnitrit auf die Lösung in verd. H_2SO_4 entsteht Nitroso-4-tetrahydro- β -äthylpyridindibromid, $C_7H_{13}ON_2Br_2$, Prismen aus Ä. bei langsamem Verdunsten; F. $90-91^\circ$. — Die Mutterlaugen des HBr-Salzes des Tetrahydro- β -äthylpyridindibromids liefern neben dieser Nitrosoverb. auch ein harziges Prod. Wird dieses mit konz. HBr eingedampft, so erhält man aus Methylalkohol durch Ä. das HBr-Salz der Verb. $C_7H_{13}NBr_2$, Nadelchen; F. 195° unter Zers.; zll. in Methylalkohol und W.; wl. in A.; swl. in Chlf. — *Hexahydro- β -äthylpyridin*, Kp_{720} . $148-150^\circ$; HCl-Salz, F. $145-146^\circ$. — HBr-Salz, F. $130-131^\circ$. — *Tetrahydro- β -äthylpyridin*, $C_7H_{13}N$, durch Reduktion des Dibromids mit Zinkstaub und verd. H_2SO_4 ; Öl von piperidinähnlichem Geruch; $Kp_{724.5}$. $157-159^\circ$; zll. in W. — HCl-Salz, krystallinisch; sl.; sehr hygroskopisch. — HBr-Salz, harzig. — $(C_7H_{13}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, Krystalle aus verd. HCl; F. $164-165^\circ$ unter Zers.; swl. in A. — Das Au-Salz bildet leicht zersetzliche Prismen; F. 89° nach vorherigem Sintern. — Pikrat, Nadelchen; F. $123-125^\circ$; ll. im A. — Saures weinsaures Salz, $C_7H_{13}N \cdot C_4H_6O_6$, Tafelchen aus A.; F. 134° . — HBr-Salz des Hexahydro-*s*-trimethylpyridins, gereinigt durch Fällen der Lsg. in A. mit Essigäther; schm. noch nicht bei 270° . — *Isoneres bromwasserstoffsäures Hexahydro-*s*-trimethylpyridin*, $C_8H_{18}NBr$, Nadelchen; F. $204-209^\circ$; ll. — *Kopellidin*, durch 15-16-stdg. Erhitzen von Tetrahydroaldehydkollidin mit HJ und P auf ca. 220° . — HBr-Salz, Nadelchen aus Bzl.; F. $174-175^\circ$. — HCl-Salz, Nadelchen aus A. und Essigäther; F. $173-174^\circ$. — *Tetrahydroaldehydkollidindibromid*, F. $107-108^\circ$. — *Aldehydkollidin*, $C_8H_{11}N$, entsteht durch Erwärmen des HBr Salzes der vorigen Verb. mit 50%iger Essigsäure und Silberacetat oder durch Kochen mit Eg., Natriumacetat und Br, sowie beim Erhitzen für sich bis zum F. — $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$; F. $180-181^\circ$. — Goldsalz, Nadelchen; F. unscharf 193° . — Pikrat, Nadelchen aus Essigäther oder W.; F. $164-165^\circ$. — *Hexahydrodioxyaldehydkollidin*, $C_8H_{17}O_2N$,

durch 12-std. Kochen von Tetrahydroaldehydkollidindibromid in W. und Behandeln mit NaOH; Nadelchen aus Ä.; F. 155°; sublimiert unzers.; all. in W. und A.; l. in Chlf.; wl. in Bzl. — HBr-Salz, Nadelchen aus A. und Essigäther; F. 180—181°. — $C_8H_{17}O_2N \cdot HCl$, Krystallpulver aus A. und Essigäther; F. 200—201°; ll. in W. und A.; fast unl. in Chlf. — Pikrat, Gold- und Platinsalz sind all. in W. — *N-β-Naphthalinsulfotetrahydroaldehydkollidin*, $C_{18}H_{17}O_2NS$, durch 12—14-std. Schütteln von Tetrahydroaldehydkollidin mit 20%iger NaOH und β-Naphthalinsulfoclorid in Ä. Sternförmig angeordnete Blättchen aus Ä. + Lg. bei langsamem Verdunsten. F. 71—72°; ll. in A. und Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3199—3210. 20/7. [19/6.] München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

F. Buckney, *Eine optisch-aktive Tetrahydrochinolinverbindung*. Durch fraktionierte Krystallisation des *Allylkairolinium-d-bromcamphersulfonates* gelang zum ersten Male die Spaltung einer asymm. Verb. in die aktiven Komponenten für den Fall, daß die Aktivität durch ein N eines Ringes bedingt ist (vgl. WEDEKIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1838; C. 1905. II. 27). — *Allylkairoliniumjodid* entsteht aus molekularen Mengen Methyltetrahydrochinolin (Kairolin) und Allyljodid in der Kälte; es bildet gelbe Prismen aus Essigester, F. 130°. — Beim Erwärmen in Aceton mit Silber-d-bromcamphersulfonat erhält man *Allylkairolinium-d-bromcamphersulfonat*, Krystalle, ll. in Aceton und Essigester, wl. in Toluol. Wiederholtes Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Essigester mit wenig Toluol ergibt zwei Arten von Krystallen, die mechanisch getrennt werden können: *l-Allylkairolinium-d-bromcamphersulfonat*, $C_{19}H_{23}O_4NBrS$, farblose Krystalle aus Essigester, F. 164°, wl. in Essigester; $[\alpha]_D = 39,16^\circ$ (0,1610 g in 17,123 g wss. Lsg.), $[M]_D = 195^\circ$; $[M]_D$ für das basische Ion berechnet = ca. -75° . — *d-Allylkairolinium d-bromcamphersulfonat*, $C_{19}H_{23}O_4NBrS$, Nadeln aus einem Gemisch von Essigester u. Toluol, F. 153,5°, ll. in Essigester; $[\alpha]_D = 68,6^\circ$ (0,1678 g in 17,457 g der wss. Lsg.); $[M]_D = 342^\circ$; $[M]_D$ für das basische Ion = $+72^\circ$. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 177—78. 13/6. [11/3.*] Sidney. Sussex College.) FRANZ.

Vittorio Pavesi, *Nochmals über das Aporhein und die anderen Alkaloide von Papaver dubium*. In Ergänzung und Berichtigung der früheren Angaben (C. 1905. I. 826; 1906. I. 690) macht Vf. folgende Mitteilungen: Die Alkaloidmenge in den Organen von Papaver dubium schwankt je nach den äußeren Bedingungen von 0,004—0,025%. Die Extraktion des getrockneten Materiales geschah mit w. 95%ig. A. Das freie Aporhein, $C_{18}H_{16}O_2N$, bildet eine farblose, harzähnliche, amorphe, weiche, allmählich erhärtende M., die entgegen früheren Angaben nicht zu krystallisieren vermag; all. in Ä., Chlf., CS_2 , PAe., A., swl. in W. u. Alkalien. Salze des Aporheins: Chlorhydrat, $C_{18}H_{16}O_2NHCl$, kleine Krystalle (aus W. oder A.), bei 215° sich zers. und anscheinend bei 230° schm., im trockenen CO_2 -Strom bei 220—240° sublimierbar; 1 Tl. Salz l. in 650 Tln. W. von 0°, bezw. 20 Tln. sd. W., zl. in w. 95%ig. A. Neutrales Sulfat, weiße Nadelchen. Nitrat, farblose Nadelchen, wl. in k., zl. in w. W. Acetat, Nadelchen, mit W. sich leicht zers. Pt-Salz, $(C_{18}H_{16}O_2NHCl)_2PtCl_4$, rhombische Tafelchen. Die Salze von Aporhein werden durch die meisten Alkaloidreaktive gefällt, charakteristisch ist das Verhalten des Aporheins und seiner Salze (mit Ausnahme des Nitrats) gegen: a) H_2SO_4 , D. 1,84: zuerst farblose, dann gelbe Lsg., b) gegen Formaldehyd: hellblaue, dann fast schwarze Färbung, c) FRÖHDES Reaktiv (0,1 g Ammoniummolybdat in 10 ccm konz. H_2SO_4): schwarzviolette Färbung, und d) HNO_3 , D. 1,5 (auch das Nitrat): violette, dann blutrote und schließlich gelbe Färbung. Das in verd. H_2SO_4 gel. Aporhein reduziert rasch $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg. 1%ig. Lsgg. des Chlorhydrats bleiben, vor Licht geschützt, farblos, färben sich am Sonnenlicht braun. Beim Ausschütteln

einer 14 Tage insolierten Chlorhydratlsg. mit Ä. wurde eine von Aporhein verschiedene Base, *Aporhegenin*, weiße Nadelchen, erhalten, das mit Formaldehyd eine graue und mit FRÖHDES Reaktiv eine gelbgrüne Färbung gibt. — *Aporheidin*. Diese Base bildet sich aus dem Aporhein durch w. verd. HCl und begleitet offenbar das letztere Alkaloid im Milchsaft von *Papaver dubium*. Feine weiße Nadelchen (aus A.), F. 124–125°, die bei Tiervers. sich als ungiftig erwiesen. Aporheidin gibt mit konz. H₂SO₄ eine zunächst farblose, dann schwach violette Lsg., mit FRÖHDES Reaktiv eine braune, mit Formaldehyd eine rotbraune und mit HNO₃, D. 1,5, eine gelbliche Färbung. PtCl₄ gibt einen flockigen, aus nadelförmigen Kryställchen bestehenden Nd. (Gaz. chim. ital. 37. I. 629–36. 20/6. [Jan.] Piacenza.)

ROTH-Cöthen.

E. G. Willcock u. W. B. Hardy, *Vorläufige Mitteilung über die Anwesenheit des Phosphors in kristallisiertem Eiereiweiß*. Der von OSBORNE u. CAMPBELL (Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 422; C. 1900. II. 539) im Hühnereiweiß nachgewiesene Phosphor ist ein integrierender Bestandteil der Proteidmolekel. Er ist nach dem Unlöslichmachen des Proteids durch Behandlung mit A. weder durch 50%ig. Essigsäure, noch durch schwach saure Kochsalzlsg. zu entfernen; da er nur beim Veraschen in Ggw. von KNO₃ u. K₂CO₃, nicht aber in der reinen Asche nachzuweisen ist, so muß er organisch gebunden sein. Der P-Gehalt verschiedener Präparate beträgt im Mittel 0,13%. Aus dieser Zahl und dem von HOPKINS ermittelten S-Gehalt von 1,57% berechnet sich das atomistische Verhältnis: 12S : 1P und ein Mol.-Gew. von 23800 für das Proteid. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 119–20. 6/3. [20/2.] Newnham Coll., GONVILLE u. CAIUS College.) FRANZ.

W. B. Hardy, *Über Globuline*. Vf. wiederholt seine früheren Mitteilungen (Journ. of Physiol. 33. 251; C. 1906. I. 688) und gibt weiter Viscositätsmessungen. Mit wachsender Konzentration wächst die Viscosität; aber der Zuwachs ist viel größer für Alkaliglobulin, als für Säureglobulin, und für dieses größer als für Salzglobuline. In Lsgg. von letzteren sind keine Proteinionen; dabei ist ihre Viscosität geringer, als in den beiden anderen Lsgg., die Ionen enthalten. In Säureglobulin ist die Ionenkonzentration geringer, als in Alkaliglobulin. Vf. findet für 7,59 g Globulin im Liter die Viscositätswerte: W. = 1, MgSO₄-Globulin 4,66, HCl-Globulin = 15,5, NaOH-Globulin = 67,9, so daß die innere Reibung mit der Proteinienkonzentration wächst. Die Darlegung und Diskussion der Lösungsverhältnisse der Globuline in Diagrammen, welche Vf. anfügt, entzieht sich der auszugsweisen Wiedergabe. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 413–26. 8/7. [9/4.]) LÖB.

Georges Dreyer und Olav Hanssen, *Über die Koagulation der Eiweißstoffe durch die Wirkung des ultravioletten Lichtes und des Radiums*. Vf. stellten folgendes fest: 1. Serumalbumin und Eialbumin koagulieren bei langer Bestrahlung mit intensivem, ultraviolettem Licht (Eisen- oder Silberelektrodenlichtbogen); stärker in saurer, schwächer in alkal. oder neutraler Lösung. Globulin koaguliert am leichtesten. — 2. Fibrinogen bleibt klar in Lsg. und gerinnt nach der Bestrahlung auch beim Erwärmen merklich weniger. — 3. Pferdeserum koaguliert nur schwach, bei Zusatz von Eg. bis zur schwach sauren Rk. besser. — 4. Syntonin koaguliert nicht. — 5. Ebensowenig Pepton, dessen Lsg. sich färbt. Casein verhält sich ebenso. — 6. Vitellin koaguliert am stärksten, fällt quantitativ aus. — 7. Eine braune Lecithinlsg. entfärbt sich und bleibt klar.

Bei Bestrahlung der koagulierenden Lsgg. in flachen Schalen bilden sich Eiweißhäute von mit der Natur der Substanz wechselnder Dicke. Das Vitellin koaguliert auch unter der Einw. der Ra-Strahlen. Globulin, Fibrinogen, Lsgg. von Ricin, Trypsin, Agglutin zeigen dieses Verhalten nicht, obgleich die

Fähigkeit der letzteren, Blut und Bakterien zu agglutinieren oder enzymatisch zu wirken, durch Ra-Strahlen herabgesetzt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 234—36. 22/7.) LÖB.

Physiologische Chemie.

A. Heffter, Die reduzierenden Bestandteile der Zelle. Der Vf. nimmt zwei verschieden verlaufende *Reduktionsprozesse in den Geweben* an, nämlich Reduktionen, die durch Cyanwasserstoff gehemmt werden (Reduktion von Nitraten u. von Nitrobenzol) und solche, die durch HCN nicht gehemmt werden (Reduktion von Farbstoffen, von S zu H_2S , von Arsensäure zu arseniger S., von Kakodylsäure zu Kakodyl). In der vorliegenden Abhandlung betrachtet der Vf. nur die letztere Gruppe und beabsichtigt, die für das Ovalbumin (HEFFTER u. HAUSMANN, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 213; C. 1904. I. 1014) angenommene Erklärung der Reduktionswirkung auch auf die in den Geweben u. Zellen verlaufenden Reduktionsprozesse auszudehnen.

Über die reduzierenden Eigenschaften des Cysteins. Cystein, Thio- glykolsäure, α - u. β -Thiomilchsäure geben den H ihrer SH-Gruppe an S oder den Luftsauerstoff ab. Cystein aus Menschenhaarcystin reduziert S schon bei gewöhnlicher Temperatur erheblich, Cystein aus Pferdehaarcystin erst bei 35—40°. Menschenhaarcystin besteht vorwiegend aus Nadeleystin und ist zum Teil in die Racemform übergegangen, Pferdehaarcystin ist reines Tafelcystin. Rac. Cystein hat also ein leichter bewegliches H-Atom, als die l-Verb. In der Tat reagiert r-Cystein sehr prompt mit S, ist also leichter autoxydabel als l-Cystein. r-Cystein spaltet auch, im Gegensatz zu l-Cystein, beim Kochen der wss. Lsg. leicht H_2S ab. Aus alledem schließt der Vf., daß die reduzierende Wrkg. auf S, d. h. die Beweglichkeit des reagierenden H-Atoms, von der räumlichen Konfiguration beeinflußt werden kann. Cystein verliert unter den Bedingungen der Säurespaltung des Eiweiß, gleichwie Ovalbumin seine reduzierende Wrkg.; das gleiche geschieht bei Einw. von Oxydationsmitteln ($FeCl_3$, Br, J) auf Cystein, Thiomilchsäure und Thio- glykolsäure einerseits, auf Ovalbumin und reduzierende Bestandteile der Gewebe andererseits. Die genannten SH-Verbb. üben gleiche Reduktionen aus wie die von Organen oder Organ- und Zellextrakten bekannten; sie reduzieren Arsensäure zu arseniger S., Jodate zu Jodiden, Tellurite u. Tellurate zu Te, Selenite u. Selenate zu Se, $HgCl$ zu Hg, Kakodylsäure zu Kakodyl, Pikrinsäure zu den auch im Organismus und durch Bakterienwrkg. entstehenden Körpern, der Aminoverb. (nachgewiesen mittels des rotvioletten Azofarbstoffs) dem Phenol und dem roten Farbstoff; sie reduzieren den Blutfarbstoff, Methylenblau, Indigoschwefelsäure, Guajacblau, nicht aber Nitrate, Nitrobenzol u. Nitrobenzaldehyd. Diese Beobachtungen zeigen, daß zwischen den reduzierenden Eigenschaften gewisser Sulfhydrylverbb., besonders des Cysteins, und denen der tierischen und pflanzlichen Zellen (etwa Leberbrei oder Hefeextrakt) weitgehende Analogien bestehen. Auch haben die SH-Verbb. mit den reduzierenden Bestandteilen der Gewebe gemeinsam, daß sie mehr oder weniger leicht autoxydabel sind. Will man die reduzierenden Eigenschaften der Gewebe als Wirkungen von Reduktasen oder Hydrogenasen auffassen, so ist das Cystein geradezu das Modell eines reduzierenden Fermentes.

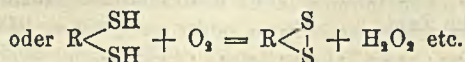
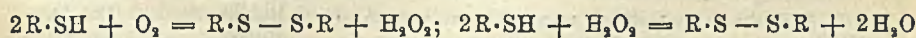
Der Nachweis von Sulfhydrylgruppen in den Geweben. Zu diesem Nachweis benutzte der Vf. Nitroprussidnatrium (vgl. MÖRNER, Nachweis des Cysteins, Ztschr. f. physiol. Ch. 28. 611; C. 1900. I. 46). Von SH-Verbb. reagierten mit ihm positiv (d. h. gaben in alkal. Lsg. ähnliche Purpurfärbung wie Alkalisulfide) Äthylmercaptan, Thio- glykolsäure, α - u. β -Thiomilchsäure, Cystein, Thiophenol u.

Benzylmercaptan, negativ verhielten sich Rhodanwasserstoff, reine Thioessigsäure und Thiobenzoesäure. Mit der Eigenschaft, die Nitroprussidrk. zu geben, geht parallel das Vermögen, reduzierende Wirkungen auszuüben. Die *Nitroprussidrk.* ist also zum *Nachweis von reduzierenden Sulfhydrylgruppen* allgemein brauchbar. Überträgt man diese Prüfung auf reduzierende Zellextrakte, so findet man, daß ein *was.* Extrakt von Acetondauerhefe (der alle reduzierenden Eigenschaften des „*Philothions*“ zeigte), von Niere und Leber die Rk. gibt; daß man ferner, wenn man frische Schnittflächen der Organe selbst mit NH_3 u. dann mit verd. Nitroprussidnatriumlag. bestreicht, starke Rk. bei Leber, quergestreiftem Muskel, Nieren- und Nebennierenmark, Gehirn und Darmschleimbaut, schwache Rk. bei Nierenrinde, Herzmuskel, Lunge, Unterhautzellgewebe und Aortenendothel eines Kaninchens erhält. Bei Ggw. von Luft oder Oxydationsmitteln fällt die Rk. negativ aus. Es kommen also in einer großen Anzahl *tierischer Organe*, bes. solcher mit starkem Reduktionsvermögen, Substanzen vor, die sich gegen *Nitroprussidnatrium* wie SH-Verbb. verhalten. — Die anderen in Betracht kommenden Bestandteile der Gewebe, Aceton u. Kreatinin, geben nicht die gleiche Rk. Von Eiweißkörpern geben die mit S nicht reagierenden, wie Serumeiweiß, Fibrin, Erioglobulin, Keratin u. WITTE-Pepton negative Nitroprussidrk., das mit S reagierende Ovalbumin (in Flockenform) positive Rk. Behandlung des Ovalbumins mit S bringt die Nitroprussidrk. zum Verschwinden. Es zeigt sich also wieder ein ganz paralleles Verhalten der SH-Verbb. einerseits u. der reduzierenden Eiweißkörper u. Gewebsbestandteile andererseits: Die Nitroprussidrk. und die Reduktion des S sind gleichzeitig vorhanden und verschwinden gleichzeitig durch Oxydation.

Umwandlung nicht reduzierender Eiweißkörper in reduzierende. Nicht reduzierende Eiweißkörper enthalten den S wahrscheinlich in cystinartiger Bindung, $\text{R}\cdot\text{S} - \text{S}\cdot\text{R}$; man kann unter Vermeidung stärkerer H- oder OH-Ionenkonzentrationen solche *Disulfide* in Sulfhydrylverbb. umwandeln mittels 10%iger *Natriumsulfid*lag. Wurden die mit S nicht reagierenden Eiweißkörper mit Na_2SO_3 reduziert, so zeigten nunmehr ebenfalls keine Rk. mit S (u. auch mit Nitroprussidnatrium) Gelatine, Casein, Erioglobulin u. Fibrin, starke oder deutliche Rk. mit S (oder Nitroprussidnatrium) gaben oxydiertes Ovalbumin, Serumglobulin und Wittepepton, schwache Rk. gab Keratin. Diese Reduktionsverss. weisen wiederum auf die Analogie im Verhalten der Eiweißkörper und der Sulfhydrylverbb. hin.

Das quantitative Verhältnis der H_2S -Bildung durch Eiweiß. Durch Versuche mit krystall. Ovalbumin und Schwefel stellte Vf. neuerdings fest, daß die H_2S -Bildung analog wie bei den SH-Verbb. ein zeitlich beschränkter Vorgang ist und in bestimmten Gewichtsverhältnissen zur Menge des angewandten Eiweißkörpers stattfindet; sie ist also nicht als katalytische Rk. zwischen H_2O u. S (Ansicht SCHMIEDEBERGS), sondern als chemische Umsetzung zwischen S und Eiweißkörper aufzufassen.

Der leicht bewegliche Wasserstoff übt nicht nur starke Reduktionswirkung aus, er ist auch fähig, sich mit molekularem Sauerstoff zu verbinden. Daher sind die Sulfhydrylverbb. der Gewebe autoxydabel. Hierdurch ist wenigstens teilweise die Sauerstoffaffinität der Zellen zu erklären, andererseits die Möglichkeit der *Wasserstoffperoxydbildung* gegeben:



Die Sulfhydrylverbb. gehörten nach der Klassifikation von ENGLER u. WEISSBERG zu den Pseudoxydasen.

Faßt man die erhaltenen Resultate zusammen, so ergibt sich der Nachweis, 1., daß alle Reduktionen, die durch Cyanwasserstoff nicht gehemmt werden, durch den labilen Wasserstoff von Sulhydrilverb. ausführbar sind; 2., daß in den reduzierenden Organen und Organextrakten Bestandteile nachweisbar sind, die SH-Gruppen enthalten, und daß diese Reduktionen durch tierische u. pflanzliche Zellen keine Fermentwirkungen („Reduktase“) sind, sondern sich zurückführen lassen auf die Anwesenheit dieser eiweißartigen Stoffe, welche eine oder mehrere SH Gruppen enthalten. (Mediz.-Naturwiss. Archiv 1. 81—104. 15/7. Marburg. Pharmakol. Inst. der Univ.)

BLOCH.

O. A. Oesterle, *Über einen Bestandteil des Holzes von Morinda citrifolia L.* Morindin findet sich weder in alkoh., noch in wss. Auszügen des Holzes von *Morinda citrifolia*. — Der Rückstand der alkoh. Auszüge wurde in Chlf., dann in Bzl., endlich in Eg. gel., aus letzterer Lsg. durch wenig W. der größte Teil des noch beigemengten Harzes ausgefällt. Die aus Eg. erhaltenen Krystalle wurden zur weiteren Reinigung so oft aus Kaliumcarbonatlsg. umkrystallisiert, bis die überstehende Lauge nur schwach gefärbt war. Zum Schluß wurde aus Eg. umkrystallisiert. Es resultierten goldglänzende, bräunlichgelbe Nadeln von der Formel: $C_{16}H_{12}O_8$, welche als Monomethyläther eines Trioxymethylanthrachinons zu betrachten sind. Die Substanz schm. bei 216° , ist ll. in Bzl., Chlf., Eg., l. in A., Aceton, fast unl. in Ä., und W. Konz. H_2SO_4 löst mit gelber, NH_3 mit rötlichgelber Farbe. $NaOH$ u. KOH , sowie $Ba(OH)_2$ lösen in der Kälte wenig mit gelber, beim Kochen völlig mit gelbroter Farbe; beim Erkalten der Lsgg. scheidet sich die Substanz mit roter Farbe ab. Wie Ed. Tisza festgestellt hat, färbt der Methyläther gebeizte Stoffe kaum an. — Für die angenommene Formel spricht neben der Methoxylbest. auch die B. eines Diacetylderivates, $C_{30}H_{18}O_7$, beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid; gelbe Nadeln, F. $184-185^\circ$. — Der Äther ist wahrscheinlich identisch mit dem Trioxymethylanthrachinonmonomethyläther aus *Ventilago* von PERKIN und HUMMEL (Journ. Chem. Soc. London 65. 940; C. 1895. I. 223). Bei halbstündigem Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 160° wird er verseift. Das erhaltene Prod. schm. bei 268° , sublimiert in gelbroten Nadeln, löst sich schwer in Bzl., Chlf., leicht in A., Eg.; konz. H_2SO_4 löst mit gelber, Alkalien mit roter Farbe. (Arch. der Pharm. 245. 287—90. 26/6. [24/4.])

MEISENHEIMER.

P. Pastrovich, *Über das Fett der Samen von Canarium commune L.* Der Vf. erhielt aus den Samenkernen des auf Java kultivierten Baumes durch Extraktion mit PAe. 65,73, durch Pressen 56,12% eines hellgelben, geruchlosen, angenehm schmeckenden Öles, das bei 17° erstarrt u. bei 18° zu einer schwach opalisierenden, erst bei 28° völlig klar werdenden Fl. schmilzt. Die luftgetrockneten Samenkernchen enthalten: Fett 65,73, Rohprotein 12,24, Rohfaser 3,81, stickstofffreie Extraktstoffe 6,00, Asche 3,19, W. 9,03%. Das Öl zeigte folgende Konstanten und Variablen:

	Extrahiertes Öl	Gepreßtes Öl
D_{40}^{40}	0,9050	0,9050
F.	$18-28,5^\circ$	$18-28,3^\circ$
SZ.	1,31	0,84
VZ.	194,28	194,29
Ätherzahl	192,97	193,45
REICHERT-MEISSLSche Zahl	0,00	0,00
HEHNERSche Zahl	95,36	93,73
Jodzahl (v. HÜBL)	65,63	65,12
Jodzahl (WIJS)	65,94	65,28
Refraktion im ZEISSschen Butterrefraktometer bei 40°	$51,3^\circ$	$51,1^\circ$

Bei der Trennung der unl. Fettsäuren ermittelte Vf. 44,6% feste und 55,4% fl. Fettsäuren. Die festen Fettsäuren erwiesen sich als ein Gemenge von Stearinsäure (15,0%) u. Palmitinsäure (29,5%), die fl. als ein solches von Ölsäure (43,0%) und Linolsäure (12,5%). (Chem.-Ztg. 31. 781—82. 7/8.) BLOCH.

L. E. Andés, *Über das Mastixharz*. Die Stammpflanze dieses Harzes *Pistacia lentiscus* ist über die südeuropäischen und nordafrikanischen Küsten verbreitet, doch kommt aller Mastix seit jeher nur von dem nördlichen Teile der Insel Chios. Vf. gibt eine nähere Beschreibung der hauptsächlich kultivierten Varietät der *Pistacia lentiscus*, zählt die verschiedenen Bezeichnungen für Mastix in den einzelnen Produktionsländern auf und berichtet dann über die Gewinnungsweise des Harzes. Jeder Baum liefert 4—5 kg Mastix. Unterss. über das V. und die B. des Mastix hat UNGER angestellt; die D. desselben beträgt nach PFAFF 1,04, nach SCHRÖTTER u. BRISSON 1,07. Beim Kauen bildet der Mastix eine teigige Masse, während alle anderen Harze, namentlich Sandarak, mit dem er häufig verfälscht wird, in ein Pulver zerfallen. Mastix schm. nach JOHNSTONE bei 100°, nach SCHRÖTTER erweicht er bei 80° und schm. unter Zers. bei 105—120°. Er besteht aus Mastixsäure oder α -Harz, Masticin oder β -Harz u. geringen Mengen flüchtigen Öles. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 190—91. August.) ROTH-Cöthen.

Lindet und L. Ammann, *Über das Drehungsvermögen der Proteine aus dem wässrig-alkoholischen Auszug des Getreidemehls*. Vff. extrahierten Mehl mit 70%ig. A. und fällten das Protein durch W. oder Salzlag. Die polarimetrischen Messungen wurden in 70%ig. A. angestellt. Aus Weizenmehl ließen sich zwei Gliadine gewinnen, je nachdem der 70%ig. A. mit einem Überschuß von A. oder mit W. versetzt wurde. Ersteres zeigte $[\alpha]_D = -81,6^\circ$, letzteres $[\alpha]_D = -95,0^\circ$. In Roggen- und Gerstenmehl wurde durch starken A. ein neues Protein gefällt, das in 70%ig. A. $[\alpha]_D = -137,5^\circ$ zeigt, während das löslichere $[\alpha]_D = -87,8^\circ$ besitzt, wie die Mischung der beiden Weizengliadine. Auch im Mais sind zwei (oder drei) Proteine. Für das Maisin α wurde gefunden $[\alpha]_D = -29,6^\circ$, für Maisin β $[\alpha]_D = -40,0^\circ$. Für das neue Roggen- und Gerstenprotein ($[\alpha]_D = -137,5^\circ$) schlagen Vff. den Namen *Hordein* vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 253—56. 22/7.) LÖB.

B. Hansteen, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Korrelationen im pflanzlichen Stoffwechsel*. Vf. hat gefunden, daß bei Weizen, Mais, Buchweizen, Rettich, Sonnenblume, Senf, *Lupinus perennis* und *luteus*, *Serradella*, Erbsen und Pferdebohne, die zum Teil im jungen wie im blühenden Zustande untersucht wurden, Aufnahme u. Verteilung von K_2O , P_2O_5 u. MgO in Stengeln u. Wurzeln derart in gesetzmäßiger Weise dirigiert werden, daß sich konstante Verhältnisse in den Nährstoffgehalten der einzelnen Organe ergeben. Auch nach den in der Literatur vorliegenden brauchbaren Daten haben sich dieselben Wechselbeziehungen durchgehends deutlich erkennen lassen. Es läßt sich daraus mit der größten Wahrscheinlichkeit schließen, daß bei allen gegliederten Pflanzen die verschiedenen Organe auch mit Bezug auf Aufnahme und Verteilung der einzelnen Aschenbestandteile (jedenfalls der notwendigen, in die Lebensfunktionen direkt eingreifenden) untereinander korrelativ verkettet sind, wie es übrigens schon a priori anzunehmen war. Diese Korrelationen machen sich wahrscheinlich überall und immer geltend, und sind als das regulierende Prinzip bei jeder Aufnahme und Lokalisierung anzusehen. Vf. führt schließlich aus, wie man sich den Verlauf und die Bedingungen des anorganischen Stoffwechsels einer normal gedeihenden Pflanze vorzustellen hat. Einzel-

heiten s. Original. (Landw. Jahrb. 36. 267—308. 29/4. 1907. [Dez. 1906.] Aas. Bot. Inst. d. landw. Hochsch.) MACH.

C. Fleig, *Die künstlichen Sera mit allen anorganischen Bestandteilen und mit unlöslichen Salzen bei venösen Injektionen*. Die künstlichen Sera (S. 548), mit 0,05 bis 0,055 g FeCl_3 im l versetzt, geben so feine Ausscheidung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, daß bei venösen Injektionen keine Schädigungen und keine Embolien hervorgerufen werden. Auch andere sehr fein verteilte oder kolloidal gel. Substanzen, wie Silicate, Kobalthydrocarbonat, Nickelhydroxyd, CaCO_3 u. a. verhalten sich gleich. Das Eisen in unl. Form bietet bei intravenöser Injektion den Vorteil langen Verweilens im Blut und des allmählichen Überganges in organisch gebundene Form. Vf. hält die Injektion künstlicher Sera mit Eisen nach Verss. an Tieren und Menschen für ein allgemeines Mittel zur Kräftigung, besonders bei Anämien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 286—89. 22/7. [8/7.*]) LÖB.

Hugo Kühl, *Beitrag zur Kenntnis der bei der ammoniakalischen Harnsäuregärung erfolgenden Krystallabscheidung*. Die bei der ammoniakalischen Harnsäuregärung (S. 548) entstehenden Krystalle enthalten Ca, Mg, K, NH_4 , H_3PO_4 . Die quantitative Analyse ergab, daß eine isomorphe Mischung verschiedener Phosphate vorlag, in der die Ca- und NH_4 -Salze die Mg- und K-Salze überwogen. (Apoth.-Ztg. 22. 634. 27/7.) LÖB.

N. A. Barbieri, *Analyse des Eigelbs*. Vf. hat aus dem Eigelb folgende Körper isoliert: 1. *Das Tristearin und Triolein des Eiöles*; 2. *Ovin*, eine N-, S- und P-haltige Substanz, ähnlich dem Cerebrin; 3. *Cholesterin*; 4. *Schwefel*, dessen Ursprung unerkant blieb. Sein Verf. besteht in einer erschöpfenden Extraktion mit CS_2 und Nachwaschen des Rückstandes mit A. Nach dem Abdampfen des Filtrats bleibt ein Öl zurück, das, in wenig Ä. gel., in einen Überschuß von A. gebracht wird. Der dabei entstehende Nd. (A), nochmals in Ä. gel., läßt sich in einen fl. (a) und einen festen Körper (b) zerlegen. (a) hat die Zus. des Trioleins, (b), dessen weiße Krystalle aus Ä. F. 60—61° zeigen, die des Tristearins. Seine Hydrolyse lieferte Stearinsäure, Oleinsäure und Glycerin. Das Filtrat von (A) ist gelb und scheidet beim Eindampfen noch etwas Öl ab, das entfernt wird. Der Rückstand des ganz verdampften A., eine gelbbraune M., wird in Ä. gel. und mit Aceton gefällt. Der zähe Nd. (D), mit Aceton gewaschen, läßt sich aus Ä. krystallisieren und ist weiß. F. 180°. Diesen Körper, dessen Analyse ergab: C 64,8%, H 11,3%, N 3,66%, P 1,35%, S 0,4%, O 18,49%, nennt Vf. *Ovin*. Zwei weitere Substanzen im äth. Filtrat des letzteren, eine ölige und eine feste, sind nicht vollständig untersucht. Das acetonhaltige Filtrat von (D) hinterläßt beim Eindampfen einen gelben Rückstand, der in h. Essigsäure gel. wird. In der Kälte fällt das *Ovocholesterin* krystallinisch aus. F. 145°. (C 83,44%, H 11,84%, O 4,72%.) Die Zus. nähert sich der des Cholesterins aus dem Nervengewebe. Nach Neutralisieren des essigsauren Filtrats läßt sich mit Ä. ein gelbes Öl ausziehen, das nach mehrfacher Behandlung mit Ä. oder CHCl_3 Krystalle von fast reinem S (F. 115°) liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 133—35. [8/7.*]) LÖB.

Yves Delage, *Sauerstoff, osmotischer Druck; die Säuren und Alkalien bei der künstlichen Parthenogenese*. Zur Entscheidung der Frage, ob bei der künstlichen Entw. der Seesterne die Ggw. von O erforderlich ist, entfernte Vf. durch einen CO_2 -Strom allen O aus Meerwasser und brachte unter einer Atmosphäre von CO_2 die entwicklungsfähigen Eier von Seesternen. Es trat Teilung und Larvenbildung ein, auch wenn ein CO_2 -Strom längere Zeit in Ggw. der Eier eingeleitet wurde.

Wurde Luft eingeleitet, blieb die Entw. aus. *O ist also nicht nötig, sondern nachteilig*, was durch weitere Verss. bestätigt wurde.

An Seeigeln findet Vf., daß mehrwertige Ionen, wie La^{+++} und FeCy_3^{++++} keinen Einfluß auf die Parthenogenese besitzen.

Da das erste Phänomen der Parthenogenese B. einer Zellmembran — ein Koagulationsprozeß — ist, dem als zweites die Auflösung der Kernmembran — eine Verflüssigung — folgt, und da SS. u. Alkalien an Kolloiden des Protoplasmas Koagulation oder Verflüssigung hervorrufen können, versucht Vf. durch sukzessiven Zusatz von S. u. Alkali den Beginn der Entw. im Ei zu erkennen. Es zeigte sich, daß Zusatz von SS., dann von Alkali die Entwicklungsfähigkeit erhöht, während die umgekehrte Reihenfolge sie vernichtet. Die Verss. wurden in hypertonen Lsgg. mit HCl und NH_3 angestellt; NaOH , KOH , Ca(OH)_2 wirken schlechter, als NH_3 . Auch Versuche, HCl durch andere SS. zu ersetzen, gaben schlechtere und unsichere Resultate. Andere Stoffe mit koagulierenden Eigenschaften, wie Phenole, besonders Pikrinsäure und Tannin, wirken gut.

Im Gegensatz zu LOEB, der die Ggw. von Ca^{++} für erforderlich hält, findet Vf. gute Entw. in reinen NaCl -Lsgg. und solchen, die mit HCl u. NaOH versetzt wurden. Auch die von LOEB u. anderen aufgestellte Behauptung, daß die künstliche Parthenogenese der Seeigel nur in gegenüber dem Meerwasser hypertonen Lsgg. eintrete, kann Vf. nicht bestätigen. Auch in verdünnten Lsgg. trat durch kleine Erhöhung des Säure- und Alkalizusatzes Entw. ein. Bezüglich der Wrkg. von S. u. Alkali scheinen die Wertigkeit der Ionen u. ihre elektrischen Ladungen keine Rolle zu spielen, sondern nur die saure u. alkalische Rk. nebst den speziellen chemischen Eigenschaften. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 218—24. 22/7. [16/7.*].)

LÖB.

Ch. Michel und M. Perret, *Ernährung des Kindes von der Geburt bis zum Alter von zwei Jahren*. Vf. prüfen die Menge der für das Kindesalter notwendigen Energie- und N-Zufuhr und untersuchen, inwieweit Frauen- und Kuhmilch diesen beiden Faktoren gleichzeitig Rechnung tragen. Der Energieverbrauch ist unabhängig vom Körpergewicht u. Alter, proportional aber der körperlichen Oberfläche. Für 1 qdcm sind 14—17 cal., für ein Kind von 8 kg und 36,96 qdcm 554 cal. erforderlich. Ein solcher *Energiewert* ist für Leben u. Wachstum ausreichend. Für 1 g Gewichtszunahme gebraucht das Neugeborene 0,02179 g N. Vf. stellen die Milchmengen (Frauen- und Kuhmilch), die diese für die normale Gewichtszunahme notwendigen Minimalmengen N enthalten, u. die entsprechenden calorischen Werte zusammen. Die nötige Energie- und N-Aufnahme sind nicht durch die gleichen Milchmengen gegeben. Die Differenz ist bei Kuhmilch groß, bei Frauenmilch klein. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 287—95. Mai.)

LÖB.

M. Gräfin von Linden, *Der Einfluß des Kohlensäuregehaltes der Atemluft auf die Gewichtsveränderung von Schmetterlingspuppen*. (Vgl. Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1906. Suppl. I. 1; C. 1906. II. 1857). Verfasserin kommt auf Grund ihrer eingehenden Verss. zu dem Ergebnis, daß der gesteigerte Kohlensäuregehalt der Atmosphäre auf die Verminderung des Körpergewichtes der Puppen, auf die Vermehrung und die Zus. ihrer Trockensubstanz u. auf die Dauer des Puppenlebens von Einfluß ist. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1907. 162—208. [30/7.] Bonn.)

BRAHM.

C. Jacobj und His, *Über die Giftwirkung von Dynamitverbrennungsgasen bei unvollkommener Explosion*. (Zwei Gutachten.) Anlaßlich eines zuerst auf Tuberkulose zurückgeführten Kehlkopfkatarrhs mit folgender Zerstörung der Stimmbänder durch geschwürige Prozesse bei einem Grubenarbeiter stellen beide Gutachter fest,

daß beim Fehlen der Tuberkelbacillen das Leiden auf Vergiftung durch heftig reizende Gase, die bei unvollkommener Explosion des Dynamits entstehen, mit Sicherheit zurückzuführen ist. Mangelhafte Ventilation im Explosionsgebiet war mit unvollständiger Explosion des Nitroglycerins, wodurch NO, Mono- u. Disalpetersäureverb. des Glycerins und anderer Alkohole entstehen und freie S. erzeugen, zusammengetroffen.

Analogie mit anderen Fällen macht es nach beiden Gutachtern durchaus wahrscheinlich, daß das Leiden des Grubenarbeiters durch Einatmen schädlicher Dämpfe entstanden ist. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2. 261—65. 15/7. Göttingen.)

LÖB.

Gärungschemie und Bakteriologie.

R. O. Herzog und Franz Hörth, *Über die Einwirkung einiger Dämpfe auf Preßhefe*. Bringt man etwas frische Preßhefe, in einer Schale flach ausgebreitet, in einen Exsiccator, dessen Boden 50—100 ccm A., Ä. etc. enthält, und evakuiert möglichst rasch, so wird nach einer bestimmten Zeit die Hefe durch die Dämpfe verflüssigt. Die mittlere Verflüssigungszeit, vom deutlichen Beginn des Siedens an gerechnet, betrug z. B. für Methylalkohol, Aceton und Äthylalkohol 1,2, 3,3 und 6,2 Minuten, für Ä. 33,8 Minuten, für Bzl. 6,8 Std. und für Lg. 8 Tage. Die Verflüssigung ist wohl durch Änderung des osmotischen Druckes und Koagulation der Eiweißstoffe, ferner jedenfalls zum Teil durch Auflösung der Lipide der Zellmembran zu erklären. Auch die Dämpfe von NH_3 , Br_2 , HCl , SO_2 u. CH_3COOH verflüssigen Hefe in wenigen Minuten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 432—34. 3/8. [22/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

MEISENHEIMER.

Erik Ekelöf, *Studien über den Bakteriengehalt der Luft und des Erdbodens der antarktischen Gegenden, ausgeführt während der schwedischen Südpolarexpedition 1901—1904*. Die bakteriologischen Unterss. der Luft auf der Insel Snow-Hill ergaben sehr wenig Keime. Beinahe die Hälfte von allen der Luft ausgesetzten Schalen mit festem Nährboden blieben steril, und dies nach einer mittleren Exponierungszeit von $4\frac{1}{2}$ Stunden. — Im Boden von Snow-Hill fand sich eine relativ reiche Bakterienflora vor, die aber nur auf eine oberflächliche, zwischen 1—2 dem tiefe Erdschicht beschränkt war. Dieser Bakteriengehalt ist während des größeren kälteren Teiles des Jahres (Februar bis November) ziemlich niedrig; er belief sich während der Beobachtungszeit auf durchschnittlich 7000 Bakterien im ccm. In den heißesten Monaten nahm die Bakterienzahl schnell zu und erreichte im Januar ihre Höhe. Die Zahl war in dieser kürzeren, wärmeren Periode ca. 10mal größer als in der längeren u. kälteren Jahreszeit. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 56. 344—70. Stockholm.)

PROSKAUER.

Rudolf Massini, *Über einen in biologischer Beziehung interessanten Colistamm (Bacterium coli mutabile)*. (Ein Beitrag zur Variation der Bakterien.) Von den in dieser Arbeit beschriebenen Tatsachen ist chemisch diejenige interessant, welche zeigt, daß es Bakterien gibt, die die neue Fähigkeit gewinnen können, eine von ihnen ursprünglich nicht angegriffene Zuckerart zu hydrolysieren und zu zerlegen. Das vom Vf. untersuchte Bakterium hatte bis dahin nur die beiden durch Hydrolyse zu gewinnenden Bestandteile des Milchzuckers (Dextrose u. Galaktose) zu zerlegen vermocht. Durch das Wachstum auf Milchzucker erhielten einige, dafür besonders befähigte Keime die neue Eigenschaft, Lactase zu bilden und auch das Mol. des Milchzuckers ihrem Stoffwechsel zugänglich zu machen. Das Bakterium

paßt sich einer neuen Lebensweise, den Milchezucker unter Gasbildung zu zers., an, hierzu genügen schon sehr geringe Mengen Milchezuckers (0,1%) zum Agar; die biologische Umwandlung ist eine plötzlich auftretende. (Arch. f. Hyg. 61. 250—91. Frankfurt a. M. Inst. f. exper. Therap.) PROSKAUER.

Markus Rabinowitsch, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung der Tetanusbazillen und ihrer Gifte vom Magendarmtraktus aus*. Der Magensaft mit n. oder gesteigertem HCl-Gehalte vernichtet unter n. Verhältnissen die Virulenz der Tetanusbazillen und ihre Gifte, und zwar diese schneller und intensiver, als jene. Diese Wrkg. wird durch die HCl bedingt und ist um so stärker, je höher der HCl-Gehalt des Magensaftes ist. Auch eine 1%ig. Lsg. der n. HCl vernichtet unter gewöhnlichen Bedingungen nach einer 2-stündigen Einw. bei 37° die Virulenz der Tetanusbazillen und ihrer Gifte, aber diese Wrkg. wird durch die Ggw. der Nährgelatine herabgesetzt. Die Kaninchen und Meerschweinchen in großen Dosen per os eingeführten Tetanusbazillen oder deren Gifte bewirken in der Regel keine tetanischen Erscheinungen, sondern einen Marasmus, an dem die Tiere häufig nach längerer Zeit zugrunde gehen. Das per os (wie intravenös u. subcutan) Kaninchen eingeführte Gift ruft häufig auch eigentümliche cerebrale Erscheinungen oder Kontrakturen hervor; die letzteren kommen beim Meerschweinchen ebenfalls zur Beobachtung. Die Ggw. der Tetanusbazillen u. das Tetanusgift im Darmkanal kann für deren Träger sehr gefährlich, sogar letal sein. (Arch. f. Hyg. 61. 103—50. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

B. Doerr und H. Raubitschek, *Über ein neues Desinfektionsverfahren mit Formalin auf kaltem Wege*. EVANS u. RUSSEL haben den bei Einw. von Formalin auf Kaliumpermanganat freiwerdenden Formaldehyd und Wasserdampf zur Desinfektion von Räumen empfohlen. In Amerika wird dieses Verf. bereits für die Desinfektion in ausgedehntem Maße angewendet. Vff. haben das Verf. nachgeprüft; in der von den beiden Genannten empfohlenen Form (für 100 cbm Raumgröße 1 kg Formalin u. $\frac{1}{2}$ kg KMnO_4) war der baktericide Effekt kein befriedigender, da nur 61% der ausgelegten Bakterienobjekte bei den Verss. abgetötet gefunden wurden. Der Grund für diese ungenügende Wrkg. liegt einmal in der ungenügenden Wasserdampfmenge, die nach der Vorschrift von EVANS und RUSSEL entwickelt wird, dann aber auch darin, daß sich bei dem Verf. Formaldehyd polymerisiert, und dadurch Verluste an Desinfizienz entstehen. Vff. schlagen vor, für 100 cbm Rauminhalt 2 kg KMnO_4 , 2 kg Formalin u. 2 kg W. zu verwenden. Die Räume werden, wie zu jeder anderen Formalindesinfektion, hergerichtet. Das KMnO_4 bringt man in ein oder mehrere recht große Gefäße aus Metall, und darauf gießt man das Formalin-Wassergemisch. Vff. schildern das Verf. als nicht feuergefährlich. Sie erzielen damit einen vollen baktericiden Effekt. (Wien. klin. Wchschr. 20. 719 bis 721. 13/6. [31/5.*] Wien. Bakt. Lab. d. K. K. Militärsanitätskomitees.) PROSK.

E. Huhs, *Über desinfizierende Wandanstriche mit besonderer Berücksichtigung des Vitralins*. (Vgl. hierzu Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 37. 70; 40. 529; C. 1901. II. 49; 1903. I. 51.) In der Hochglanzfarbe Vitralin besitzen wir einen Wandanstrich, der an desinfizierender Wrkg. u. sonstigen diesem Zweck dienenden Eigenschaften die beiden bekannten Porzellanemailfarben Pefton und Vitralpef noch übertrifft. Der Vitralinanstrich verträgt das mechanische Reinigen mit Seifen-

lsgg., wie die Einw. von Formalindämpfen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 56. 329—43. Eisenbahnheilstätte Stadtwald in Melsungen.) PROSKAUER.

A. Kraus, *Untersuchungen über Desinfektionsmittel. I. Mitteilung. Das hydrindensulfosaure Natrium als Lösungsmittel für Kresole.* Die wss. Lsg. des hydrindensulfosauren Natriums besitzt an sich sehr geringe Desinfektionswrkg.; diese wird auch nicht erhöht, wenn man wss. Rohkresollsgg. hydrindensulfosaures Natrium zusetzt. Während jedoch Rohkresol nur zu etwa 1,5—2,0% in W. l. ist, gelingt es, durch das genannte Sulfosalz hochprozentige, wss. Kresollsgg. (bis 40% Kresol) herzustellen; diese Lsgg. besitzen wegen ihres hohen Kresolgehalts erhebliche Desinfektionskraft. Die mit hydrindensulfosaurem Natrium bereiteten Kresollsgg. zeigten sowohl gegenüber Milzbrandsporen, als auch gegenüber Staphylokokken eine stärkere Desinfektionswrkg., als Verdünnungen der Kresolseifenlsg. mit gleichem Kresolgehalte. Vor den letzteren haben die ersteren auch den Vorzug, daß sie mit CaO- und MgO-haltigem W. keine wesentlichen Trübungen oder Ndd. geben. Der Desinfektionswert der mit hydrindensulfosaurem Natrium hergestellten Kresollsgg. war gegenüber beiden genannten Testobjekten geringer, als die Desinfektionswrkg. der Kresolschwefelsäurelsgg.

Die Giftwrkg. des hydrindensulfosauren Natriums ist verhältnismäßig gering; durch seinen Zusatz wird diejenige des Rohkresols weder erhöht, noch herabgesetzt. Kresolschwefelsäurelsgg. mit gleichem Kresolgehalte zeigten eine stärkere Giftwrkg.

Die quantitative Best. des Kresols in den aus Rohkresol und hydrindensulfosaurem Natrium hergestellten Desinfektionsmitteln kann durch 30 Sekunden langes Ausschütteln von 15 cem der Mischung mit 85 cem wasserhaltigem Ä. in verstopften, graduerten, in 100 cem eingeteilten Zylindern von 3 cm innerem Durchmesser und 32 cm innerer Höhe geschehen. Nach dem Absichten der Fl. liest man den ungel. gebliebenen Anteil ab. Diese Schnellmethode ist zu ergänzen durch die gewichtsanalytische. 10—15 g der Mischung werden mit 100 cem wasserhaltigem Ä. 30 Sek. im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Aus der äth. Lsg. wird der Ä. abdestilliert, der Rückstand bei 100° 1 Stunde lang getrocknet und gewogen. Das nach beiden Verff. isolierte Kresol kann nach der Vorschrift des D. Arzneibuches weiter geprüft werden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 130—52. Juli 1907. [Januar 1906.]) PROSKAUER.

A. Kraus, *Untersuchungen über Desinfektionsmittel. II. Mitteilung. Über die Wirkung einiger Desinfektionsmittel bei niedriger Temperatur (Frostwetter).* Die Tatsache, daß durch die Erniedrigung der Temperatur die Wirksamkeit chemischer Desinfektionsmittel herabgesetzt wird, fand durch die angestellten Verss. eine erneute Bestätigung und hat Wichtigkeit für die Desinfektion von Viehwagen, Viehrampen, Ein- u. Ausladeplätzen, Hofräumen u. dergleichen mehr. Durch die Anwendung der Methode von B. KRÖNIG und TH. PAUL (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 25. 1; C. 97. II. 369) wurde hierbei nicht nur der Zeitpunkt der völligen Abtötung bestimmt, sondern auch die nach kürzeren Einwirkungszeiten erzielten Desinfektionswrkgg. durch Aufstellung zahlenmäßiger Vergleichswerte festgestellt.

Der E. der 3%igen Lsg. der vorgeschriebenen Kresolschwefelsäuremischung liegt bei etwa —3,8°. Durch Zusatz gewisser chem. Stoffe läßt sich der E. dieser Lsg. so weit herabsetzen, daß das Desinfektionsmittel bei nicht zu strenger Winterkälte fl. bleibt. Durch Zusatz von 5% Glycerin konnte der E. dieser Mischung auf —7,8°, durch 5—10% NaCl auf —8° und —13°, durch 5 und 10% MgCl₂ auf —8,1 und —11,1° herabgesetzt werden. Der Zusatz der genannten Stoffe, namentlich der Zusatz von NaCl und MgCl₂, erhöht die Desinfektionskraft der Kresolschwefelsäurelsg. bedeutend; bei Frostwetter wird daher durch diese Salze der

schädigende Einfluß der Kälte auf die Wirksamkeit der Kresolschwefelsäure zum großen Teil ausgeglichen.

Die Desinfektionswrkg. der 10%igen Kresolseifenlsg. und der 5% Rohkresol neben 7,5% hydrindensulfosaurem Natrium (in 40%iger Lsg.) enthaltenden Desinfektionsflüssigkeit war gegenüber Milzbrandsporen, insbesondere auch bei niedriger Temperatur geringer, als diejenige der 3%igen Kresolschwefelsäurelsg.; die mit hydrindensulfosaurem Natrium bereitete Kresollsg. besaß einen höheren Desinfektionswert als Kresolseifenlsg. von gleichem Kresolgehalt. Während ein 3% Rohkresol enthaltendes Kresolsandgemisch bei +18° gute Desinfektionswrkg. besaß, war diese gegenüber Milzbrandsporen u. Staphylokokken bei niedriger Temperatur gering. — Die hohe Desinfektionskraft der wss. Formaldehydlsgg. gegenüber Milzbrandsporen wurde auch für niedere Temperaturen bestätigt. Formaldehyd wirkte jedoch, wie auch schon von anderen festgestellt war, auf Staphylokokken viel weniger stark ein, als Kresolschwefelsäurelsg. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26, 153—71. Juli 1907. [Juni 1906.])

PROSKAUER.

Bickel u. A. Kraus, *Versuche über die desinfizierende Wirkung von Saprol, Leinölkresol- und Petroleumkresolpräparaten auf flüssiges infektiöses Material.* Es handelt sich hier um Prüfung von Präparaten, die behufs Desinfektion auf die Oberfläche infektiöser Fll. geschichtet werden sollen. Die Unterss. erstreckten sich auf Saprol und die beiden oben genannten Mischungen, die für die Desinfektion von Flüssen vorgeschrieben sind (Preuß. Ministerialerlaß vom 3/10. 1905). Leinöl lieferte mit gleichen Teilen Kresol eine homogene Fl. Von 6 verschiedenen Petroleumproben mischte sich jedoch nur eine Probe zu gleichen Teilen mit Rohkresol. In 5 Fällen gab Petroleum-Rohkresol schon nach kurzer Zeit an damit überschiedenes W. Kresol in Tropfenform ab, und nach 1-stündigem Stehen hatte sich meistens alles Kresol am Boden des Gefäßes angesammelt. Nur eine als „russisches Petroleum“ bezeichnete Sorte lieferte mit Rohkresol eine homogene Mischung, welche, eine Schicht auf der Oberfläche des W. bildend, an dieses das Kresol nur ganz allmählich in geringer Menge abgab.

Zur Prüfung der Desinfektionswrkg. wurden Typhus- und Cholerakeime in physiologischer Kochsalzlsg. und in Faecesaufschwemmungen benutzt. Während bei Suspension in ersterer am 4. bzw. 5. Tage alle Keime vernichtet waren, konnte in Faeces Typhus regelmäßig noch nach 8 Tagen, Cholera meist noch nach 4 Tagen nachgewiesen werden. Bacterium coli war in vielen Fällen meist am 10. Tage aus dem unteren Drittel des Standgefäßes noch nicht verschwunden. Die an sich kurze Lebensdauer der Cholerabazillen in Faeces wird durch die desinfizierende Wrkg. der Präparate kaum noch herabgesetzt; bei Typhus ist die Wrkg. entsprechend der längeren Lebensfähigkeit dieser Bazillen deutlicher. In den mit sich entmischendem Petroleumkresol beschickten Gefäßen hielt sich das ausgefallene Kresol während der Beobachtungszeit ca. 10 cm unter der Oberfläche. — Bei dünnflüssigen Fäkalmassen war die darüber ausgebreitete Desinfektionsflüssigkeitsschicht niemals durchbrochen worden. In den unteren Schichten verhalten sich die Keime verhältnismäßig widerstandsfähig, da die festen Stoffe sich schnell zu Boden setzen, und dadurch die Diffusion des Kresols wesentlich verzögert werden muß. Man wird bei der Desinfektion mit diesen Mitteln unter den wesentlich ungünstigeren Voraussetzungen der Praxis eine langsamere und unsicherere Wrkg. zu erwarten haben, als bei den Verss.

Vf. haben schließlich, um über die Geschwindigkeit der in Fäkalmassen sich vollziehenden Diffusion der übergeschichteten Kresolpräparate Aufschluß zu erhalten, an Leitungswasser Verss. ausgeführt. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26, 172—79. Juli 1907.)

PROSKAUER.

Xylander, Desinfektionsversuche mit zwei neuen Formaldehydpräparaten Festoform und Formobor. Das Festoform (Apoth.-Ztg. 21. 192; C. 1906. I. 1371) ist durch seine Beschaffenheit u. Verpackung in Blechbüchsen bequemer und sicherer zu transportieren als Formaldehydlsgg. Der Formaldehyd ist im Festoform als monomolekularer enthalten u. kann als solcher sofort seine desinfizierende Wrkg. entfalten, weshalb das Präparat sich besonders gut zu Improvisationen eignet; die Haltbarkeit des Festoforms ist eine unbegrenzt lange, weil der in demselben enthaltene Formaldehyd sich nicht polymerisiert. Wenn sich die Kosten bei einer Desinfektion mit Festoform gegenüber der mit einer 40%igen Formalinlsg. auch um 2,25 Pf. pro cbm Raum erhöhen, so fallen diese Mehrkosten gegenüber der Tatsache, daß man das Festoform auch ohne die Benutzung kostspieliger App. zur Desinfektion verwenden kann, nicht allzusehr in die Wagschale. Allerdings ist bei den Improvisationen immer zu beachten, daß die Desinfektion illusorisch wird, sobald eine Entzündung der Formaldehydgase eintritt. Die Ausführung der Desinfektion von einem geprüften Desinfektor ist in allen Fällen notwendig.

Im speziellen sei erwähnt, daß das Festoform in seinen wss. Lsgg. (mit 0,5–6% Gehalt an CH_2O) hinsichtlich seiner Desinfektionskraft bei Staphylokokken u. Milzbrand mit geringer Abweichung den gleichwertigen Formaldehydlsgg. entsprach. Bei 37° u. 55° zeigte sich die 0,5%ige Festoformlsg. gegenüber Staphylokokken energischer abtötend, als die gleiche Formaldehydlsg. Mit Erhöhung der Temperatur kann eine nicht unerhebliche Steigerung der Desinfektionswrkg. und somit eine ziemlich bedeutende Abkürzung der Desinfektionsdauer erzielt werden. — Die in einem großen sogenannten Festoformraumdesinfektor enthaltenen 100 g Festoform genügten nicht, selbst bei 7stündiger Einwirkungsdauer, um eine erfolgreiche Desinfektion auszuführen.

Das Formobor ist eine klare, wasserhelle Fl., die nach Formaldehyd riecht, in W. l. ist; die Lsg. reagiert schwach alkal. Es enthält 4% Formaldehyd und 1,5% Borax. Der Borax soll eine Oxydation und Polymerisation des Aldehyds verhindern, sowie den stechenden Geruch, die eiweißfällende Wrkg. desselben aufheben u. vermöge seiner Eiweiß, Harz u. Fette l. Eigenschaft eine Tiefenwrkg. des Formaldehyds ermöglichen. Anwendung soll das Mittel hauptsächlich als Desinfiziens und Antisepticum im Friseurgewerbe, zur Desinfektion der Haut, sowie der bei diesem Gewerbe gebrauchten Gegenstände, wie Bürsten, Kämme, Messer u. Scheren, finden. Vf. kommt bei den Verss. zu dem Schlusse, daß das Formobor wegen seiner nicht genügend schnellen Desinfektionswrkg. und der trotz des Zusatzes von Borax nicht vollkommen aufgehobenen ätzenden und gerbenden Wrkg. als Hautdesinfiziens ungeeignet, dagegen wegen seiner Tiefenwrk. und relativen Ungiftigkeit sehr zur Desinfektion der im Friseurgewerbe gebräuchlichen Gegenstände verwendbar ist. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 180–95.)

PROSKAUER.

Grimmer, Milchchemie und Molkereiwesen. Bericht über die Arbeiten im ersten Halbjahr 1907. (Milchwirtschafil. Zentralblatt 3. 329–40. August. Greifswald.)

BLOCH.

L. Archbutt, Einige tunesische und algerische Olivenöle. Die Unters. reiner tunesischer und algerischer Olivenöle ergibt, daß diese keinesfalls mehr als so geringe Mengen von *Arachinsäure* und *Lignocerinsäure* enthalten, daß sie nach dem Verf. von RENARD nicht mehr nachweisbar sind. (Vgl. ARCHBUTT, Journ. Soc. Chem. Ind. 17. 1124; C. 99. I. 473.) Größere Mengen dieser Säuren in Handelswaren müssen daher von zugesetztem Erdöl stammen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 453–55. 15/5. [25/4.].)

FRANZ.

Henseval und J. Huwart, *Beitrag zum Studium der Fischlebertrane*. (Chemisch-biologische Studie.) Vff. geben zunächst eine einfache, von ihnen erprobte Methode zur Gewinnung von *Kabeljaulebertran* an und beschreiben die von ihnen benutzten Methoden zur Unters. verschiedener Lebertrane. Die folgenden Tabellen enthalten die gefundenen Konstanten:

Lebertran von	Farbe	D ¹⁵ .	Refraktionszahl bei 15°	MAUMENÉsche Zahl ²⁾
<i>Kabeljau</i> (<i>Gadus morrhua</i>) I. . . .	weißgelblich	0,9289	1,4822	109,2
<i>Rochen</i> (<i>Raia Clavata</i>) II. . . .	rötlichbraun	0,9345	1,486	130,3
<i>Trigon</i> <i>Pastinaca</i> III.	hellgelb	0,9161	1,4752	80,4
<i>Heringshai</i> (<i>Lamua cornubica</i>) IV. . . .	hellgelb	—	1,483	107,5
<i>Langer Dorsch</i> (<i>Morue longue</i>) V. . . .	hellgelb	0,9285	1,4804	107,3
<i>Squalus borealis</i> ¹⁾ VI.	weißgelblich	0,9303	1,4704	73
<i>Gadus Carbonarius</i> VII.	hellgelb	—	—	—
<i>Petersfisch</i> (<i>Zeus Faber</i>) VIII. . . .	rot	—	—	—

¹⁾ Die REICHERT-MEISLSsche Zahl wurde zu 39,5 bestimmt. — ²⁾ Dieselbe wurde im TORTELLischen App. ermittelt.

Lebertran von	SZ.	VZ.	HEHNERsche Zahl	HÜBLSche Jodzahl	Acetylzahl	Glycerin %	Unverseifbares % ^{*)}
<i>Kabeljau</i> (<i>Gadus morrhua</i>) I. . . .	4,08	188,10	93,0	152,5	4,0	10	1,83
<i>Rochen</i> (<i>Raia Clavata</i>) II. . . .	4,86	186,1	93,4	178,5	11,25	12,33	1,48
<i>Trigon</i> <i>Pastinaca</i> III.	0,77	160,2	96,0	105,7	7,05	6,82	12,55
<i>Heringshai</i> (<i>Lamua cornubica</i>) IV. . . .	1,64	180,0	93,4	152,2	8,7	10,37	1,58
<i>Langer Dorsch</i> (<i>Morue longue</i>) V. . . .	2,86	187,2	94,0	138,0	9,7	11,2	1,04
<i>Squalus borealis</i> VI.	2,55	225,0	84,93	101,7	7,7	12,3	0,895
<i>Gadus Carbonarius</i> VII.	—	170,0	94,0	136,1	—	—	0,935
<i>Petersfisch</i> (<i>Zeus Faber</i>) VIII. . . .	—	244,2	—	58,01	26,9	—	—

^{*)} Das Unverseifbare wurde nach einem besonderen Verf. bestimmt.

Fettsäuren von	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Säure	164,6	169,6	158,1	168,9	190,1	199,7	—	—
Verseifung . .	195,6	196,7	166,2	195,8	197,05	203,1	—	—
Lactone . . .	31,0	27,1	18,1	26,9	6,95	8,4	—	—
F. °	25,5	31,0	28,25	28,2	29,3	20,9	—	—
E. °	21,07	24,3	21,7	22,5	23,5	15,2	—	—

Die Zus. der Fischtrane ist nach den Unterss. der Vff. sehr verschieden. Zu ihrer Charakterisierung wurden auch die Farbenreaktionen (Einw. von H₂SO₄, von rauchender HNO₃, BECCHische Rk. und Reagens von CAILLETET) herangezogen, doch könnte höchstens zum Nachweis des Lebertrans des langen Dorsches die zunächst gelbe, dann braune Färbung mit CAILLETETS Reagens (5 ccm Öl + 5 ccm Bzn. + 1 ccm Reagens) dienen. Schließlich besprechen Vff. noch die Unterschiede zwischen dem auf rationelle Weise gewonnenen Kabeljaulebertran u. dem braunen, durch Fäulnis erhaltenen und weisen besonders auf die Aldehydrk. als ein vorzügliches Mittel hin, um sich über die Qualität eines Dorschlebertrans zu vergewissern. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 191—99. Aug.) ROTH-Cöthen.

A. Trillat, *Über den Ursprung der Farbstoffniederschläge der Rotweine*. Auf XI. 2.

Grund seiner Beobachtungen folgert Vf., daß sich stets dann ein Farbstoffniederschlag im Rotwein bilden wird, wenn irgend ein Umstand die B. von Aldehyd oder die Vermehrung der im Wein bereits enthaltenen Aldehydmenge veranlaßt. Solche Umstände sind: rasche Lüftung, Altwerden und Krankheiten, vor allem das Bitterwerden u. Brechen der Weine. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1439—41. [24/6.*].)

DÜSTERBEHN.

P. Mazé und P. Pacottet, *Über die Fermente der kranken Weine, besonders über den Coccus anomalus und die Blausucht der Champagnerweine*. In Fortsetzung ihrer früheren Verss. (Ann. Inst. Pasteur 18. 4; C. 1904. II. 358) haben Vff. den morphologischen Charakter und die physiologischen Eigenschaften der isolierten Bakterien geprüft und gefunden, daß sie Milchsäure, Essigsäure u. CO_2 u. außerdem — in Ggw. von Lävulose und A. — Mannit erzeugen. Die Blausucht der Champagnerweine wird durch einen Mikroorganismus, *Coccus anomalus*, hervorgerufen, der auch in vielen Weiß- u. Rotweinen, sowie in Apfelwein, auftritt. Es werden einige Analysen der von Blausucht befallenen Weine mitgeteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 141—43. [8/7.*].)

LÖB.

E. Kayser und A. Demolon, *Beitrag zur Kenntnis des Branntweins der Charente*. Läßt man Most von Weißweitrauben (Folle blanche) in halbgefüllten Ballons mit reiner Hefe (Charenter) 4—8 Monate altern, so treten starke Oxydationserscheinungen auf, die zu einer starken Anhäufung von Aldehyden, höheren Alkoholen, daneben zu SS. und Äthern führt. Zusatz von antiseptischen Mitteln, wie Ammoniumfluorid oder Sublimat, hebt auch bei Ggw. von Luft die Oxydation auf. In Fässern sind die Aldehyde weit weniger vermehrt. Die Menge der Aldehyde steht zu der der Äther in umgekehrtem Verhältnis. Einem Maximum der ersteren entspricht ein Minimum der letzteren und umgekehrt. Licht begünstigt das Auftreten höherer Alkohole, Dunkelheit das von flüchtigen SS. Vff. teilen die Analysen einiger Proben mit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 205—8. [16/7.*].)

LÖB.

Fr. Croner und Erich Seligmann, *Über Ameisensäure enthaltende Konservierungsmittel; zugleich ein Beitrag zur Toxikologie der Ameisensäure*. Das Werderol ist nach den vorliegenden Unterss. eine stechend riechende Fl., D^{19} . 1,0314—1,0374, mit 10,9 Gew.-% festen Stoffen, darunter 0,026% Mineralstoffen, und 11—14% Ameisensäure. — *Fructol*, D^{23} . 1,0320—1,0351, enthielt 12,1—14,9% Ameisensäure, und *Alacet*, D^{25} . 1,1166, 47,1% Ameisensäure. — Zum sicheren Nachweis der in Fruchtsäften etwa vorhandenen sehr geringen Mengen von Ameisensäure empfiehlt es sich, 75—100 g Fruchtsaft mit 4 Tln. W. zu verd. und nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure (bis zur deutlich sauren Rk.) der Wasserdampfdest. zu unterwerfen. Die ersten 500 ccm des Destillats werden in NaOH aufgefangen, eingedampft, mit wenig (10 ccm) W. aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit einer klaren, konz. Lsg. von $\text{Ba}(\text{OH})_2$, bis kein Nd. mehr entsteht, versetzt, filtriert, der $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Überschuß mittels eines geringen Überschusses von H_2SO_4 entfernt und die wieder filtrierte klare Fl. mit Sublimatlg. auf Ameisensäure geprüft.

Die konservierende Kraft der Ameisensäure ist bei diesen Versuchen von B. Proskauer geprüft worden. Die Entwicklungshemmung für Hefen, Milchsäurebazillen u. dgl. beginnt schon bei 0,15% Ameisensäuregehalt.

Die toxikologischen Verss. mit einmaligen größeren Dosen bewiesen von neuem, daß die Ameisensäure nicht nur ein Ätzmittel, sondern auch ein Blutgift ist. Die dauernde Einw. kleinerer Mengen Ameisensäure führte Veränderungen im Blute herbei; bei den Verss. an Kaninchen, namentlich aber an Hunden, ließen sich spektroskopisch Absorptionen im Blau und Rot beobachten, die auf das Vorhanden-

sein von Methämoglobin schließen lassen mußten. Die andauernde Darreichung sehr geringer Dosen von Ameisensäure übt allem Anscheine nach eine kumulative Wrkg. aus und führt zur Methämoglobinbildung; wie sich diese Darreichung beim Menschen stellen wird, ist aus den vorliegenden Verss. nicht ohne weiteres zu erschließen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 56. 387—99. Berlin. Chem. Abt. des Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

R. W. Thatcher, *Ein Vergleich der verschiedenen Methoden der Backfähigkeit von Mehlen*. Aus den Resultaten vergleichender Unterss. über die verschiedenen zur Best. der Backfähigkeit von Mehlsorten bisher vorgeschlagenen Methoden zieht Vf. den Schluß, daß die nach jeder dieser Methoden ausgeführte Best. durch eine Backprobe ergänzt werden muß, wenn maßgebende Folgerungen aus den Resultaten gezogen werden sollen. Die bei Bäckern gebräuchlichen Schwammproben geben nur bei glutenarmen Mehlen einigen Anhalt. Da diese Proben nahezu ebensoviel Arbeit u. reichlich ebensoviel Sorgfalt erfordern, als vollkommene Backproben, sollten sie zugunsten der letzteren aufgegeben werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 910 bis 921. Juni. PULLMAN. Lab. of the Washington Agr. Exp. Stat.) ALEXANDER.

Agrikulturchemie.

A. Müntz und P. Nottin, *Studien über den Wert des Calciumcyanamids als Stickstoffdünger*. Vff. teilen die Ergebnisse ausgedehnter Laboratoriums- und Anbauverss. mit Calciumcyanamid mit, bei denen festgestellt werden konnte, daß der neue Stickstoffdünger dieselbe Wrkg. wie Ammoniumsulfat hat. Falls Calciumcyanamid zu einem Preise angeboten wird, der nicht höher ist als der des Ammoniumsulfats, so dürfte das neue Düngemittel berufen sein, als Ersatz der letzteren zu dienen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Moniteur scient. [4] 21. II. 541—56. August.) BRAHM.

W. von Knieriem u. A. Buschmann, *Untersuchungen über den Einfluß der Fütterung auf die Milchsekretion des Rindes. I. Vergleichende Versuche über den Einfluß der Fütterung mit Cocoskuchen, Trockentrebern und Weizenkleie auf die Menge und Zusammensetzung der Milch und die Zusammensetzung des Butterfettes*. (Unter Beteiligung von W. von Knorre u. O. Girgensohn) Die unter besonderen Vorsichtsmaßregeln nach dem Gruppensystem durchgeführten Verss. ließen erkennen, daß Cocoskuchen der Weizenkleie gegenüber die Milchmenge, den Fettgehalt der Milch u. die Fettmenge erhöhten, während die Trockentreber zwar die Milchmenge und ein wenig auch die Fettmenge erhöhten, den Fettgehalt der Milch aber unverkennbar herabdrückten. Die ungleiche Wrkg. der Futtermittel erklärt sich nicht aus den Unterschieden im Nährstoffgehalt; es muß vielmehr angenommen werden, daß der Produktionswert mancher Futtermittel außer durch ihren Gehalt an verdaulichen Nährstoffen noch durch gewisse ihnen eigentümliche spezifische Nebenwrkgg. bedingt wird, die in der Produktion und der Zus. der Milch (und auch der Milchtrockensubstanz) in erheblichem Grade zum Ausdruck kommen. Ein weiterer mit 2 Kühen angestellter Vers. bestätigte die gefundenen Resultate.

Bezüglich des Butterfettes wurde festgestellt, daß seine Zus. erheblich durch die Ernährung und die Zus. des im Futter enthaltenen Fettes beeinflußt wird. Die Cocoskuchen lieferten ein Butterfett mit der niedrigsten Jodzahl und der höchsten VZ., entsprechend den Konstanten des Cocoskuchenfettes, die Trockentreber ein Butterfett mit höherer Jodzahl und niedrigerer VZ., als die Weizenkleie, während sich nach den Konstanten dieser Futtermittelfette die umgekehrte Wrkg. hätte er-

warten lassen. Dieses Ergebnis spricht indessen nicht gegen die aus anderen Verss., über die später berichtet werden soll, gezogene Folgerung, daß Nahrungsfett in die Milch übergeht, da bei der Weizenkleiefütterung wesentlich geringere Fettmengen verabreicht werden, als bei der Trockentreberfütterung. Die Konsistenz der Butter folgte den Jodzahlen, bezw. dem Oleingehalt. Auf die Qualität der Butter wirkten die Cocoskuchen in einer Gabe von 2 kg pro Kopf und Tag am günstigsten. (Landw. Jahrb. 36. 185—240. 29/4. Peterhof. Versuchsfarm.)

MACH.

W. von Knieriem und A. Buschmann, *Untersuchungen über den Einfluß der Ernährung auf die Milchsekretion des Rindes. II. Vergleichende Versuche über den Einfluß der Fütterung mit Cocoskuchen, Leinkuchen und Rapskuchen auf die Menge und Zusammensetzung der Milch und die Zusammensetzung des Butterfettes.* (Unter Beteiligung von O. Girgensohn.) Bei weiteren, in analoger Weise (vgl. das vorst. Ref.) durchgeführten Verss. bewirkte der Ersatz von Cocoskuchen durch Leinkuchen eine geringere Erzeugung an Milch und MilCHFett, sowie eine Depression des Fettgehaltes trotz der gleichen Gesamtmenge der verdaulichen Nährstoffe, des höheren Eiweißgehaltes und der günstigen diätetischen Wrkg. der Leinkuchen. Die verdaulichen Nährstoffe der Leinkuchen können daher für die Zwecke der Milchbildung denen des Cocoskuchens nicht als gleichwertig angenommen werden. Bei Ersatz von Cocoskuchen durch Rapskuchen stieg die Milchmenge, während die erzeugte Fettmenge etwas, der Fettgehalt der Milch erheblich erniedrigt wurden. Die Verss. zeigen ferner, daß eiweißreichere Rationen nicht immer einer eiweißärmeren bei der Milchviehfütterung vorzuziehen sind, daß eine fettreiche Ration nicht notwendig auch eine fettreiche Milch erzeugt, und daß Rationen mit gleichem Fettgehalt und im übrigen gleichem Nährstoffgehalt für die Erzeugung von MilCHFett nicht gleichwertig sind.

Ein Vers., bei dem Rüböl, Leinöl, bezw. Cocosöl als Zulage zu einem im übrigen reichlichen Produktionsfutter verfüttert wurde, ergab, daß der Fettgehalt der Milch nur nach Cocosöl bei einer Kuh etwas stieg, nach Leinöl und besonders nach Rüböl stark herabgedrückt wurde; dagegen nahm der Milchertrag im allgemeinen zu.

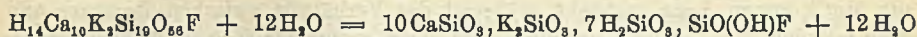
Auf das Butterfett äußerte sich die Wrkg. der im zuerst erwähnten Vers. verfütterten Kuchen in der Weise, daß den Konstanten des Fettes der jeweilig verabreichten Kuchen entsprechend die des Butterfettes erhöht, bezw. erniedrigt wurden; so daß auch hier angenommen werden muß, daß das Nahrungsfett zum Teil in die Milch übergeht. Bestst. der FF. der Butterfette zeigten, daß zwischen diesen und der Konsistenz der Butter keine notwendige Beziehung besteht. (Landw. Jahrb. 36. 241—65. 29/4. Peterhof. Versuchsfarm.)

MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Luigi Colomba, *Apophyllit von Traversella.* Der für die Vorkommen von Traversella neu beobachtete Apophyllit bildet klare, oft 3—4 mm hohe Krystalle, in denen sich immer die Formen (001) (100) (111) neben den sehr seltenen Formen 310 210 und dem Diktaeder 1155 vorfinden. Die quantitative Analyse ergab in %: 53,03 SiO₂, 26,06 CaO, 4,29 K₂O und 16,72 H₂O-F. In einer zweiten Probe ergab sich der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zu 16,68%. Die Entw. saurer Dämpfe begann bei 400°, der Gehalt an Fl wurde zu 0,67, bezw. 0,48%, direkt zu 0,87% bestimmt, so daß also bei 400° schon ganz geringe Mengen F sich verflüchtigt haben. Vf. hat noch die Gewichtsverluste beim Erhitzen von 100—400° genau bestimmt u. gefunden, daß von den 19 Mol. des Apophyllits von Traversella 1,03 Mol.

bei 100—200°, 10,82 Mol. bei 200—285° und 7,14 Mol. bei 285—400° abgespalten werden. Vf. nimmt für den Apophyllit von Traversella die Formel:



an. Vf. teilt noch weitere Verss. mit, nach denen der Apophyllit teilweise das bei 260—400° abgespaltene W. wieder aufzunehmen vermag, u. zwar betrug die Menge des wiederaufgenommenen W. 2,5%, sowohl bei einer Probe, die nur auf 260° erhitzt war (anfänglicher Verlust 6,5%), wie bei einer solchen, die auf 400° erhitzt worden war (Verlust 16,03%). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 966—75. Turin. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. H. Van't Hoff, *Untersuchungen über die Bildung ozeanischer Salzablagerungen*. LI. *Borocalcit und die künstliche Darstellung von Ascharit* (vgl. Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 301; C. 1907. I. 1453). A. *Borocalcit*, $(\text{CaO})(\text{B}_2\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ist in der Literatur als Mineral beschrieben, aber selten erwähnt und auch als *Bechilit* bezeichnet worden. Nachdem die natürlichen Calciumborate Pandemit, Colemanit (Tetracalciumpenta-, Dicalciumtriborat) künstlich dargestellt und ihre Beziehungen zu Boronatrocalcit erörtert waren, schien der Weg zur Erhaltung von Borocalcit geöffnet. Allein weder dieser, noch eifriges Forschen nach natürlich vorkommendem Mineral führte zum Ziel. Es gelang aber die Herst. des bestausgebildeten *Colemanits*. 11 g CaO wurden in einem Teil von 594 cem W. gel., 61 g B_2O_3 im anderen. Zunächst wurde bei 40°, nach 3 Wochen bei 83° in Porzellanflasche erhitzt, und nach 2 Monaten war besonders gut ausgebildeter Colemanit entstanden.

B. Abschluß und Zusammenfassung der Calciumboratuntersuchung. Hier wird unter Zugrundelegung eines Schemas, das alle konstanten Lsgg., soweit sie sich auf Sättigung von NaCl, Anwesenheit von Sulfaten, Mg und K beziehen, enthält, die Folge beim Krystallisieren zusammenhängend dargestellt; vgl. das Original.

C. Ascharit. 1. Vorkommen und Zusammensetzung. Ascharit fand sich im Kainit und Steinsalz von Schmidtmannshall, und neben Kainit, Leonit und Polyhalit in Neu-Staßfurt, ist wl. in $\frac{1}{10}$ -n. HCl und hat die Zus. BO_3MgH . — 2. Künstliche Darstellung und mittlere Valenz. Daß sich diese Verb. schwierig darstellen läßt, hat sich durch Anwendung einer schon früher angedeuteten Regel gezeigt. Nach dieser steigt die Verzögerung der künstlichen Mineralbildung an von den Salzen der HCl zu denjenigen der H_2SO_4 und der H_3BO_3 und bei den Basen von KOH und NaOH zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und läßt sich folgendermaßen annähernd quantitativ formulieren:

$$\text{NaCl} = \frac{1+1}{1+1} = 1; \quad \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ und } \text{H}_2\text{O} = \frac{2+2}{2+1} = 1,33;$$

$$(\text{MgO})_2(\text{B}_2\text{O}_3)\text{H}_2\text{O} = \frac{4+6+4}{2+2+3} = 2.$$

Dieser Zahl entspricht ungefähr der Gedanke „mittlerer Valenz“. Man erhält sie als Quotient zweier Summen, in deren ersterer Na, K, Cl = 1, Ca, Mg, SO_4 = 2, B_2O_3 = 6, H_2O = 4 zu nehmen ist, während in der zweiten Na, K, Cl, Ca, Mg, SO_4 mit 1, B_2O_3 mit 2, H_2O mit 3 fungieren. Die Zahl 1,33 äußert sich durch leichte Übersättigung ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 1,5 (Borax) scheidet sich beim Impfen schon nicht mehr schnell aus. Bei 1,6 (Glauberit) treten instabile Zwischenformen auf. Boracit 2,56 ist zwar noch künstlich darzustellen, aber nur mit wasserfreien Mineralien. Franklandit liegt innerhalb des Erreichbaren, vom Borocalcit 1,88 kann das nicht behauptet werden. — 3. Vom Ascharit, der mit 2 fungiert, war voraus-

zusehen, daß seine Darst. mit Schwierigkeiten verbunden sein würde. Aus den bereits vorhandenen Daten über die Mg-Borate war zu entnehmen, daß Ascharit aus $MgCl_2$ -armen Lsgg. entsteht, während das Verhältnis zwischen Borsäure und Base mit dem $MgCl_2$ -Gehalt ansteigt. Als meist geeigneter Weg stellte sich heraus, daß sich Pinnoit beim Erhitzen mit gesättigtem NaCl unter Abgabe seiner Borsäure in mit Ascharit verwandte Verbb. umlagert. Als dann im Einschmelzrohr 8 Tage bei 150° erhitzt wurde, stellte sich auch die für Ascharit charakteristische Schwerlöslichkeit in verd. HCl ein. Aus Boracit entsteht in Lsgg., die sich zur B. von basischen Mg-Boraten eignen, bei 83° ein Prod. in haarfeinen Nadeln, das wohl Ascharit ist. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 652—63. 18/7.)

MEUSSER.

Analytische Chemie.

John Marshall, *Notiz über eine Fehlerquelle beim Gebrauch gewisser Petroläther als Extraktionsmittel*. Käuflicher PAe. aus den Ölgefiliden Pennsylvanias wurde sorgfältig fraktioniert und die zwischen 20 und 50° übergehende Fraktion längere Zeit bei Zimmertemperatur in einem verschlossenen, aber einen Luftraum enthaltenden Gefäß dem diffusen Sonnenlicht ausgesetzt. Wurde das so behandelte Prod. zunächst bei Zimmertemperatur und dann über H_2SO_4 eingedunstet, so hinterließ stets ein gelblicher, wachsaartiger Rückstand, welcher bei dreistündigem Erhitzen auf 100° schwarz u. dann beim Erkalten hart wurde. So hinterließen z. B. 200 ccm der bei 20 — 50° übergehenden Fraktion nach 30tägigem Stehen 0,0072 g nicht flüchtigen Rückstand. — Im Anschluß daran sei erwähnt, daß beim Eindampfen von KAHLBAUMschem, über Na destilliertem Äthyläther gleichfalls ein nicht flüchtiger Rückstand resultierte. (Amer. Journ. Pharm. 79. 315—17. Juli. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania.)

HENLE.

K. W. Zimmerschied, *Ein neuer Apparat zum Polieren von Metallteilen*. Vf. beschreibt einen App. zum Polieren von Metallteilen für metallographische Unterss., durch welchen die Mißstände beseitigt werden sollen, die sich herausstellen, wenn ein App., der so konstruiert ist, wie es die käuflichen App. zu sein pflegen, von einer größeren Anzahl verschiedener Personen benutzt wird. Näheres ist aus dem Original u. dessen Abbildungen zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 855—58. Juni. [14/3.] Ann Arbor. Univ. of Michigan.)

ALEXANDER.

Frederic E. Ives, *Ein neues Colorimeter*. Vf. beschreibt ein nach dem von MAXWELL angegebenen Prinzip konstruiertes Colorimeter, das jedoch handlicher gebaut ist, und statt eines Prismas sich eines Gitters bedient und für direkte Durchsicht geeignet ist. Das Gesichtsfeld ist so geteilt, daß die eine Hälfte durch einen zentralen Schlitz und die andere durch drei seitlich nebeneinander liegende Schlitze für die Dreifarbenmischung erhellt wird. Die von diesen ausgehenden, durch eine vorgeschaltete Linse abgelenkten blauviolettten, grünen, roten Strahlen werden durch das Gitter parallel gemacht und lassen gemeinsam das zweite Gesichtsfeld erleuchtet erscheinen. Über weitere Einzelheiten und die Benutzung des Colorimeters sei auf das Original verwiesen. (Journ. Franklin Inst. 164. 47—56. Juli. [25/4.])

MEUSSER.

Paul Funke & Co., *Flachbutyrometer mit Präzisionseinstellung*. Um die richtige Einstellung des Instrumentes für die Ablesung zu erleichtern, ist am unteren Teil des Skalenrohres ein schmaler, matter, scharf begrenzter, ringförmiger Streifen angebracht, der bei senkrechter Haltung in Augenhöhe wie ein Schild erscheint,

während bei abweichender Haltung der auf der Rückseite befindliche Teil des Ringes hervortritt. (Milch-Ztg. 36. 376—77. 10/8. Berlin.) BUSCH.

Arnold Jacobsen und Georg Landesen, *Über Verwendung des Palladiums als Kontaksubstanz bei der Elementaranalyse*. Die leichte Oxydierbarkeit und Reduzierbarkeit des Pd, sowie seine Fähigkeit, bei Rotglut KW-stoffen den H zu entziehen, lassen dieses Metall mehr als Pt geeignet als Kontaksubstanz bei der Elementaranalyse erscheinen. Schon DENNSTEDT wies auf die Verwendbarkeit des Pd hin, ohne indessen Verss. hierüber zu veröffentlichen. — Vff. benutzen die Kontaksubstanz in Form von Palladiumasbest mit 17,7% Metall; sie sind, auf Grund ihrer Beobachtungen der Ansicht, daß das von DENNSTEDT angeführte Zurückgehaltenwerden von S und Cl nicht, wie genannter Forscher meint, der Einw. des Asbests, sondern vielmehr der des Pt zugeschrieben werden muß. Pt hält selbst bei Rotglut hartnäckig H_2SO_4 zurück, während in dem angewandten Pd-Asbest nie H_2SO_4 nachgewiesen werden konnte. — Zu den Verbrennungen diente ein schwer schmelzbares Kaliglasrohr von 30—35 cm Länge und ca. 1 cm Weite; auf eine Länge von ca. 15 cm ist dieses Rohr — etwa 6 cm von dem einen Ende — auf den halben Durchmesser verengt. Diese Einschnürung enthält die Kontaksubstanz, etwa 1,6 g, so daß ca. 0,3 g Pd zur Verwendung kommen. Zur Oxydation ist O erforderlich; Luft genügt nur bei C-armen, O-reichen Stoffen. Die Verbrennung wird, mit einigen Modifikationen, nach den Vorschriften von DENNSTEDT ausgeführt u. ist abhängig von der Natur der zu verbrennenden Substanz. Bequem verfolgen läßt sich der Gang der Verbrennung, wenn man zwischen Schiffchen und Kontaksubstanz ein erbsengroßes Stück Pd-Asbest legt — dieses zeigt bei normalem Gang ein schwaches Glühen, das bei zu raschem Verdampfen heller wird. N-, sowie S-haltige Substanzen werden nach DENNSTEDT unter Anwendung von Bleihyperoxyd verbrannt. Verss., in Substanzen, die gleichzeitig N und S enthalten, neben dem S zugleich C und H zu bestimmen, waren bisher erfolglos, da das Bleihyperoxyd wohl die H_2SO_4 , nicht aber die Stickoxyde zurückhielt. — Vff. führen viele Beleganalysen an, welche die Zweckmäßigkeit der Methode dartun. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3217—25. 20/7. [5/7.] Dorpat. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

W. Hansen Rawles, *Ein Calorimeter für flüchtige, flüssige Heizstoffe, insbesondere für Petroleum*. Vff. hat das von DARLING (Engineering 1906. 21/9.) beschriebene Calorimeter derart abgeändert, daß es bei einfacher Handhabung zuverlässigere Werte als der ursprüngliche App. gibt. Besonders erwähnenswert ist, daß die Verbrennungsgase nach ihrem Austritte unterhalb der Glocke, in welcher die Verbrennung erfolgt, eine Cu-Spirale durchziehen müssen, die 36 Zoll lang ist — bei 9 Zoll Höhe des ganzen App. — und eine vollkommene Übertragung der Wärme der Gase an das umgebende W. vermittelt. Die Messinglampe von 3 bis 4 ccm Fassungsraum, die das zu verbrennende Petroleum enthält, kann durch W. gekühlt werden, um ihre Überhitzung zu vermeiden. Eine einfache Vorrichtung ermöglicht es, dieses W., das beträchtlich wärmer ist als das äußere, nach erfolgter Verbrennung mit diesem zu mischen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 665—67. 29/6. [3/6.*.]) RÜHLE.

Georges de Voldere und Guillaume de Smet, *Neue Methode der Analyse verbrennbarer Gase*. Im Anschluß an ihre früheren Unterss. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 365; C. 1907. I. 842) beschreiben Vff. Methode u. Theorie des Analysenganges. Es seien A_1, A_2, A_3, \dots die Gasvolumina für die Ausführung der Operationen 1, 2, 3, \dots C_1, C_2, C_3, \dots die Kontraktionen nach Verbrennung oder Absorption. D_1, D_2, D_3, \dots die Volumina der durch Verbrennung entstandenen CO_2 .

1. Vollständige Verbrennung von A_1 Gas mit Luft. $B' =$ Volumen des zugefügten O_2 , $O_z =$ Volumen des überschüssigen O_2 (bestimmt durch Absorption in KOH und alkal. Pyrogallolllsg.). Dann ist:

$$A_1 + B' - (C_1 + D_1 + O_z) = \text{Stickstoff.}$$

2. Absorption aus A_2 (neue Probe) durch alkal. Pyrogallolllsg. Absorbierte Gase: O_2 , CO_2 u. ein Teil $\left(\frac{1}{a}\right) C_nH_{2n-6}$ (C_6H_6). Kontraktion: C_2 . Das restierende Gas R_2 wird in zwei Volumina, A_3 und A_4 , geteilt. $R_2 = A_3 + A_4$.

3. Vollständige Verbrennung von A_3 mit Luft. Man mißt C_3 und D_3 . Die Differenz zwischen $C_1 - C_3$ und $D_1 - D_3$ rührt von: $O_2 + CO_2 + \frac{1}{a} C_6H_6$ her, die bei der ersten Verbrennung zugegen waren, bei dieser fehlten. Da C_2 bekannt ist, erhält man für die einzelnen Bestandteile folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} x &= (D_1 - D_3) - \frac{12}{5} (C_1 - C_3) \dots \dots \dots CO_2 \\ y &= C_2 + 2(C_1 - C_3) - (D_1 - D_3) \dots \dots \dots O_2 \\ z &= \frac{2}{5} (C_1 - C_3) \dots \dots \dots \frac{1}{a} C_6H_6. \end{aligned}$$

4. Absorption aus A_4 durch rauchende HNO_3 . Es verschwindet der Rest C_nH_{2n-6} (C_6H_6) u. ein Teil $\left(\frac{1}{b}\right) CO$. Nach Absorption der nitrosen Dämpfe durch KOH bleibt $R_4 = A_5 + A_6$.

5. Vollständige Verbrennung von A_5 . Man mißt C_5 und D_5 . Die Differenzen $C_3 - C_5$ und $D_3 - D_5$ rühren von den durch HNO_3 absorbierten Gasen $\frac{1}{b} CO + \left(1 - \frac{1}{a}\right) C_nH_{2n-6}$ her. Es ist:

$$\begin{aligned} x &= C_4 + 2(C_3 - C_5) - (D_3 - D_5) \dots \dots \dots \frac{1}{b} CO \\ y &= (D_3 - D_5) - 2(C_3 - C_5) \dots \dots \dots \left(1 - \frac{1}{a}\right) C_nH_{2n-6}. \end{aligned}$$

6. Absorption von $C_nH_{2n} + C_nH_{2n-2}$ durch Br-Wasser oder rauchende H_2SO_4 . Man mißt C_6 und teilt den Rest: $R_6 = A_7 + A_8$.

7. Vollständige Verbrennung von A_7 und Messung von C_7 und D_7 . Es ist, da die Differenzen $C_5 - C_7$ und $D_5 - D_7$ von dem Verschwinden von $C_nH_{2n} + C_nH_{2n-2}$ herrühren:

$$\begin{aligned} x &= 2(C_5 - C_7) - (D_5 - D_7) - C_6 \dots \dots \dots C_nH_{2n} \\ y &= 2C_6 - 2(C_5 - C_7) + (D_5 - D_7) \dots \dots \dots C_nH_{2n-2}. \end{aligned}$$

8. R_6 ist ein Gemenge von $CO + H_2 + C_nH_{2n+2} + N_2$, das aus A_8 durch partielle Verbrennung von $CO + H_2$ über Pd-Asbest näher bestimmt wird. Man mißt C_8 und D_8 und erhält sofort die Werte für H_2 und CO . Für letzteres ist der Betrag $\frac{1}{b} CO$ aus 4. und 5. zu berücksichtigen. Es ist dann:

$$\begin{aligned} x &= D_8 \dots \dots \dots \left(1 - \frac{1}{b}\right) CO \\ y &= \frac{2}{3} \left(C_8 - \frac{D_8}{2}\right) \dots \dots \dots H_2. \end{aligned}$$

Bezüglich der weiteren Einzelheiten der Theorie muß auf das Original verwiesen werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 233-41. 16/6.) LÖB.

Eilhard Alfred Mitscherlich, *Eine chemische Bodenanalyse für pflanzenphysiologische Forschungen*. Aus pflanzenphysiologischen Gründen muß angenommen werden, daß für die Nährstoffaufnahme der Pflanzen nur die in CO_2 -haltigem W. l. Salze in Betracht kommen. Das Maximum der verfügbaren Salze des Bodens sind die in mit CO_2 gesättigtem W. l. Salze, auf deren Best. es bei der Ermittlung der aufnehmbaren Bodenbestandteile allein ankommt. Vf. hat daher ein für den vorliegenden Zweck geeignet erscheinendes Verf. ausgearbeitet, das nach Erörterung der Beziehungen, welche zwischen der Löslichkeit der Salze im Boden und der Zeit, dem CO_2 -Gehalt des W., der Wassermenge, sowie der Temperatur bestehen, in der nach zahlreichen Vorverss. jetzt eingehaltenen Ausführungsweise beschrieben wird. Zur Herst. der Bodenauszüge verwendet Vf. eine mit Rührvorrichtung versehene, in einem Wasserbad auf konstante Temperatur (30°) gehaltene große Extraktionsflasche, in welcher die Bodenprobe von 2 l W. unter Durchleitung eines CO_2 -Stromes $11\frac{1}{2}$ Stdn. lang extrahiert wird. Die Bodenlsg. wird dann mittels eines mit evakuierter Flasche verbundenen Tonfilters geklärt. Vf. beschreibt sodann die zur Best. des gel. Stickstoffs, Kalis, Kalks und der Phosphorsäure angewandten Methoden und die zur Prüfung der Genauigkeit dieser Methoden, bezw. zur Ermittlung ihrer Fehler angestellten Unterss. Mit Hilfe dieses Verf. wurden zunächst die Gesetzmäßigkeiten verfolgt, die sich durch die Veränderung einer Variablen (Zeit, CO_2 -Gehalt des W., Temperatur, Wassermenge) unter Fixierung der übrigen erkennen lassen. Hierbei zeigte sich, daß die chemische Analyse ausreichte, um diese Gesetzmäßigkeiten zu finden, da die gesetzmäßigen Abweichungen außerhalb der zuvor festgestellten Fehlergrenzen liegen. Vf. teilt sodann noch einige Resultate mit, die sich bezüglich der chemischen Umsetzungen im Boden, des Nachweises der chemischen Düngung und des Einflusses der Düngung auf die Umsetzungen im Boden ergeben haben, und erörtert die praktisch-wissenschaftlichen Folgerungen, die sich aus diesen Unterss. ableiten lassen. Näheres s. Original. (Landw. Jahrbbb. 36. 309—69. 29/4. Königsberg i. Pr. Landw. Inst. der Univ., Abt. f. Pflanzenbau.)

MACH.

Alexius de'Sigmond, *Chemische Methode zur Bestimmung der ausnutzbaren Phosphorsäure in Böden*. SCHLOESING FILS (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 1004; C. 99. I. 1135) hat über Verss. berichtet, aus denen hervorgeht, daß die im Boden enthaltene Phosphorsäure in einen leichter und einen schwerer löslichen Anteil geschieden werden muß. Vf. ist bei analogen Verss. mit 11 ungarischen Böden zu entsprechenden Resultaten gelangt. Wenn man, von dest. W. ausgehend, die Acidität der Bodenlsg. durch steigenden Zusatz von HNO_3 erhöht, so steigt der Gehalt der Bodenlsg. an gelöster Phosphorsäure mit der Endacidität der Lsg. Erreicht die Endacidität 200 mg N_2O_5 pro l, so bleibt bei weiterem Ansteigen der Endacidität bis zu 1000 mg N_2O_5 pro l der Gehalt an gelöster Phosphorsäure praktisch konstant, um dann wieder schnell zu steigen. Vf. hat dann durch eine größere Anzahl von Feld- u. Topfverss. mit verschiedenen ungarischen Böden festzustellen versucht, ob eine Beziehung zwischen der Ausnutzbarkeit und dem Gehalt des Bodens an leicht löslicher Phosphorsäure bestehe. Die zu den Feld- u. Topfverss. benutzten Böden wurden auch nach der folgenden Methode untersucht:

I. Best. der Basizität. 25 g trockener, gesiebter Boden (Maschendurchmesser des Siebes 1 mm) in einem Becherglase mit etwas W. und 10 ccm HNO_3 -Lsg. (10 g N_2O_5 im l) zum Sieden erhitzt, bis alle CO_2 entwichen ist. Die Fl. wird dann mit Lackmuspapier geprüft und das Erhitzen mit je 10 ccm HNO_3 -Lsg. in gleicher Weise wiederholt, bis die Fl. deutlich sauer reagiert. Den Inhalt des Becherglases überträgt man nun in eine 500 ccm-Flasche, füllt zur Marke auf und ermittelt in 50 ccm des Filtrates den Gehalt an überschüssiger S. durch Titration mit eingestellter KOH-Lsg. (1 ccm = 10 mg N_2O_5), unter Verwendung von Methylorange

als Indicator. Die von 25 g des Bodens neutralisierte Menge N_2O_5 in mg bezeichnet die *Basizität des Bodens*. Bei Böden, die bei Zusatz von etwas S. deutlich aufbrausen, erwies es sich als besser, nur 5 g statt 25 g zu nehmen.

II. Herst. der Bodenslg. Die Acidität der für die Best. der Phosphorsäure fertigen Lsg. (die Endacidität) soll zwischen 200–1000 mg N_2O_5 im l liegen. Um dies zu erreichen, nimmt man bei Böden, die praktisch keine Spur von Carbonat enthalten, oder deren Basizität unter dem Wert von 1000 mg N_2O_5 liegt, für 25 g Boden nur 10 ccm der eingestellten HNO_3 -Lsg., bei Böden von einer Basizität zwischen 1000–4000 mg N_2O_5 die zur vollkommenen Neutralisation von 25 g Boden gerade ausreichende Menge u. bei noch stärker basischen oder sehr carbonatreichen Böden 5–10 ccm weniger von der eingestellten HNO_3 -Lsg., als zu vollkommenen Neutralisation erforderlich sind. 25 g des lufttrockenen Bodens werden in einer Literflasche mit 100 ccm W. und der den angegebenen Regeln entsprechenden Menge der eingestellten S. versetzt, die Lsg. nach dem Entweichen der CO_2 auf 1000 ccm gebracht und im Schüttelapp. $\frac{1}{2}$ Stde. lang langsam geschüttelt. Nach 16-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur wird nochmals $\frac{1}{2}$ Stde. lang geschüttelt. 25 ccm der filtrierten Lsg. benutzt man zu Best. der Endacidität und stellt eine neue Lsg. her, falls die Endacidität nicht, wie gewünscht, zwischen 200 und 1000 mg N_2O_5 liegt.

III. Best. des Phosphorsäuregehaltes der Lsg. Liegt die Endacidität innerhalb der angegebenen Grenzen, so werden 800 ccm der filtrierten Lsg. nach Zusatz von etwas 20%ig. Ammoniumnitratlg. auf ca. 100 ccm eingedampft, filtriert, mit 50–100 ccm Ammoniummolybdatlg. versetzt, zur vollständigen Fällung gelinde erwärmt. Der abfiltrierte Nd. wird mit etwas 5%ig. HNO_3 gewaschen, in NH_3 gelöst, die Lsg. mit überschüssiger HCl , dann wieder mit überschüssigem NH_3 versetzt und in der üblichen Weise mit Magnesiamischung gefällt. Da zuweilen nur sehr wenig P_2O_5 zugegen ist, muß 48 Stdn. lang zur vollständigen Fällung stehen gelassen werden. Die gefundene Menge P_2O_5 mit 5 multipliziert, gibt den %-Gehalt des Bodens.

Bei 11 von 94 untersuchten Böden hatte Phosphatdüngung die Ertragnisse nicht beeinflußt. Diese wiesen nach der angegebenen Methode einen Gehalt von 0,074 bis 0,085% löslicher Phosphorsäure auf. Die verbleibenden 83 Böden zeigten alle Mangel an ausnutzbarer Phosphorsäure. Nach den Resultaten der chemischen Prüfung lassen sich diese 83 Böden in die folgenden 5 Gruppen einteilen:

	Basizität N_2O_5 mg	Lösliche P_2O_5 in 100 g	
		Durchschnitt	Maximum
1. Gruppe	0–300	5,5 mg	6,0 mg
2. "	300–600	13,0 "	30,0 "
3. "	600–900	27,6 "	45,0 "
4. "	900–4000	36,4 "	60,0 "
5. "	über 4000	49,1 "	72,0 "

Bei der 5. Gruppe erreicht das Maximum des P_2O_5 -Gehaltes nahezu die unterste Grenze des P_2O_5 -Gehaltes der P_2O_5 -reichen Böden, doch kommt ein solches Maximum nur selten vor. Die Resultate der Düngungsverss. stehen vollkommen im Einklang mit dem nach der angegebenen Methode ermittelten Gehalt an löslicher P_2O_5 . Vf. hält deshalb die so bestimmte P_2O_5 für identisch mit der ausnutzbaren Phosphorsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 929–36. Juni. Budapest [Ungarn].) ALEX.

E. Seligmann, *Über die Prüfung gereinigter Abwässer auf ihre Zersetzungsfähigkeit*. Die Reduktion von Methylenblau ist von vielen Analytikern verwendet worden, um biologische Vorgänge in Fl. mit organischen Stoffen, wie Milch, fest-

zustellen (SCHARDINGER, SMIDT, SELIGMANN, vgl. Ztschr. f. Unters. Nabrgs.- u. Genußmittel 5. 1113; C. 1903. I. 96; Hygien. Rdsch. 14. 1127; C. 1905. I. 278; Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 50. 97; 52. 161; C. 1905. II. 58; 1906. I. 772). SPITTA und WELDELT haben organische Farbstoffe, darunter das Methylenblau, zur Prüfung von gereinigten Abwässern auf ihre Zersetzungsfähigkeit benutzt (Mitt. K. Prüfgs.-Amt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 6. 160; C. 1906. I. 711). Auf Veranlassung PROSKAUERS hat Vf. Unters. über die Frage angestellt, ob irgend welche Parallelen zwischen dem Reduktionsvermögen eines Abwassers und seiner Fäulnisfähigkeit bestehen. Hierzu wurden in Anlagen verschiedenster Art gereinigte Abwässer herangezogen. In sterile Reagensgläser kommen fallende Mengen des betreffenden Abwassers, nämlich je 10, 8, 5, 4, 3, 2, 1, 0,5 und 0 ccm; die Fll. werden mit sterilisiertem Leitungswasser auf 10 ccm Inhalt aufgefüllt und erhalten 3 Tropfen einer Methylenblaulsg. (1 g des Farbstoffs in 20 ccm absol. A. u. 29 ccm dest. W.). Der Luftabschluß wird durch Übersichten von fl. Paraffin bewirkt. Die Röhren kommen 24 Stunden in den Brutschrank bei 37°; die Entfärbung wird nach 1, 2, 3 und 24 Stunden kontrolliert. Wesentlich ist nur die Kontrolle nach 24 Stunden, da die anderen Kontrollzeiten nur den allmählichen Verlauf der Reduktion anzeigen. Befinden sich nämlich die zu untersuchenden Proben in stinkender Fäulnis, so ist der Entfärbungsprozeß in den ersten Stunden ein unregelmäßiger.

Die Beobachtungen lassen darauf schließen, daß eine regelmäßig ansteigende Reduktionskurve, d. h. eine Reduktion, die bei Prüfung des gleichen, aber an verschiedenen Tagen angesetzten Abwassers durch abnehmende Mengen desselben hervorgerufen wird, stets die Bedeutung haben muß, daß das betreffende Abwasser weiterer energischer Zers. fähig ist; eine abfallende oder längere Zeit gleich bleibende Reduktionskurve, daß das Abwasser nicht mehr nennenswerte Mengen zersetzbarer organischer Stoffe besitzt. Sein Reinigungseffekt ist also der höhere. In der Konstruktion der Reduktionskurve haben wir ein weiteres Mittel, den Reinigungseffekt einer Kläranlage zu beurteilen, und zwar eine Methode, die exaktere und sicherere Schlüsse zuläßt, als dies mit Hilfe der Faulproben oder der Best. der Oxydierbarkeit bisher möglich war. Die Angaben von SPITTA und WELDELT über den wenig deutlichen Zusammenhang zwischen „organischer Substanz“ (KMnO_4 -Verbrauch) und Reduktionsvermögen fanden sich bestätigt. Es ist aber nicht die organische Substanz im allgemeinen, die die Reduktionswrkg. auslöst, sondern die Reduktionskraft bildet einen Maßstab für die im Augenblick der Unters. vorhandene bakterielle Zersetzungsgröße organischer Substanzen, d. h. für die in bestimmten Phasen der bakteriellen Zers. aus den anwesenden organischen Bestandteilen entstandenen, reduzierenden Stoffe.

Die einmalige Unters. des Reduktionsvermögens einer Probe genügt daher nicht, um den Reinigungseffekt einer Anlage zu beurteilen. Konstruiert man sich dagegen durch häufige, in kurzen Zwischenräumen wiederholte Unters. derselben Probe eine Kurve des Reduktionsvermögens, so erhält man ein klares Bild über den Verlauf der Zers. im Abwasser. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 56. 370 bis 386. 24/5. Berlin. Chem. Abt. des Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

A. Fischer, *Elektroanalytische Schnellbestimmungen unter Beobachtung der Elektrodenpotentiale*. SAND hat kürzlich (S. 425) eine Form der rotierenden Elektrode beschrieben, die zur elektroanalytischen Schnellbest. unter gleichzeitiger Messung des Kathodenpotentials geeignet ist. Die Elektrodenform ist jedoch nicht handlich, weil infolge der Rotation der Netzelektrode die Anwendung von Quecksilberkontakten erforderlich wird. Man kann die Methode daher verbessern, indem man die Elektroden fest läßt u. nur die Lsg. mittels eines Glasrührers in Rotation

hält. Eine Abbildung zeigt die neue Form des App., der sich bei Kontrollvers. sehr gut bewährt hat. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 469—71. 26/7. [27/6.] Aachen.)

SACKUR.

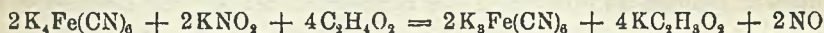
Maurice François, *Über eine genaue Methode zur Trennung des Ammoniaks und Monomethylamins.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 517—22. 1/6. — C. 1907. I. 1511.)

DÜSTERBEHN.

Maurice François, *Nachweis und Bestimmung des Ammoniaks in Monomethylamin und den stark flüchtigen, aliphatischen Aminen.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 523—28. 1/6. — C. 1907. II. 94.)

DÜSTERBEHN.

G. Maderna u. G. Coffetti, *Über die Bestimmung der salpetrigen Säure und ihre Trennung von Salpetersäure.* Bekanntlich tritt bei Zusatz von Essigsäure zu einem Gemisch von Ferrocyankalium und Alkalinitrit eine lebhaftere Rk. unter NO-Entw. ein, die quantitativ nach der Gleichung:



verläuft. Zur Best. der salpetrigen S. nach dieser Rk. benutzen Vff. das Nitrometer von LUNGE unter den von diesem angegebenen Vorsichtsmaßregeln. Statt Essigsäure empfiehlt sich eher, um Korrekturen der Dampftension zu vermeiden, die Anwendung von Oxal-, Wein- und Citronensäure. Die beiden ersteren SS. sind jedoch wenig geeignet, weil sie bei der Rk. wl. saure K-Salze bilden, die ein genaues Ablesen erschweren. Vff. benutzen zu ihren Verss. eine k. gesättigte Lsg. von HNO_3 und eine ebensolche von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Die anzubringende Korrektur beträgt 1 mm Hg für etwa 12 mm der Flüssigkeitssäule. Die Dampftension ist dann nicht weiter zu berücksichtigen, wenn man auch bei ganz genauen Bestst. sich nach den Angaben bei der SCHULZE-TIEMANNsche Methode wird richten müssen. Nach dem beschriebenen Verf. kann man auch salpetrige S. bei Ggw. von HNO_3 quantitativ bestimmen. Gegenüber dem bisher bekannten Verf. bietet die neue Methode folgende Vorteile: a) leichtes Ablesen der Volumina wegen der klaren Trennung von Hg u. Lsg. — b) Ersparnis an Hg, weil im Gegensatz zur LUNGschen Methode das Hg hier sich an der Rk. nicht beteiligt. — c) Anwendbarkeit der Methode bei verd. wie konz. Lsgg. — d) Keine Benutzung starker Säuren. (Gaz. chim. ital. 37. I. 595—98. 20/6. [März.] Mailand.)

ROTH-Cöthen.

B. Wagner und F. Schultze, *Bestimmung von Calciumoxyd, Magnesiumoxyd und Phosphorsäure mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer.* Vff. stellten eine Lsg. von reinem Calciumacetat in 1%ig. Essigsäure so ein, daß 100 ccm 5 g CaO entsprachen. Aus dieser Lsg. wurden verschiedene Verdünnungen refraktometriert u. auf Grund der Ergebnisse eine Tabelle hergestellt. Zur Ausführung wird das Ca als Carbonat oder Oxalat gefällt, auf einen nach Angaben der Vff. von HERAEUS angefertigten NEUBAUER-Tiegel mit doppeltem Boden u. Ansatzrohr abgesaugt, mit h., ammoniumoxalathaltigem W. ausgewaschen, eventuell gebildetes Oxalat durch Glühen in Carbonat übergeführt, wobei B. von Oxyd nichts schadet. Der Nd. wird in 5 ccm 30%ig. Essigsäure gel., die Lsg. mit dem Waschwasser in einer Pt-Schale zur Trockne verdampft, der Rückstand in 5 ccm 2%ig. Essigsäure gel., mit W. auf 10 ccm aufgefüllt u. refraktometriert. Auf 0,4 mg CaO entfällt ca. $\frac{1}{20}$ Skalenteil; die Best. läßt sich also auf 0,0004 g genau ausführen. — Vff. widerlegen die gegen ihre refraktometrische Bestimmungsmethode von Dextrose und Kupfer (Chem.-Ztg. 30. 38; C. 1906. I. 599) erhobenen Einwürfe, daß die Manipulationen viele Fehlerquellen in sich schließen, zu hohe Anforderung an experimentelle Fertigkeit stellen und zeitraubend wären. Beim Auffüllen des 10 ccm-Kölbchens mit W. spielt eine Temperaturdifferenz von 2° keine Rolle.

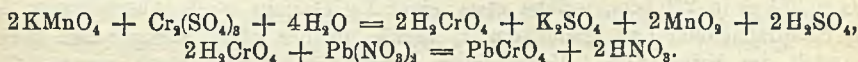
Zur Bestimmung von Magnesia und Phosphorsäure bereiteten Vf. für die Aufstellung der Tabelle eine Lsg. von reinem MgSO_4 . Da auf $\frac{1}{10}$ Skalenteil ca. 0,0006 g MgO entfallen, läßt sich ein Konzentrationsunterschied von $\frac{3}{10}$ — $\frac{9}{10}$ mg MgO genau ablesen. Ebenso wurde der Wert für die entsprechende Menge Phosphorsäure ausgerechnet. Die Tabellen erscheinen mit einer größeren Anzahl anderer Refraktometertabellen demnächst im Druck. Zur Ausführung der Best. wird das Mg als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt, in ein von GUSTAV MÜLLER angefertigtes Filtrierröhrchen mit Glashahn abgesaugt, mit 1%ig. Ammoniakwasser, danu mit W. gewaschen, im Röhrchen in 10 ccm 4%ig. H_2SO_4 gel., die Lsg. in Pt-Schale auf ca. 5 ccm eingedampft, in ein Kölbchen von 10 ccm Inhalt gefüllt u. refraktometriert.

Es ist für die refraktometrische Best. nicht angängig, wie RIEGLER angibt, sowohl einen Mittelwert zur Prozentbest. zu berechnen, als auch den Nd. der phosphorenen Ammoniakmagnesia durch Erhitzen zu trocknen. Aus den Legg. des getrockneten Nd. wurden andere Refraktationswerte erhalten, als aus denen des frisch gefällten. Vielleicht bildet sich beim Trocknen ein Salz von der Zus. MgHPO_4 . (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 501—8. Aug. Sondershausen. Öffentl. Nahrungsmittelunters.-Amt.)

BÜSCH.

F. H. Alcock, *Ein Reagens für Chromsalze*. Das nach der Ausfällung des Eisens mittels NaOH im Filtrat vorhandene Chromhydroxyd wird durch Zusatz von Na_2O_2 in Chromat verwandelt. Ist die Oxydation noch nicht gänzlich beendet, so wird durch einige Tropfen verd. S., besonders Essigsäure, eine tiefviolette, blaue oder purpurne Färbung hervorgerufen u. dadurch Chrom angezeigt. Die Prüfung ist in der Kälte auszuführen. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 211. 10/8.) BLOCH.

H. Bollenbach, *Die maßanalytische Bestimmung des Chroms durch Kaliumpermanganat*. Die Methode des Vfs. beruht auf der Reduktion des KMnO_4 zu MnO_2 durch Chromsalze in schwach salpetersaurer, h. Lsg. bei Ggw. von KNO_3 und Ausfällung des entstehenden Chromats durch Bleinitrat:



Man gibt in einen Stehkolben 10—15 g KNO_3 , 2—5 g reines Bleinitrat, 4—5 g Bariumsulfat u. etwa 100 ccm h., dest. W. Hierzu läßt man aus der Bürette etwas KMnO_4 -Lsg. fließen, bis die violette Farbe gerade bestehen bleibt. Diese Menge KMnO_4 ist bei der Titration wieder in Abzug zu bringen. Dann fügt man die Chromlsg. hinzu und verd. auf etwa 400 ccm. Die Fl. darf nur schwach salpetersauer sein, Halogene u. andere reduzierende Substanzen nicht enthalten. Sie wird nun zum Sieden erhitzt, KMnO_4 -Lsg. hinzugefügt und gut umgeschüttelt. Der entstehende Nd. von MnO_2 und PbCrO_4 u. eventuell auch von PbSO_4 setzt sich rasch ab; die darüber stehende Fl. bleibt grünlich oder fast farblos, solange noch Cr^{+++} vorhanden sind, und zeigt erst nach vollendeter Oxydation die KMnO_4 -Farbe, die auch bei längerem Stehen auf dem Wasserbade nicht verschwinden darf. Die Temperatur im Kolben muß während der Titration 90—100° betragen. Als Endpunkt der Titration nehme man deutliche Violettfröbung. Vf. bediente sich einer durch Oxalsäure und Chromalaun eingestellten KMnO_4 -Lsg., die in 1 l 2,7122 g KMnO_4 enthielt. (Chem.-Ztg. 31. 760—61. 31/7. Münster. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

Archibald Allison, *Die Bestimmung von Chrom in Legierungen*. Zur Best. des Cr in Legierungen, besonders solcher, die zur Stahldarst. dienen sollen, wird 1 g der zerkleinerten M. in einem Ni-Tiegel mit 8 g Na_2O_2 geschmolzen, die

Schmelze mit $\frac{1}{2}$ l W. ausgekocht und filtriert. Der Rückstand ist nochmals in gleicher Weise zu behandeln. Die vereinigten Filtrate werden dann mit H_2SO_4 angesäuert, mit Ferroammoniumsulfat versetzt und mit K-Dichromat titriert. Durch vergleichende Verss. hat Vf. festgestellt, daß Filtrieren durch Papier infolge Reduktion von CrO_3 etwas zu geringe Werte liefert, welcher Fehler durch nachfolgende Oxydation mit KMnO_4 aufgehoben, bezw. durch Filtrieren durch Asbest umgangen werden kann. Ni_2O_3 kann das Ferrosulfat oxydieren, also zu hohe Werte verursachen; außerdem stört Ni, auch in gelöstem Zustande, die Titration, indem es die Farbenrk. mit K-Ferrieyanid beeinträchtigt. Es empfiehlt sich also, das Ni_2O_3 abzufiltrieren. Eine zweite Schmelze ist nicht unbedingt erforderlich, aber ratsam. (Chem. News 96. 1—2. 5/7. Sheffield. Lab. von CAMELL, LAIRD u. Co. Ltd.)

RÜHLE.

Philip Holland, *Über die Trennung und Bestimmung kleiner Mengen Mangans in natürlichen Silicaten*. Zur Best. kleiner Mengen Mn in Mineralien und Gesteinsarten benutzt Vf. die zwischen Manganihydroxyd u. KJ bei geringem Überschusse von Cl-freier HCl eintretende Rk. Zu dem Zwecke wird, nach der in üblicher Weise erfolgten Trennung des Mn von Fe u. Al mittels Na-Acetats, die Mn-Lsg. mit 4 g NH_4Cl u. 150 ccm W. von 60° versetzt, mit NH_3 alkal. gemacht, mit H_2S gesättigt u. 24 Stunden sich selbst überlassen. Das MnS wird dann in Mn_2O_4 übergeführt, dieses mit konz. HCl gelöst und nach dem Vertreiben des Cl auf 100 ccm verdünnt. Diese Lsg. wird dann in einer geräumigen Flasche mit 10%ig. NaOH-Lauge schwach alkal. gemacht u. geschüttelt, bis alles Manganihydroxyd in Manganihydroxyd übergegangen ist. Dann werden 5 ccm einer 5%ig. KJ-Lsg. hinzugefügt, mit verd. HCl (1:1) gelöst und nach Zusatz von 150 ccm W. mit einer gegen eine Manganosalzlsg. (5 ccm = 0,001 g MnO) eingestellten Thiosulfatlsg. (1 ccm = 0,0005 MnO) titriert. Kontrollverss. ergaben, daß bei Verwendung von

	10	5	5	2	2	mg MnO
durch Titration wiedergefunden wurden	10,05	4,80	4,90	1,80	1,70	„ „

Eine Lsg. von Al_2O_3 (0,200 g), Fe_2O_3 (0,080), MnO (0,002 g), CaO (0,009 g); MgO (0,024 g) in 250 ccm, welche etwa einer 1 g Gestein nach Abscheidung der SiO_2 entsprechenden Lsg. gleichkommt, ergab, in der oben angegebenen Weise behandelt, im Mittel aus 4 Verss. einen Gehalt von 0,181% MnO gegen 0,2%. Diese Vorschriften gelten bei Abwesenheit von Cu, Ni, Co u. Zn; sind diese Metalle zugegen, so muß das Verf. entsprechend abgeändert werden.

In Eisendraht u. Stahl hat Vf. Mn nach der von MARSHALL (Chem. News 90. 76) angegebenen Reaktion colorimetrisch bestimmt durch Überführung des MnSO_4 mittels Ammoniumpersulfats bei Ggw. von AgNO_3 und HNO_3 in Übermangansäure. Als Vergleichslsg. diente eine KMnO_4 -Lsg., die 0,0005 g Mn in 1 ccm enthält. Die Analyse des Eisendrahts ließ sich auch nach dem zuvor beschriebenen Verf. ausführen, das indes für die Unters. von Stahl nicht in Frage kommt. (Chem. News 96. 2—3. 5/7. [25/6.] London.)

RÜHLE.

E. Rupp, *Notiz zur jodometrischen Bestimmung des Quecksilbers*. In Ergänzung seiner früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3702; C. 1907. I. 68) macht Vf. darauf aufmerksam, daß bei der Reduktion in Ggw. von KJ bei Zimmertemperatur ein 1—2 Minuten langes, kräftiges Schütteln erforderlich ist, damit das intermediär entstehende Mercurooxyd in stetiger Berührung mit der reduzierenden Formaldehydlsg. bleibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3276—77. 20/7. [11/7.])

STELZNER.

W. H. Foster, *Bestimmung des Kupfers*. Die von WOOD u. BERRY zur Best. von Zucker und von JONES u. CARPENTER (vgl. Journ. Chem. Soc. London 83.

1394; C. 1904. I. 480) zur Best. des Hydroxylamins ausgearbeiteten Methoden beruhen darauf, daß man das durch Reduktion aus einer Kupferkaliumcarbonatlsg. abgeschiedene Cu_2O in Ferrisalzlg. einträgt u. das gebildete Ferrosalz mit KMnO_4 titriert. Durch vorliegende Verss. wird festgestellt, daß eine Umkehrung des Verf. zur Kupferbest. nur bei reinen Kupfersalzlsgg. oder in Ggw. von Alkalimetallen unter Verwendung von Traubenzucker als Reduktionsmittel möglich ist. Man fügt zur Cu-Salzlsg. so viel einer gesättigten Lsg. eines Gemisches von K_2CO_3 u. KHCO_3 , daß die Lsg. beim Kochen klar bleibt, fügt einen nicht zu großen Überschuß einer Zuckerlösung hierzu und kocht noch 10 Minuten; das abgeschiedene Cu_2O wird im Goochtiegel filtriert und nach WOOD u. BERRY weiterbehandelt. — Arbeitet man mit NH_4OH , so findet man zu wenig Cu, da Cu_2O durch NH_4OH oder NH_3 zum Teil in Lsg. gehalten wird. Anwesendes Zn scheint mit den Oxydationsprod. des Zuckers unl. Verb. zu bilden, deren organischer Rest durch KMnO_4 mitbestimmt wird. Phenylhydrazin verhält sich ähnlich wie NH_4OH ; allerdings sind die Differenzen geringer, aber doch zu groß, um brauchbare Resultate zu liefern. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 90—97. 6/3. 1907. [26/11.* 1906.] St. Johns College.)

FRANZ.

F. A. Gooch und F. H. Heath, *Die jodometrische Bestimmung des Kupfers*. Diese Methode beruht auf der Titration des nach der folgenden Gleichung abgeschiedenen J: $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KJ} \rightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}_2\text{J}_2 + \text{J}_2$ und ist schon mehrfach Gegenstand der Unters. gewesen. Die Ansichten der Autoren weichen vielfach voneinander ab, so daß eine Neubearbeitung angebracht erschien. Die Vff. studierten insbesondere den Einfluß von Zusätzen an KJ und fanden, daß etwa das Sechsfache der theoretischen Menge notwendig ist, ferner den Einfluß von S. auf den KJ-Zusatz, den Einfluß von SS. auf die Best. kleiner und größerer Cu-Mengen, und fanden, daß die notwendig zuzusetzende Menge KJ mit der Verdünnung wächst, daß eine kleine Menge bis ca. 4 ccm konz. SS. in 100 ccm auf die Richtigkeit der Best. ohne Nachteil ist, und daß Eg. in der Menge von 25% in der Lsg. vorhanden sein kann. Allgemein verfährt man zweckmäßig so, daß man der Cu-Lsg., die nicht mehr als 3 ccm konz. H_2SO_4 oder HCl oder HNO_3 (frei von Stickoxyden) oder 25 ccm 50%ig. Eg. in 100 ccm Lsg. enthält, 5 g jodatfreies KJ hinzufügt und in der gewöhnlichen Weise mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Stärke als Indicator titriert. Wenn nach Zusatz von 25 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ die Endrk. noch nicht eintritt, setzt man 2—3 g KJ hinzu, bevor man weiter titriert. Unter diesen Bedingungen soll der Fehler wenige $\frac{1}{1000}$ mg, bezogen auf Cu, nicht übersteigen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 65—74. Juli. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

P. Bruylants, *Die Identifizierung der Aldehyde mittels des Spektroskops und ihre Unterscheidung von den Ketonen*. Aldehyde reagieren mit Hämoglobin und liefern eine charakteristische Spektralrk., während Ketone auf das Blutpigment ohne Wrkg. zu bleiben scheinen. Fügt man zu einer ca. 4%ig. Lsg. defibrinierten Blutes, die man mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ versetzt hat, eine ganz geringe Menge eines Aldehyds, so treten in rascher Folge die in Fig. 23—25 angegebenen Absorptionsspektren auf. Die Natur des Aldehyds hat auf die Rk. keinen Einfluß. Von Aldehyden der Fett-

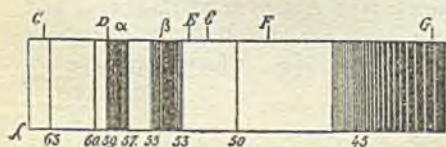


Fig. 23.

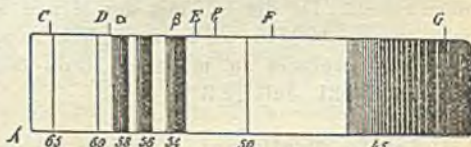


Fig. 24.

reihe wurden untersucht: Form-, Acet-, Propion-, Isobuty-, Isovaler-, Önanthaldehyd, Citral, Citronellal, Acrolein, Glyoxal, Aldol, von aromatischen Aldehyden: Benz-, Salicyl-, Anis-, Zimt-, Cumin-, Methylen- und Dimethylprotocatechu-, o-, m- und p-Tolylaldehyd. Die Wirkungslosigkeit der Ketone auf Hämoglobin wurde erwiesen durch Unters. von Dimethyl-, Methyläthyl-, Dipropyl-, Methylnonyl-, Allylketon, Acetylaceton, Methylheptenon, Acetophenon, Tanaceton, $C_{10}H_{16}O$, Campher, $C_{10}H_{16}O$, Carvon, $C_{10}H_{14}O$, Jonon, $C_{13}H_{20}O$, Benzoin, Benzyl.



Fig. 25.

Die wss. Lsgg. der C-armen Aldehyde u. die alkoh. Lsgg. aller Aldehyde verlieren sehr rasch ihre Wirksamkeit auf Hämoglobin, jedenfalls infolge einer Verb. des Aldehyds mit dem Lösungsmittel. Ohne Wrkg. sind die polymerisierten Aldehyde. Zwischen den Aldehyden bestehen große Unterschiede im Hinblick auf ihre Reaktionsstärke, und wider Erwartung zeigt sich, daß sie um so reaktionsfähiger werden, je mehr ihr Mol.-Gew. steigt. Merkwürdige Unterschiede zeigen komplexe Aldehyde, die also neben der Aldehydfunktion noch eine andere zeigen. Der β -Oxybuttersäurealdehyd, das Aldol, gibt die Rk. mit großer Intensität, während Zuckeraldehyde, wie Dextrose, Galaktose, Mannose, Arabinose u. Xylose, ohne Wrkg. auf Hämoglobin bleiben. Es läßt sich das vielleicht als ein neues Argument für die Auffassung der Zucker als innere Anhydride anführen, für die ja schon ihre Beständigkeit an der Luft spricht, und die Tatsache, daß sie durch SO_2 entfärbtes

Fuchsin nicht färben:

$$CH_2OH \cdot CHO \cdot CH \cdot CHO \cdot CHO \cdot CHO$$

Bei aromatischen Aldehyden hindert die Ggw. einer einzigen Phenolgruppe die Rk. nicht, wie das Beispiel des Salicylaldehyds beweist. Wenn dem gegenüber der p-Oxybenzaldehyd die Hämoglobink. nicht zeigt, so erklärt sich das wohl damit, daß dieser Aldehyd ein polymerisiertes Molekül hat. Darauf scheint auch sein F. 116° hinzuweisen. Er liegt um 136° höher als der der entsprechenden o-Verb., während sich die FF. der o- und p-Oxybenzoesäure um 58°, die des o- u. p-Oxybenzylalkohols um 29° unterscheiden. Außerdem schm. der Anisaldehyd, der wieder mit Hämoglobin reagiert bei -2° ; die Methylierung einer Hydroxylgruppe hätte also den F. um 118° erniedrigt, wenn man nicht lieber annehmen will, daß gleichzeitig eine Zerlegung des polymerisierten Moleküls stattfand. Ebenso scheint auch durch Polymerisation das Verhalten des Protocatechualdehyds erklärt werden zu müssen, der unmethyliert oder einfach methyliert mit Hämoglobin keine Spektralrk. zeigt, wohl aber wenn seine beiden Hydroxylgruppen alkyliert sind.

Die mitgeteilte Rk. ist sehr empfindlich. Bei Verwendung von 2,5 ccm Blutreagens lassen sich noch 0,00039 g Citral, 0,00098 g Önanthol, 0,00300 g Valeral nachweisen. Da die Rk. mit der Menge angewandten Aldehyds stärker wird und rascher einsetzt, so wird es möglich sein, sie auch zur quantitativen Best. der Aldehyde geeignet zu machen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 217—31. Juli. [2/3.*])

LEIMBACH.

Achille Tagliavini, Über eine charakteristische Reaktion der freien Weinsäure. Nach GANASSINI (Boll. Chim. Farm. 42. 515; C. 1903. II. 1476) gibt eine wss. Lsg.

von Weinsäure mit Mennige besonders in der Wärme einen krystallinischen Nd. von Bleitartrat, dessen Filtrat beim Kochen nach Zusatz von Rhodankalium alsbald schwarz wird und PbS unter Entw. von H_2S absetzt. Vf. stellte fest, daß unter denselben Bedingungen Ameisen-, Essig- u. Bernsteinsäure keine H_2S -Rk. mit Bleiacetat geben, wohl aber Oxal-, Citronensäure und vor allem eben Weinsäure. Eine nähere Prüfung der angegebenen Weinsäurerk. ergab, daß die B. von PbS zum Teil der freien Weinsäure selbst, zum Teil aber wahrscheinlich Oxydationsprodd. zuzuschreiben ist, die sich bei Einw. der Mennige auf die Weinsäure bilden u. reduzierende, leicht oxydierbare Substanzen darstellen, die Vf. nicht identifizieren konnte. (Boll. Chim. Farm. 46. 493—95. Juli 1907. [22/12. 1906.] Cesena. Chem. Lab. Bürgerhospital.)
ROTH-Cöthen.

A. Gunn und E. F. Harrison, *Nachweis des Eisens in Ölsäure mittels Adrenalin und seine Entfernung aus derselben*. Mischt man „Adrenalin“, das blutdrucksteigernde Prinzip der Suprarenaldrüse, mit Ölsäure, so entsteht eine grünlichbraune Färbung, welche durch den Eisengehalt der Ölsäure hervorgerufen wird. Um eine eisenfreie Ölsäure zu erhalten, schüttelt man Ölsäure mit einer w., verd., salzsauren Lsg. von Kaliumferrocyanid. Eine so behandelte Ölsäure gibt keine Färbung mehr, gewinnt diese Fähigkeit aber wieder, wenn man sie längere Zeit mit Eisenfeilspänen zusammenstehen läßt. Nach dem Erwärmen mit Eisenhydroxyd gibt die Ölsäure mit Adrenalin eine violettrote Farbe, welche für Ferrisalz charakteristisch ist, während die grünbraune dem Ferrosalz entspricht. Der Eisengehalt einer Ölsäure ist ungefähr der Farbe der S. proportional. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 181. 3/8. London.)
FRANZ.

Philip E. Browning und Howard E. Palmer, *Methode zum Nachweis und zur qualitativen Trennung von Ferrocyaniden, Ferricyaniden und Rhodaniden*. Die Methode beruht auf der Anwendung der seltenen Erden, insbesondere des Th zur Fällung des Ferrocyanids, dessen Empfindlichkeit noch 1:500 000 (W.) zu finden erlaubt, und des Cadmiumferricyanids, durch das noch 0,0001 g Ferricyanid in 5—10 ccm essigsäurem W. nachweisbar waren. Die zu prüfende Lsg. wird schwach mit Eg. oder HCl angesäuert und dann mit einem l. Th-Salz versetzt, bis vollständige Fällung eingetreten ist. Die Fl. wird dann mit feinverteiltem Asbest geschüttelt und filtriert. Den gewaschenen Nd. behandelt man mit NaOH, säuert das Filtrat mit HCl an und prüft mit $FeCl_3$. Das Filtrat von Th-Ferrocyanid behandelt man mit l. Cd-Salz bis zur Ausfällung des Cd-Ferricyanids, das wie vorher mit Asbest filtriert wird. Der Nd. wird wieder mit NaOH zers., die Lsg. filtriert und mit Fe^{II} -Salz geprüft. Das Filtrat von Cd-Ferricyanid säuert man an und versetzt mit $FeCl_3$, worauf bei Ggw. von Rhodan Rotfärbung eintritt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 315—18. 9/7.; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 448—50. Juni. [10/5.] New-Haven. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.)
MEUSSER.

H. J. H. Fenton, *Eine empfindliche Reaktion auf Kohlehydrate*. Läßt man Brom- oder Chlormethylfurfurol (Journ. Chem. Soc. London 79. 807; C. 1901. II. 426) auf Natriummalonester in A. einwirken, so färbt sich die Mischung unter Wärmeentw. rot; das Prod. gibt beim Eingießen in W. eine intensiv blau fluoreszierende Lsg., welche außerordentlich charakteristisch für diese Methylfurfurol-derivate ist. Da nun Brommethylfurfurol zwar aus *Ketohexosen* in großer, leicht nachweisbarer Menge durch HBr gebildet wird, nicht aber aus *Aldosen*, so benutzt man diese Rk. zur Unterscheidung dieser Zuckerarten. In dem Einw.-Prod. von HBr auf Aldohexosen ist nun mit Hilfe des Natriummalonesters ebenfalls Brommethylfurfurol nachweisbar, so daß in dieser Form der Rk. alle *Hexosen* aufgefunden.

werden können. Man arbeitet wie folgt: Eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz wird nach dem Anfeuchten mit wenig W. mit 1 oder 2 Tropfen Phosphortribromid langsam auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich bis zur Dunkelfärbung auf 90–100° gehalten; man kühlt dann ab, rührt mit wenig A. und einigen Tropfen Malonester an, macht mit alkoh. KOH alkal. und verd. mit viel W., wobei die Fluorescenz sofort auftritt. Positive Resultate wurden mit Hexosen, Polyhexosen und Glucosiden von Hexosen erhalten. Um Zucker in verd. wss. Lsg. nachzuweisen, gießt man die Lsg. (2–3 ccm) auf festes CaCl_2 , fügt zur erhaltenen halbfesten M. 2–3 Tropfen PBr_3 in 10 ccm Toluol u. verfährt wie oben. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 24–26. 6/3. 1907. [26/11.* 1906.] CHRISTS College.) FRANZ.

W. D. Horne, *Erwiderung auf Kritiken der Trocken-Klärmethode bei Rohzuckeranalysen*. PELLET hat neuerdings (Internat. Sugar J. 8. 455; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 473) gegen die vom Vf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 186; C. 1904. I. 697) angegebene Methode zur Klärung von Zuckerlsgg. mittels trockenen Bleisubacetats Einwände erhoben. Diese werden als unbegründet zurückgewiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 926–29. Juni. Yonkers, N.Y.) ALEX.

T. B. Wood, *Eine neue chemische Probe für den Backwert des Weizenmehls*. Der Backwert eines Mehles ist von mehreren Faktoren abhängig, unter denen die der Hefe zur Verfügung stehende Zuckermenge das Volumen des Brotlaibes bestimmt. Vergleicht man nun die im Mehl vorhandene Zuckermenge, nach dem Ausziehen des Mehles mit k. W. als Cu_2O bestimmt, mit dem Volumen der entwickelten CO_2 , so findet man, daß wesentlich mehr Zucker zur CO_2 -Entw. verbraucht worden ist, als ursprünglich vorhanden war. Nun enthält Mehl ein diastatisches Enzym, dessen Wrkg. aus der Differenz des der entwickelten CO_2 entsprechenden und des im Mehl vorhandenen Zuckers zu berechnen ist, womit der volumengebende Faktor des Mehles bestimmt ist. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man das Mehl mit W. angerührt bei derselben Temperatur dieselbe Zeitlang wie beim Backen stehen läßt und dann eine zweite direkte Zuckerbest. ausführt; letzteres Verf. ist schwieriger auszuführen. Eine Bestätigung dieser Unters. ist damit gegeben, daß Zuckerzusatz zu schlecht gehendem Teig eine große Volumenzunahme hervorruft; die Wirkung des in der Praxis üblichen Malzextraktzusatzes ist ohne Zweifel eine diastasierende. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 115–18. 6/3. [18/2.*] GONVILLE u. CAIUS College.) FRANZ.

F. Utz, *Über die Verwendung von Benzidin zum forensischen Blutnachweis*. Das von O. und R. ADLER zum Blutnachweis empfohlene Benzidin wurde von SCHUMM (Münch. med. Wehschr. 54. 258; C. 1907. I. 768) zum Nachweis von Blut in Faeces benutzt. Vf. empfiehlt eine konz. Lsg. von Benzidinpurpursäure MERCK in Eg. oder A., von der 10–12 Tropfen im Reagensglas mit $2\frac{1}{2}$ –3 ccm 3%ig. H_2O_2 -Lsg. vermischt werden. Durch Zusatz einiger Tropfen der zu untersuchenden Lsg. entsteht bei Anwesenheit von Blut eine grüne, blaugrüne oder blaue Färbung. Je größer der Blutgehalt, desto blauer die Farbe. Bei sehr geringem Blutgehalt dauert es einige Zeit bis zum Farbeintritt. Blutverdächtige Flecken werden mit NaCl u. W. oder physiologischer NaCl-Lsg. behandelt, und mit der Lsg. wird die Probe angestellt. Aufkochen der Lsgg. vor der Rk. beeinträchtigt diese nicht. Die Rk. übertrifft an Schärfe u. Empfindlichkeit alle bisher bekannten. Nachteile sind, daß die Benzidinlsgg. nicht haltbar sind und immer frisch hergestellt werden müssen, daß Eiter die gleiche Rk. hervorruft wie Blut. Fe-Verbb. geben die Rk. nicht außer FeCl_3 .

(Chem.-Ztg. 31. 737—38. 24/7. Würzburg. Chem. Abteil. d. hygien.-chem. Unterss.-Station.) LÖB.

F. Utz, Zinnchlorür als Reagens bei der Untersuchung von Fetten, Ölen und Balsamen. Die Zinnchlorürrk. hat sich wegen ihrer Einfachheit und Sicherheit immer mehr Eingang verschafft und wird wenigstens als Bestätigung der mittels der amtlich vorgeschriebenen BAUDOUINSchen Rk. erhaltenen Befunde verwendet. Ganz unentbehrlich ist sie bei Unters. von gefärbten Fetten (Margarine), indem Farbstoffe, die sich mit HCl rot färben, durch Zinnchlorür in farblose Verbb. übergeführt werden, mithin nicht störend wirken können. Demzufolge kann auch das für die Ausführung der BAUDOUINSchen Rk. bei Ggw. von HCl rötenden Farbstoffen vorgeschriebene Ausschütteln des Farbstoffes mit HCl, D. 1,125, bei der Benutzung von Zinnchlorür ganz weggelassen. — Im Anschluß an die Verff. von E. GERBER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußm. 13. 65; C. 1907. I. 846) über das Verhalten von mit Benzoetinkturen bestrichenen Schokoladewaren gegen die SOLTSIENSche Rk. und ähnliche hat Vf. festgestellt, daß bei der Extraktion des Fettes aus Schokoladen, die unter Zusatz von Perubalsam hergestellt worden waren, außer dem Fette und den Gewürzauszügen auch das *Cinnamein* mit in Lsg. gehen und Rkk. vortäuschen kann, wie sie sonst nur als charakteristisch für Sesamöl gelten. Man wird daher, wenn bei der Unters. derartiger extrahierter Fette Rotfärbungen auftreten, sehr vorsichtig mit einer etwaigen Beanstandung sein müssen. Beim direkten Durchschütteln von *Perubalsam* mit Zinnchlorürlsg. färbt sich diese carmoisinrot, während beim Schütteln von künstlichem, sogenanntem synthetischen Perubalsam eine dunkelgrüne Färbung entsteht. Die Zinnchlorürlsg. kann daher zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Perubalsam dienen und übertrifft die anderen ähnlichen Rkk. von Perubalsam (natürlichem und künstlichem) mit HCl, D. 1,19, bezw. Furfurolsalzsäure (rötlichbraune, bezw. grüne Färbung).

Bei Zusatz von je 5 ccm HCl, D. 1,19, zu 1—2 Tropfen *Gurjunbalsam* in etwa 10 ccm Chlf. tritt eine orange, zu *Copaivabalsam* unter denselben Bedingungen eine rote Färbung auf. Mit Furfurolsalzsäure färbte sich Gurjunbalsam carmoisinrot, alsdann nach einiger Zeit braun, bei *Copaivabalsam* schwach rosa. Mit Zinnchlorürlsg. färbte sich das Reagens orange, die darunter abgeschiedene Chlf.-Balsamlsg. war farblos. Mit Gurjunbalsam war die ganze Fl. zunächst schwach rosa, nach dem Absetzen die obere Reagensschicht kirschrot und klar, die unter Schicht dagegen schwach rosa. Die Zinnchlorürrk. kann demnach auch zur Unterscheidung von *Copaivabalsam* und Gurjunbalsam dienen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 183—85. August. Würzburg. Hygien.-chem. Unters.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Alexandre Leys, Untersuchung fremder Fette im Schweineschmalz. F. der festen Glyceride des Schweineschmalzes wird durch Ggw. fremder Fette stark erniedrigt. Vf. bringt 2 g des Schmalzes mit 4 g HgO in 50 ccm Eg. u. erhitzt langsam zum Kochen. Nach 5 Minuten wird abgekühlt. Quecksilberacetat krystallisiert aus, und die festen Glyceride scheiden sich ab. Nach abermaligem Erwärmen auf 50° fügt man 50 ccm absol. A. hinzu, filtriert nach 24 Stunden, wäscht mit 100 ccm A. aus, läßt an der Luft trocknen und zieht mit 50 ccm Benzol den Rückstand aus. Daon verdampft man das Benzol und bestimmt nach 12-stündigem Stehen des Rückstandes in kühlem Raum F. Vf. gibt folgende Werte für FF. der festen Glyceride in:

Schweineschmalz	60,4—60,8°	Handelsbutter	49—52°
Ochsenfett	55,8—56,2°	Kakaobutter	55,8—58,8°
Hammelfett	57,4°	Pflanzenmargarine	55,8°
Pferdefett	53°	Kuhmilchfett	48—50,6°
Margarine	52,6°		

Schweineschmalz, dessen feste Glyceride unterhalb 60° schmelzen, ist als verdüchtig anzusehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 199—201. [16/7*].) LÖB.

Wm. Mc Pherson und Warren A. Ruth, *Maisöl*. — *Die Möglichkeit seiner Verwendung als Verfälschungsmittel von Schweineschmalz und dessen Nachweis*. Nach LEWKOWITSCH (Chemical Analysis of Oils, Fats and Waxes, S. 373) und ALLEN (Commercial Organic Analysis 2, I. 144) wird *Maisöl* als Mittel zur Verfälschung von Schweineschmalz benutzt. Sichere Proben auf die Anwesenheit von *Maisöl* im Schweineschmalz sind in der Literatur bisher nicht angegeben worden. Die Jodzahl und der Brechungsindex sollen Anzeichen für die Ggw. von *Maisöl* bieten. Nach den Ergebnissen von Vers., die Vff. mit Gemischen aus reinem Schweineschmalz und reinem *Maisöl* (D¹⁸. 0,9245, Jodzahl 125,4, Brechungsindex 1,4727 bei 20°) ausgeführt haben, kann die Ggw. von *Maisöl* weder aus der Jodzahl, noch aus dem Brechungsindex mit Sicherheit geschlossen werden. Dagegen ermöglicht die Tatsache, daß *Maisöl* *Sitosterin* in erheblich größerer Menge enthält, als Schweineschmalz Cholesterin, und daß das Acetylderivat des Cholesterins bei 113°, das *Acetylderivat des Sitosterins* dagegen bei 127—128° schm., den Nachweis von *Maisöl* im Schweineschmalz. Die von den Vff. angewandte Methode entspricht der von BOMER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 4. 865) beschriebenen Acetatmethode. Sie wird in folgender Weise ausgeführt: 100 g des Fettes verseift man durch 2-stündiges Kochen mit 200 ccm alkoh. KOH-Lsg. (200 g KOH in 1000 ccm 70 volumenprozentigem A.) auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Die Lsg. wird dann in einem 2 l-Schütteltrichter mit 800 ccm W. versetzt u. nach dem Abkühlen zuerst mit 1000 ccm, dann zweimal mit je 500 ccm Ä. ausgeschüttelt. Bildet sich nach dem Schütteln mit Ä. Schaum auf der Oberfläche, so muß mehr W. zugesetzt werden. Der Verdampfungsrückstand der vereinigten Ä.-Extrakte wird 15 bis 20 Minuten lang mit 20 ccm KOH-Lsg. erhitzt, mit 50 ccm W. verd. und nach dem Abkühlen zuerst mit 50 ccm, dann dreimal mit je 20 ccm Ä. ausgeschüttelt. Den Verdampfungsrückstand der vereinigten Ä.-Extrakte krystallisiert man aus A., bis er vollkommen weiß geworden ist. Die reinsten Prodd. erhält man, wenn man die Rückstände in kleinen Mengen h. A. löst, die Lsg. in Eiswasser gießt und die kleinen Krystalle sofort abfiltriert. Die Krystalle werden auf dem Filter im Wasserschrauk getrocknet und in 2—3 ccm Essigsäureanhydrid durch Erwärmen gel. Das Acetylderivat wird durch W. gefällt, durch Krystallisation aus A. gereinigt und sein F. bestimmt. Schon bei Ggw. von nur 2% *Maisöl* wird ein Prod. erhalten, das wesentlich höher (bei 118—121°) schm., als das aus reinem Schmalz isolierte Prod. (F. 113°). Sind mehr als 4% *Maisöl* zugegen, so kann der Prozeß erheblich abgekürzt werden. Aus dem öligen Rückstand der ersten Ä.-Extraktion scheidet sich dann beim Abkühlen ein fester Körper aus, der abfiltriert und direkt in das Acetylderivat übergeführt werden kann. Der F. ist dann ca. 125°.

Die angegebene Methode versagt bei Ggw. von Baumwollsameöl. Doch bezweifeln Vff., daß dieses Öl jetzt in größerem Umfange zur Verfälschung von Schweineschmalz verwendet wird, weil es leicht nachgewiesen werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 921—26. Juni. Ohio State Univ., Dep. of Chem.)

ALEXANDER.

Leon A. Ryan u. John Marshall, *Der Einfluß von Sauerstoff und Stickstoff und von Sonnenlicht und Dunkelheit auf Jodzahl und Verseifungszahl und auf Ranzigwerden des Olivenöls*. Je 20 ccm erstklassigen Olivenöls aus Sancasciano, Italien, wurden in PASTEURschen Flaschen von 100 ccm Fassungsvermögen längere Zeit hindurch unter verschiedenartigen Bedingungen der Einwirkung von Sauerstoff und von Stickstoff unterworfen. Es zeigte sich, daß unter der Einw. von O die Jodzahl abnimmt, und die VZ. zunimmt, und daß O gleichzeitig das Ranzigwerden

des Öles entschieden fördert. N erwies sich als ohne Einfluß auf die Jodzahl, verhinderte indes das Ranzigwerden völlig. Man muß hieraus schließen, daß das Ranzigwerden der Fette nicht der Einw. von Enzymen, sondern lediglich dem Einfluß von O zuzuschreiben ist. (Amer. Journ. Pharm. 79. 308—15. Juli. Philadelphia. ROBERT HARE Lab. of Chemistry.) HENLE.

O. Mayer, *Nachweis und Bestimmung des Eiweißes im Harn*. Der Harn wird zuvor filtriert und, falls dadurch keine Klärung zu erzielen ist, mit wenig Kieselgur oder Magnesia usta geschüttelt; die alkal. Reaktion nach Anwendung von MgO wird durch wenig Essigsäure beseitigt. Zum Nachweis von Eiweiß sind stets mehrere Proben vorzunehmen. 1. Kochprobe. Man kocht zunächst 10 ccm Harn mit 5 ccm Kochsalzlsg. (1 + 3) auf u. säuert mit wenig verd. Essigsäure an. Eine Trübung oder ein flockiger Nd. zeigt das Vorhandensein von Eiweiß an. Manche Harnscheiden schon beim Kochen unl. Erdphosphate aus, die jedoch durch Essigsäure wieder gel. werden. Zur Erkennung etwa mit ausgeschiedener Harzsäuren schüttelt man die Kochprobe mit A., wodurch diese sich lösen, Eiweiß jedoch ungel. bleibt. — 2. Mucinprobe. Man versetzt 5 ccm Harn mit 5 ccm einer 6%ig. Essigsäure. Eine Trübung zeigt Mucin an. — 3. Eiweißprobe. Dazu dient eine Lsg. von je 2 g Sublimat u. Kochsalz, 4 g Citronensäure und 25 ccm einer 30%ig. Essigsäure in 100 ccm W. Versetzt man 5 ccm Harn mit 5 ccm dieser Lsg., so entsteht noch bei 0,001% Eiweiß eine Trübung; gleichzeitig fällt auch Mucin aus. Ein Vergleich mit der vorangegangenen Mucinprobe macht auch geringe Unterschiede in der Trübung sichtbar. — 4. Eiweißprobe. Man versetzt 5 ccm des nötigenfalls mit verd. Essigsäure schwach angesäuerten Harns mit 5 Tropfen einer 20%ig. Lsg. von Sulfosalicylsäure. Selbst bei minimalen Mengen von Eiweiß (0,0015%) entsteht noch eine Opalescenz, bei größeren Mengen eine deutliche Trübung, bezw. ein flockiger Nd. Mucin stört nur wenig. Bei eiweißarmen und mucinreichen Harnen empfiehlt es sich, etwa 20 ccm Harn unter Umschütteln mit 10–20 Tropfen verd. Essigsäure zu versetzen, zu filtrieren und mit dem klaren Filtrat die bezüglichen Rkk. auszuführen. Für diesen Fall rät Vf. von der Verwendung von Klärmitteln, wie Kieselgur, ab, da sie Eiweiß absorbieren können. — Vf. gibt dann noch eine Schnellmethode zur approximativen Eiweißbestimmung im Harn u. anderen Fl. 5–10 ccm einer Lsg. von 5 g Sublimat, 5 g Citronensäure und 40 g Kochsalz in 500 g W. werden in konischen Gläsern vorsichtig aus fein ausgezogener Pipette mit etwa 5 ccm Harn überschichtet. Bei einer Verdünnung von 1:100000, entsprechend 0,001% Eiweiß, bildet sich hierbei an der Grenze beider Fl. nach etwa 1½ Minuten ein scharf begrenzter, weißlicher Ring. In eiweißreicherem Harn wird der Ring schon früher sichtbar; in solchem Falle verdünnt man den Harn mit einer gemessenen Menge W. — hierbei lasse man sich von dem Ausfall der Kochprobe leiten —, bis die Rk. in der genannten Zeit eintritt, und berechnet nun aus dem Verdünnungsgrade den Gehalt an Eiweiß. Das Verf. wird erleichtert durch eine beigegebene Tabelle, in welcher der jeder Verdünnung entsprechende Eiweißgehalt des unverd. Harns angegeben ist. Die Methode übertrifft die von ESBACH in bezug auf Genauigkeit und Schnelligkeit, stellt jedoch auch größere Anforderungen an die Geschicklichkeit des Analytikers. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 45. 445–49. 27/7. München.) BLOCH.

Charles H. La Wall, *Eine Modifikation der Martinschen Methode zum Nachweis von Butterfarbstoffen, zu verwenden zur Auffindung künstlicher Farbstoffe in Gewürzen*. Man vermischt 2 g des verdächtigen Gewürzes mit 15 ccm A. und 2 ccm CS₂, schüttelt, fügt 5 ccm geschm. Schmalz hinzu und schüttelt das Ganze mehrere Minuten lang kräftig durch. Nachdem sich das Gemisch in 2 Schichten

geteilt hat, dekantiert man, filtriert die alkoh. Schicht und prüft in gebräuchlicher Weise auf gel. Farbstoffe. — Das Neue an der Methode ist der Zusatz des Schmalzes; ohne einen solchen tritt eine Trennung der Mischung in 2 Schichten nicht ein. (Amer. Journ. Pharm. **79**. 326—27. Juli.) HENLE.

M. H. Webster, *Alkaloiduntersuchung; eine einfache, allgemeine Methode*. Bei der Best. des Alkaloidgehalts von Drogen empfiehlt es sich, das stets mit anwesende NH_3 zunächst mit überschüssiger, alkoh. Weinsäure auszufällen, da die sauren Tartrate der Alkaloide in überschüssiger Weinsäure l. sind. Man vermischt 10 ccm des zu analysierenden fl. Extrakts mit einer Lsg. von 1,5 g Weinsäure in 85 ccm absol. A., füllt mit absol. A. auf 100 ccm auf, schüttelt, filtriert, dampft 50 ccm des Filtrats in einer Porzellanschale zur Trockne, fügt 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 hinzu und filtriert durch Baumwolle in einen Scheidetrichter. Man versetzt mit 16 ccm Chlf., 4 ccm Ä., und 4 ccm einer 20%ig. KOH-Lsg., schüttelt, wäscht die Chloroformschicht mehrere Male mit W., wiederholt das Ausschütteln der alkal. Lsg. mit Chlf. u. Ä. einige Male, wäscht mit W. wie zuvor und versetzt die vereinigten Chlf.-Ä.-Extrakte schließlich mit überschüssiger $\frac{1}{50}$ - oder $\frac{1}{100}$ -n. H_2SO_4 . Man schüttelt kräftig durch, hebt ab und titriert zurück mit $\frac{1}{50}$ -n. NaOH unter Verwendung von Cochenille oder Jodeosin als Indicator. — Feste Extrakte werden in 50%ig. A. gel. (2 g in 10 ccm) und alsdann behandelt wie für flüssige Extrakte angegeben. (Amer. Journ. Pharm. **79**. 301—7. Juli. New York. 91, Fulton Street.) HENLE.

Daniel W. Fetterolf, *Die Lloydreaktion angewandt auf Heroin und Veratrin*. Es wurden Gemische von Hydrastin mit Heroin und von Hydrastin mit Veratrin in wechselnden Mengenverhältnissen hergestellt u. die Farbrkk. beobachtet, welche auftraten beim Behandeln dieser Gemische mit H_2SO_4 und mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Heroin verhält sich hierbei ähnlich wie Morphin u. Apomorphin, nur ist die zuerst auftretende Färbung nicht gelb oder gelblichbraun, sondern rosa oder rötlichbraun. Veratrin zeigt die für die Lloydrk. charakteristischen Farbenercheinungen nicht. (Amer. Journ. Pharm. **79**. 317—25. Juli. Philadelphia. ROBERT HARE Laboratory of Chemistry.) HENLE.

V. Cambon, *Eine neue Methode zur Untersuchung von Leim und Gelatine*. Der Wert eines Leimes oder einer Gelatine hängt von seiner Klebekraft ab, die darin besteht, daß derselbe stark klebt und nach dem Austrocknen anheftet. Beim langen Kochen einer Leimbrühe nimmt die Klebekraft ab und verschwindet ganz, gleichzeitig mit der Fähigkeit, beim Erkalten zu gelatinieren. Infolgedessen ist derjenige Leim als der beste zu bezeichnen, dessen Brühe bei der höchsten Temperatur eine Gelatine bildet. Die Schmelzpunkte bilden daher den sichersten Maßstab, um die Güte eines Leimes festzustellen. Ausgehend von diesen Voraussetzungen, hat Vf. einen App. konstruiert, das *Fusimeter*, der dem Fabrikanten ermöglicht, schnell die Güte eines Leimes nachzuweisen. Vf. beschreibt dann noch einen App., den er *Gelatinometer* bezeichnet, um leicht den Gehalt einer Lsg. an Leim feststellen zu können. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Moniteur scient. [4] **21**. I. 399—401. Juni.) BRAHM.

Technische Chemie.

J. K. H. Inglis, *Der Verlust an Stickstoff beim Kammerprozeß. 3. Teil*. Vf. hat frühere Unterss. (Journ. Soc. Chem. Ind. **23**. 643 u. 25. 149; C. 1904. II. 483 und

1906. I. 1192) wiederholt und dabei Verbesserungen des Verf. insofern eintreten lassen, daß 1. die gebrochene Dest. der verflüssigten Abgase vollständig und bei einer so niedrigen Temperatur als möglich durchgeführt wurde; 2. daß jede Vorsichtsmaßregel ergriffen wurde, um sekundäre Rkk. zu verhindern, und 3. daß jede indirekte Analyse vermieden wurde. Ferner war auch diesmal danach gestrebt worden, jede Oxydationsstufe des N, die vorhanden war, zu finden. Die Ergebnisse sämtlicher Unterss. sind: 1. der Betrag des als N_2O verloren gehenden N ist geringer als 10% des Gesamtverlustes. 2. Ein beträchtlicher Teil des N geht als NO u. NO_2 verloren; das relative Verhältnis dieser beiden Verbb. zueinander hängt ab von der Menge des entweichenden SO_2 . 3. Anscheinend findet eine Reduktion zu N statt. Die Verluste an N würden wahrscheinlich vermindert werden, wenn die Kammern so eingerichtet werden könnten, daß die letzten Spuren von SO_2 unmittelbar vor dem Austreten der Gase aus dem GAY-LUSSACSchen Turm verschwinden. Diese Ergebnisse widersprechen den von HEMPEL u. HEYMANN (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 600; C. 1906. II. 1088) gefundenen durchaus; da diese Vff. aber ein indirektes Verf. benutzten, das wie jedes andere solches hohe experimentelle Fehler bedingt, so sind auch die hierauf begründeten Schlüsse unzulässig. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 668—70. 29/6. [3/6.]) RÜHLE.

George F. Jaubert, *Der Hydrolith und die augenblickliche Bereitung von Wasserstoff zur Ballonfüllung im Felde*. Das Calciumhydrür, CaH_2 , „Hydrolith“ (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 788; C. 1906. I. 1481) eignet sich wegen seiner Leichtigkeit, Ausgiebigkeit und verhältnismäßigen Sicherheit ganz besonders zur Wasserstoffentw. für Ballonfüllung im Felde. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 266—68. 30/6.) MEISENHEIMER.

H. Burchartz, *Die Eigenschaften von Portlandzementen*. Tabellarische Zusammenstellung und graphische Darst. der Ergebnisse der Unterss. von 100 Portlandzementen auf Mahlfeinheit und Normenfestigkeit, Raumgewicht und D., Glühverlust, Wasseranspruch für Normalkonsistenz und auf die Abbindeverhältnisse u. Besprechung der zwischen den verschiedenen Werten bestehenden Beziehungen. Eine große Anzahl von Portlandzementen ist auch auf ihre chemische Zus. hin untersucht worden. Die hierfür gefundenen Werte, bezogen auf Zement im luft-trockenen Zustande, denen zum Vergleiche die im Laboratorium des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten zu Karlshorst gefundenen Werte gegenübergestellt sind, liegen innerhalb folgender Grenzen:

			Werte des Lab. in Karlshorst	
Glühverlust	zwischen 1 und	5%	0,66 und	6,39%
Unlösliches	„ 0 „	2 „	0,21 „	3,78 „
SiO_2	„ 20 „	23 „	19,01 „	26,54 „
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	„ 6 „	12 „	Fe_2O_3 4,53 „	9,90 „
			Al_2O_3 0,72 „	4,58 „
CaO	„ 59 „	65 „	57,19 „	67,70 „
MgO	„ Spuren „	2 „	0,54 „	3,67 „
SO_3	„ „ „	3 „	0,82 „	2,89 „
Sulfidschwefel	„ 0 „	0,15 „	0,01 „	0,30 „
Rest (Alkalien etc.) . . .	„ Spuren „	3 „	Spuren „	2,31 „

(Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 62—82. Abt. 2. [Baumaterialprüfung.]) RÜHLE.



Karl Zulkowski, *Über chemisch-physikalische Verhältnisse der hochbasischen Hochofenschlacken und Zemente.* (Cf. Chem. Ind. 24. 290. 317. 345. 369. 420. 445; C. 1901. II. 63. 242. 243. 377. 564. 712.) Vf. hofft, daß, nachdem OTTO SCHOTT (Kalksilicate und Kalkaluminat in ihren Beziehungen zum Portlandzement, Dissertation) gezeigt, daß es kein Tricalciumsilicat gibt, der Kalküberschuß im Portlandzement als feste Lsg. anzunehmen ist, die Kalksilicate und Kalkaluminat im Portlandzement und in der hochbasischen, granulierten Hochofenschlacke als Doppelverbb. enthalten sind, ein Umschwung zugunsten seiner Anschauungen eintreten werde. Vf. bespricht nochmals die Natur der hydraulischen Bindemittel u. betont gegenüber ROHLAND (Der Portlandzement, S. 42; vgl. auch C. 1904. I. 774), daß er schon vor A. MEYER (Tonind.-Ztg. 1901. 1242) die Existenz zweier isomerer Dicalciumsilicate angenommen und begründet habe.

Vf. fand, daß durch Schmelzen hergestelltes Monocalciumsilicat als feines Pulver innerhalb 30 Tagen nur 0,07—0,15% W. (mehrere Jahre mit W. aufbewahrt 0,9%) aufnahm. Neue hydrolytische Verss. mit Dicalciummetasilicat ergaben, daß bei Anwendung größerer Wassermengen weniger Hydratwasser als bei kleineren aufgenommen wird, daß die Hydrolyse nicht einmal jene Grenze erreicht, bei der sich das Silicat einfach in Kalk und Monokalksilicat spaltet. Die Hydratisierung des Portlandzementes wird durch die Wassermenge nicht beeinflußt, was Vf. auf die B. von (allerdings ziemlich labilen) Doppelverbb. des Dicalciumsilicates mit Dicalciumaluminat zurückführt. Der Hydrolyse oder Erhärtung muß die Spaltung der Doppelverbb. vorangehen; sie erfolgt bei kalk- und tonerdearmen Schlacken anscheinend schwieriger als bei Portlandzement und wird durch Zusatz von Kalk (oder anderen alkalischen Substanzen, vielfach auch durch Erhitzen) erleichtert. Die Hydratwassermenge ist bei der Schlacke infolge der geringeren Kalkmenge viel kleiner als beim Portlandzement; das in der Schlacke in größerer Menge vorhandene Monocalciumsilicat bindet kein W. und scheidet kein Kalkhydrat aus u. beteiligt sich an der Erhärtung lediglich durch sein Quellungsvermögen. (Stahl u. Eisen 27. 1062—66. 17/7. u. 1098—1102. 24/7. Prag.)

GROSCHUFF.

W. Campbell, *Strukturänderung bei Eisen und Stahl.* (Cf. Journ. Franklin Inst. 158. 161; C. 1904. II. 974.) Vf. bespricht zunächst den gegenwärtigen Stand der Anschauungen über die Konstitution der Fe-C-Legierungen. Bei der Diskussion weiterer mikrographischer und mechanischer Unterss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen:

Die Zementit-Martensitlegierungen sind die allein unstabilen. Abwesenheit von Si und schnelle Abkühlung pflegen weißes Roheisen zu verursachen. Wenn hochkohlige Stähle auf ihren F. erhitzt und langsam abgekühlt werden, wird weißes Roheisen gebildet. Reines Roheisen mit einem vergleichsweise kleinen (2—3%) C-Gehalt pflegt weiß zu sein. Graue Roheisen sind Martensit-Graphit-Legierungen mit viel Si und langsam abgekühlt. Die Ggw. von viel C (3%) pflegt graues Eisen hervorzurufen.

Graphit wird infolge Zerfall von Zementit beim Wiedererhitzen auf ungefähr 1000° gebildet. Bei Stahl veranlaßt höhere Temperatur Auflösung des Zementits oder B. weißen Roheisens. Bei hämmerbaren Güssen ist der Vorgang ähnlich: Zementit zerfällt in Ferrit und Graphit. Die meisten Roheisensorten sind ein Gemisch von weißem u. grauem oder von Zementit, Martensit und Graphit. Diese Struktur ist wahrscheinlich die Folge der Ggw. von Si, Mn, P und S. Das gleichzeitige V. von Zementit und Graphit in gewissen Si-armen Eisensorten kann nur durch die Annahme hinreichend erklärt werden, daß man es mit zwei Systemen, Ferrit-Graphit und Ferrit-Zementit (stabiles, resp. metastabiles System nach BENEDICKS), zu tun hat. Sie beseitigt die Notwendigkeit, eine Rk. zwischen Graphit

u. Martensit zur B. von Zementit bei ungefähr 1000° anzunehmen. (Journ. Franklin Inst. 163. 407—34. Juni [31/1.*] Columbia. Univ.) GROSCHUFF.

P. Goerens, *Über den augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse der Erstarrungs- und Erhaltungsvorgänge bei Eisen-Kohlenstoff-Legierungen*. Nach einer Besprechung der wichtigsten Arbeiten über das System Fe-C zieht Vf. an Hand metallographischer Unterss. eine Grenze zwischen denjenigen Anschauungen, welche mit demselben in Übereinstimmung zu bringen sind und infolgedessen beibehalten werden müssen, und denjenigen, welche der Versuch als unhaltbar erweist.

Berechnet man das Mol.-Gew. des C nach der Formel von ROTHMUND, so kommt man zu sehr verschiedenen Werten, je nachdem man die Berechnung an einer Lsg. mit 1 oder mit 3% C ausführt. Die Abweichung ist nur schwierig zu erklären, wenn man annimmt, daß C in der Lsg. in elementarer Form vorhanden ist, wird aber verständlich, wenn man annimmt, daß C an Fe als Carbid Fe_3C gebunden ist; denn eine Lsg. mit 3% C entspricht einer solchen mit 45% Fe_3C , ist also als eine konz. zu betrachten, welche nicht mehr unter das ROTHMUNDsche Gesetz fällt.

Von den bekannten Diagrammen für die graphitfreien Fe-C-Legierungen behält sich am besten das einfachste, das ROOZEBOOM-BENEDICKSSche (cf. BENEDICKS, Metallurgie 3. 399. [1906]). Danach bestehen rasch abgekühlte (weiße) Fe-C-Legierungen von 0—2% C nach vollständiger Erstarrung aus einer homogenen festen Lsg. von Fe_3C in γ -Eisen, den γ -Mischkrystallen, Legierungen 2—4,2% C aus einem Gemisch von primär ausgeschiedenen γ -Mischkrystallen u. Eutektikum, Legierungen mit 4,2% C aus dem Eutektikum ($\text{Fe}_3\text{C} + \gamma$ -Mischkrystalle) allein, Legierungen mit mehr als 4,2% C aus einem Gemisch von Eutektikum und primär ausgeschiedenem Fe_3C .

Die Ansicht, daß auch bei den graphithaltigen Legierungen ähnliche einfache Verhältnisse vorliegen (nur daß für Fe_3C Graphit gesetzt wird), stößt bei der Erklärung mancher Vorgänge auf Schwierigkeiten. Der Unterschied in den DD. von Graphit und Schmelze müßte die Existenz von Legierungen mit einem höheren C-Gehalt als dem eutektischen unmöglich machen; doch zeigt der Graphit sogar bei Legierungen mit mehr als 7% C stets eine gleichmäßige Verteilung. Während bei weißem Roheisen F. u. E. zusammenliegen, liegt bei grauem der F. ca. 50° höher als der E. Vf. stellt deshalb folgende Hypothese auf: „Der Graphit ist ein Bestandteil, welcher durch Zerlegung des Zementits sekundär gebildet wird.“ Der Zementit muß hierfür als solcher vorhanden sein (also nicht gel.), und die Temperatur muß genügend lange auf einer dieser Zerlegung günstigen Höhe verbleiben; die hierfür erforderliche Zeit muß umso größer sein, je niedriger die Temperatur ist, da die Geschwindigkeit der Rk.: $\text{Fe}_3\text{C} = 3\text{Fe} + \text{C}$ mit der Temperatur steigt. Vf. zeigt, daß nach seiner Hypothese alle Vorgänge (auch die B. der „Graphitnuß“ und des Garschaumes, sowie der höhere F. des grauen Roh-eisens) befriedigend erklärt werden können.

Zuletzt wird der Einfluß der thermischen Behandlung auf das Gefüge der Fe-C-Legierungen besprochen. Die B. der Temperkohle bei den Umwandlungen der bereits erstarrten Legierungen läßt sich am leichtesten ähnlich wie beim Graphit erklären. Die feste Lsg. von Fe_3C in γ -Eisen (mikrographisch = Austenit) wandelt sich nach Verss. des Vf. nach der Gleichung:

Austenit \rightarrow Martensit \rightarrow Troostit \rightarrow (Osmondit) \rightarrow Sorbit
 \rightarrow lamellarer Perlit \rightarrow körniger Perlit

um. Unter gewissen Bedingungen, namentlich bei sehr langer Erhitzungsdauer, kann schließlich das System mit elementarem Kohlenstoff (Temperkohle) infolge

sekundären Zerfalles des im Perlit enthaltenen Zementits erreicht werden. (Nach Metallurgie 3. 175; 4. 137. 173 aus Stahl u. Eisen 27. 1093—98. 24/7. Aachen. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

H. Kinder, *Metallographische Betrachtungen über die Eisen-Kohlenstoff-Legierungen der Praxis*. Vf. gibt zusammenfassende theoretische Betrachtungen über diese Legierungen, insbesondere über die Strukturveränderungen, welche bei beabsichtigten oder zufälligen plötzlichen Temperaturschwankungen entstehen. (Chem.-Ztg. 31. 767—69. 3/8. Lab. d. Rheinischen Stahlwerke.) GROSCHUFF.

L. Grognot, *Der gegenwärtige Stand der Labindustrie*. In einer ausführlichen Zusammenstellung beschreibt Vf. die Fabrikation u. Eigenschaften des Labs. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 177—84. Mai.) BRAHM.

W. P. Dreaper u. A. Wilson, *Der Einfluß der Temperatur beim Färben auf die Beständigkeit der Färbung*. Die Vff. haben gefunden, daß „Nachtblau“ auf der Seidenfaser fester haftet, wenn das Ausfärben oberhalb 40° vor sich geht. Geschieht das Ausfärben bei 15°, so kann der Faser durch darauffolgendes Behandeln mit Seife bei Kochhitze oder mit A. praktisch aller Farbstoff wieder entzogen werden, während, wenn das Ausfärben bei höherer Temperatur geschah, ein mit dieser wachsender Teil des von der Faser niedergeschlagenen Farbstoffes gegen die lösende Wrkg. dieser Mittel widerstandsfähig wird. Ein ähnliches Verhalten haben auch, mit einigen Abweichungen, andere basische Farbstoffe gezeigt, und auch bei sauren Farbstoffen ist dieser Einfluß der Temperatur erkennbar. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 667—68. 29/6. [3/6.*].) RÜHLE.

W. Herzberg, *Normalpapiere 1906*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der Eigenschaften von 1005 Papieren ohne Wasserzeichen und von 877 Papieren mit solchem, die im Auftrage von Behörden geprüft worden sind, ob sie den gestellten Anforderungen an Festigkeit und Stoffgehalt entsprachen. 94 Papiere der ersten und 63 der zweiten Art waren schlechter als verlangt geliefert worden; sie verteilten sich auf die einzelnen Klassen wie folgt:

	1. Art	2. Art
Stoffklasse	8 Papiere = 0,8%	2 Papiere = 0,2%,
Festigkeitsklasse.	81 Papiere = 8,1%	61 Papiere = 7,0%,
Stoff- und Festigkeitsklasse. . . .	5 Papiere = 0,5%	0 Papiere = 0,0%.

(Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 53—61. Abt. 3 [papier- und textiltechnische Prüfungen].) RÜHLE.

A. Bement, *Einige Analysen amerikanischer Kohlen*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der Analysen von 88 Proben amerikanischer Kohlen samt ihrem Heizwerte. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 670—72. 29/6. [24/5.].) RÜHLE.

J. H. Mansell, *Untersuchung des Verlaufes der Explosion von Corditmischungen*. (Auszug.) Aus den Verss., deren Beschreibung nicht mitgeteilt ist, folgt, daß Cordit unterhalb eines gewissen Druckes nicht explodiert, sondern langsam verbrennt, und daß die in einer gegebenen Zeit verbrennende Menge eine lineare Funktion des Druckes ist. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 397—98. 10/7. [14/2.*].) SACKUR.

Patente.

Kl. 12 q. Nr. 184601 vom 13/8. 1905. [4/5. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Leukokörpern der Indophenolreihe. Es hat sich gezeigt, daß diejenigen *Chinonmonimine*, welche durch Oxydation von *p-Aminophenol*, bezw. *Derivaten* desselben erhalten werden, sich mit *aromatischen Basen* oder *Derivaten* derselben zu *Leukokörpern der Indophenolreihe* kondensieren lassen, wenn man die beiden Komponenten im Verhältnis ihrer Mol.-Geww. und in verd. salzsaurer Lsg. aufeinander einwirken läßt, derart, daß das Imin sich niemals im Überschuß befindet. Die Kondensation verläuft in den meisten Fällen rasch, und die gebildeten Indophenole scheiden sich je nach der Art der angewendeten Chinonimine, bezw. Aminokörper entweder sofort aus oder können durch Säure- oder Salzzusatz ausgeschieden werden. Meistens entsteht neben der Leukoverb. des Indophenols auch eine geringe Menge des Indophenols selbst, so daß die entstehenden Prodd. immer etwas gefärbt sind. Die Leukoindophenole können zur Darst. von Schwefelfarbstoffen verwendet werden.

Das *Leukoindophenol* aus *p-Aminophenol* und *1-Naphthylamin-6-sulfosäure* ist in verd. Alkalien ll. und oxydiert sich rasch an der Luft.

Die Verb. aus α -*Naphthylamin* und *p-Aminophenol* löst sich in W. auf Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak mit hellroter Farbe auf, die an der Luft in Kirschrot übergeht. Aus der gelbbraunen Lsg. in Schwefelnatrium wird das Leukoindophenol durch Natriumbicarbonat in Form hellgelber Flocken gefällt. Beim Umkrystallisieren dieses Nd. aus verd. A. erhält man gelbbraune Krystalle, F. 170 bis 171°.

Die Lsg. des aus *o-Chlor-p-aminophenol* und α -*Naphthylamin* erhältlichen *Leukokörpers* in wss. Natronlauge und Ammoniaklsg. wird an der Luft rasch braunrot; aus der schmutzigrün gefärbten Lsg. des Leukoindophenols in Schwefelnatrium wird es durch Dicarbonat in blaugrünen Flocken gefällt.

Kl. 12 q. Nr. 184651 vom 13/8. 1905. [4/5. 1907].

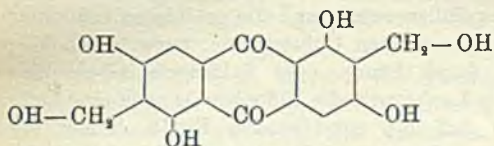
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Leukokörpern der Indophenolreihe. Läßt man die Lsgg. von *Chinondiimin*en auf *Phenole* mit *freier Parastellung* im Verhältnis der Mol.-Geww. u. in verd. salzsaurer Lsg. derart einwirken, daß das Imin sich niemals im Überschuß befindet, so erfolgt rasch die B. von *Leukoindophenolen*. Man erhält z. B. aus dem *Chinondiimin*, welches durch Oxydation von *Dimethyl-p-phenylendiamin* mit Eisenchlorid entsteht, und *Phenol* ein *Leukoindophenol*, welches bereits in dem Pat. 134947 (vgl. C. 1902. II. 1023) beschrieben ist.

Das *Leukoindophenol* aus der durch Oxydation von *p-Phenylendiaminsulfosäure* erhältlichen *Chinondiaminsulfosäure* u. *o-Kresol* ist ll. in Natronlauge u. Ammoniak; die Lsg. nimmt an der Luft rasch eine blauviolette Farbe an. Die Lsg. in Natronlauge ist auf Zusatz von etwas Schwefelnatrium bräunlichgelb gefärbt, durch Zusatz von Bicarbonat wird die Leukoindophenolsulfosäure aus dieser Lsg. nicht gefällt, ebenso scheidet Essigsäure die Sulfosäure aus ihrer verd. alkal. Lsg. nicht vollständig ab. Die Lsg. der Leukoindophenolsulfosäure in konz. Schwefelsäure ist schmutzigrün gefärbt. Die unter Verwendung der *Aminodiphenylaminsulfosäure* des Pat. 77536 (vgl. C. 95. I. 247) und von *Phenol* erhaltene *Leukoindophenolsulfosäure* löst sich in verd. Natronlauge und verd. Ammoniaklsg. mit schwachroter Farbe auf; beide Lsgg. färben sich an der Luft durch Oxydation blauviolett. Die

Lsg. der Leukindophenolsulfosäure in Schwefelnatrium und Natronlauge ist gelbgrün; Bicarbonat fällt aus dieser Lsg. nichts aus, dagegen wird durch Mineralsäuren oder Essigsäure ein grünlichblauer Nd. ausgeschieden. Konz. Schwefelsäure löst die Leukindophenolsulfosäure mit grünblauer Farbe.

Kl. 12q. Nr. 184768 vom 26/5. 1906. [7/5. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Anthrachryson und Formaldehyd. Es wurde gefunden, daß sich das Anthrachryson in alkal. Lsg. sehr leicht, bereits bei gewöhnlicher Temperatur, mit Formaldehyd zu einem neuen Prod. verbindet. Die Analyse ergibt für dieses Prod. die Bruttoformel $C_{16}H_{12}O_8$, während sein chemisches

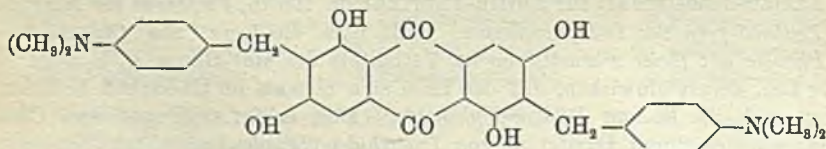


Verhalten nebenstehende Konstitutionsformel sehr wahrscheinlich macht. Dieses Kondensationsprod. soll zur Darst. von anderen technisch wichtigen Verb. und Farbstoffen der Anthrachinonreihe Verwendung finden. — Die freie Verb.

ist orangegelb gefärbt, unschmelzbar und unl. oder nahezu unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure löst sich das Prod. mit blauerter Farbe, in verd. Natronlauge mit orangegelber Farbe. Das Natriumsalz ist wl. und bildet granatrote Krystalle.

Kl. 12q. Nr. 184807 vom 26/5. 1906. [7/5. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinonen. Durch Pat. 184768 (vgl. vorstehend) ist ein Verf. zur Darst. eines Kondensationsprod. aus Anthrachryson und Formaldehyd geschützt, welches durch Einw. von Formaldehyd auf alkalische Anthrachrysonlsgg. entsteht. — Es wurde nun gefunden, daß dieser Körper sich in der Wärme mit Dialkylanilinen zu neuen stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten verbindet. So erhält man z. B. mit Dimethylanilin einen Körper, für welchen die Analyse die Bruttoformel $C_{32}H_{28}N_2O_6$ ergibt, während sein chemisches Verhalten die folgende Strukturformel sehr wahrscheinlich macht:

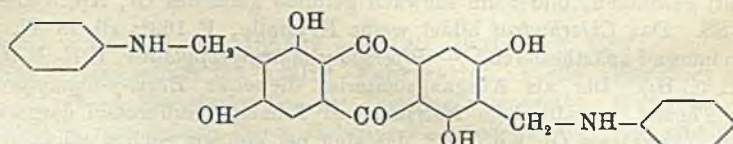


Die neuen Prodd. sollen als Ausgangsmaterialien zur Herst. anderer technisch wertvoller Anthrachinonderivate und Farbstoffe Verwendung finden. — Das Tetramethyldiaminodibenzylanthrachryson bildet orangegelbe Krystalle aus A. oder Holzgeist; F. 272°; zeigt sowohl saure als auch basische Eigenschaften und löst sich in verd. Ätzalkalien mit orangebeiger, in verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe auf; in W. ist es unl., zl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure löst sich das Prod. mit roter, in 20%ig. Oleum mit prächtig violetter Farbe auf, welche beim Erwärmen in Grün umschlägt. — Das bei 233° schm. Tetraäthyl-diaminodibenzylanthrachryson stimmt in allen übrigen Eigenschaften mit der homologen Verb. überein.

Kl. 12q. Nr. 184808 vom 26/5. 1906. [7/5. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren

zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Anthrachinonreihe. Es wurde gefunden, daß das nach dem Verf. des Patentes 184768 (vgl. S. 860) durch Einw. von Formaldehyd auf alkal. Lsgg. von Anthrachryson erhaltliche Kondensationsprod., sich beim Erwärmen mit primären Aminen der Benzolreihe zu neuen stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten verbindet. So erhält man z. B. mit Anilin einen Körper, für welchen die Analyse die Bruttoformel $C_{23}H_{17}N_2O_4$ ergibt, während sein chemisches Verhalten die folgende Konstitutionsformel wahrscheinlich macht:



Diese Verbb. sollen zur Herst. anderer technisch wichtiger Anthrachinonderivate und Farbstoffe verwendet werden. Die aus Anilin und dem Kondensationsprod. des Patentes 184768 gewonnene Verb. stellt eine orangegelbe Krystallmasse dar, welche sowohl saure als auch basische Eigenschaften zeigt: sie löst sich in verd. Ätzalkalien mit orangegelber, in verd. Mineralsäuren beim Erwärmen mit gelber Farbe auf. Der Körper ist unl. in W., in der Wärme zl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; aus A. oder Holzgeist krystallisiert die Verb. in orangegelben Blättchen, welche sich beim Erhitzen zersetzen, ohne einen bestimmten F. zu zeigen. Ähnliche Produkte erhält man, wenn man an Stelle des Anilins Homologe des Anilins, namentlich *o*-Toluidin u. *p*-Xylidin, zur Anwendung bringt; diese stimmen in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten mit der Anilverb. überein.

Kl. 12q. Nr. 184968 vom 15/9. 1906. [8/5. 1907].

E. Merck, Darmstadt, Verfahren zur Darstellung von Aminoäthern primärer Alkohole. Das Verf. zur Darst. von Aminoäthern primärer Alkohole der allgemeinen Formel: $Y:N-(CH_2)_x-O\cdot R$ (worin Y ein zweiwertiges oder zwei einwertige Radikale, R Aryl oder substituiertes Aryl, x eine beliebige Zahl bedeutet), besteht darin, daß man Halogenkohlenwasserstoffalkyläther der allgemeinen Formel: $Halogen-(CH_2)_x-O\cdot R$ mit sekundären Aminen in Wechselwirkung bringt. Diese Verbb. sollen für medizinische Zwecke, z. B. als Anästhetika, Verwendung finden. So erhält man aus Dimethylamin und dem Brom- ϵ -guajacylamyläther (aus Dibrompentan, metall. Natrium und Guajacol hergestellt; farbloses Öl, K_p . 174°) von der Formel: $Br\cdot(CH_2)_6\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$, den Dimethylaminogujacylamyläther. Das Chlorhydrat bildet eine schwach gefärbte Krystallmasse, die, aus A.-Ä. umkrystallisiert, bei 144 bis 145° schm., ll. in W. — Der Piperido- γ -phenylpropyläther, $C_6H_{10}N\cdot(CH_2)_3\cdot O\cdot C_6H_5$, aus Brom- γ -propylphenyläther (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2631; C. 91. II. 804) und Piperidin hergestellt, bildet ein wasserhelles Öl vom $K_{p_{10}}$. 150° und ist ll. in verd. SS. Das Chlorhydrat, durch Einleiten von Salzsäuregas in die äth. Lsg. des Aminoäthers gewonnen, bildet farblose Krystalle, F. 178°; ll. in W.; die wss. Lsg. reagiert neutral und wirkt stark anästhesierend. Der in aualoger Weise aus Brom- ϵ -phenylamyläther (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 963; C. 1905. I. 1009) gewonnene Piperido- ϵ -phenylamyläther, $C_6H_{10}N\cdot(CH_2)_5\cdot O\cdot C_6H_5$, ist ein gelbliches Öl; K_p . 172° und ist ll. in verd. SS. Die salzsaure Lsg. gibt mit Platinchlorid eine ölige Fällung, mit Goldchlorid einen krystallinischen Nd. Das Chlorhydrat, weißer, flockiger Nd., F. 170°, ist ll. in W., zl. in w. A.

Der Piperido- γ -guajacylpropyläther, $C_6H_{10}N\cdot(CH_2)_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$, aus Brom- γ -guajacylpropyläther (wasserhelles Öl, $K_{p_{11}}$. 151—152°, aus Guajacol, metallischem Na-

trium u. Trimethylenbromid gewonnen) u. *Piperidin* hergestellt, bildet ein wasserhelles Öl Kp_{10} . 170—173°; l. in verd. SS. Das *Chlorhydrat*, F. 156—157° ist ll. in W. Die wss. Lsg. reagiert neutral und wirkt stark anästhesierend. Der *Piperido-ε-guajacyl-amylläther*, $C_8H_{10}N \cdot (CH_2)_6 \cdot O \cdot C_8H_4 \cdot OCH_3$, ist ein Öl, Kp_6 . 190°. Das *Chlorhydrat*, F. 136°, ist ll. in W. Der *Piperido-ε-menthylamylläther*, $C_8H_{10}N \cdot (CH_2)_6 \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$, analog aus *Piperidin* und *Brom-ε-menthylamylläther* (schwach gelblich gefärbtes Öl von angenehmem Geruch, Kp_8 . 158—160°; aus *Mentholnatrium* und *Pentamethylenbromid* dargestellt) gewonnen, bildet ein schwach gelblich gefärbtes Öl, Kp_4 . 170—172°, ll. in verd. SS. Das *Chlorhydrat* bildet weiße Krystalle, F. 169°; sl. in W. u. wirkt tief u. andauernd anästhesierend. — *Piperido-γ-thymylpropylläther*, $C_8H_{10}N \cdot (CH_2)_3 \cdot O \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3)(C_6H_7)$. Der als Ausgangsmaterial dienende *Brom-γ-thymylpropylläther* wird aus *Thymol*, metallischem *Natrium* und Trimethylenbromid dargestellt und bildet ein wasserklares Öl, Kp_8 . 197°, das sich bei einigem Stehen schwach gelblich färbt) ist ein wasserhelles Öl, Kp_8 . 197°, ll. in verd. SS. Das *Chlorhydrat*, weiße Krystalle, F. 158—159°, ist ll. in W. Seine wss. Lsg. wirkt ebenfalls stark anästhesierend. — Der *Piperido-ε-thymylamylläther*, $C_8H_{10}N \cdot (CH_2)_6 \cdot O \cdot C_6H_5(CH_3)(C_6H_7)$, aus *Piperidin* u. *Brom-ε-thymylamylläther* (der aus metallischem *Natrium*, Dibrompentan u. *Thymol* gewonnen werden kann und ein hellgelbes Öl vom Kp_8 . 190° bildet) dargestellt, ist ein wasserhelles Öl, Kp_8 . 200—202°. Das *Chlorhydrat*, weiße Krystalle, F. 99—100°, ist wl. in k. W., sl. in h. W. und A. Die wss. Lsg. reagiert neutral u. wirkt anästhesierend. Der *Camphidino-ε-thymylamylläther*, $C_8H_{14}(CH_2)_6N \cdot (CH_2)_6 \cdot O \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3)(C_6H_7)$ wird aus *Camphidin* und *Brom-ε-thymylamylläther* gewonnen. Das *Chlorhydrat* aus h. Essigäther umkrystallisiert, hat den F. 122—123° u. ist in k. W., Salzsäure und Ä. wl., in h. W. und h. A. ll., die wss. Lsg. reagiert neutral.

Kl. 22b. Nr. 185223 vom 18/12. 1904. [29/5. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 185221 vom 26/4. 1904; vgl. S. 767.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe*. Wie die Kondensationsprodukte des Pat. 176018 gemäß dem Hauptpatent, liefern nun auch die nach dem Verf. des Pat. 181176 (vgl. C. 1907. I. 1002) aus *Naphthanthrachinon*, bzw. dessen *Hydroverbb. mit Glycerin* darstellbaren *Kondensationsprodukte* bei analoger Behandlung Küpenfarbstoffe, welche Baumwolle in blauen bis grünblauen Tönen anfärben. — Je nach den Mengenverhältnissen zwischen Kondensationsprod. und Alkali, bzw. der bei der Rk. innegehaltenen Temperatur erhält man zwei verschieden gefärbte, bzw. färbende Prodd. Charakteristisch ist die Farbe ihrer alkal. Hydrosulfatküpen; dieselbe ist bei dem einen violettblau, beim anderen rot. Baumwolle wird in der Küpe des ersteren Farbstoffes viel grünstichiger angefärbt, als in der Küpe des letzteren, welche ein blaues Violett erzeugt. Wäscht man jedoch die Färbungen gründlich aus, bis alles Hydrosulfat entfernt ist, so ändern sich die Verhältnisse vollständig: der erstere liefert dann ein rötliches Blau, der letztere ein Blaugrün.

Kl. 22b. Nr. 185546 vom 1/4. 1906. [6/6. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von alkylierten p-Diaminoanthrarufinen*. Das Verf. der Patt. 136777 und 444634 (vgl. C. 1902. II. 1372 und 1903. II. 750) läßt sich nicht ohne weiteres auf die 4,8-Dihalogenanthrarufine, bzw. 4,5-Dibalogenchrysazine mit farbertechnischem Effekt anwenden. Werden dagegen die 4,8-Dihalogenanthrarufine mit Monoalkylaminen in Ggw. von Katalysatoren, wie z. B. metallischem Kupfer, behandelt, so gelingt die Umsetzung schon bei niedriger Temperatur, u. es werden alkylierte 4,8-Diaminoanthrarufine gebildet, die in ihren Eigenschaften im allgemeinen dem im Patent 125576 (vgl. C. 1901. II. 1187) beschriebenen methylierten

Diaminoanthrarufin entsprechen. Sämtliche Prodd. sind in W. ganz unl. und in indifferenten Lösungsmitteln mit blauer Farbe l. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in Grünstichigblau umschlägt. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure nach dem Verf. des Pat. 125576 werden sie in Sulfosäuren übergeführt, die wertvolle Wollfarbstoffe sind. — *p*-*Diäthyl*diaminoanthrarufin, aus *p*-*Dibromanthrarufin* und *Äthylamin*, aus Pyridin oder Chlorbenzol bronzeglänzende Nadeln, F. 292°. — *p*-*Dimethyl*diaminoanthrarufin, kleine, dunkelblaue Nadeln, F. 300°. *p*-Dichloranthrarufin liefert dieselben Prodd.

Kl. 22b. Nr. 185547 vom 12/4. 1906. [25/5. 1907].

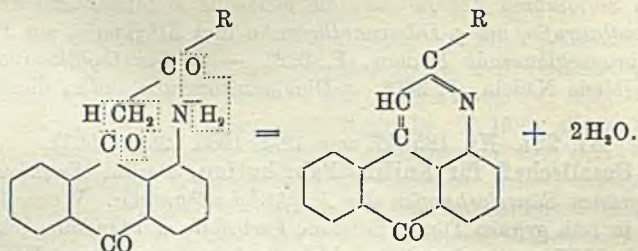
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von grünen Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe. Wertvolle, Wolle in saurem Bade in rein grünen Tönen färbende Farbstoffe werden nun erhalten, wenn man die *Arylsulfosäureester des Salicylaldehyds*, bezw. von dessen Homologen und Derivaten auf *Alkylbenzylanilinsulfosäuren* einwirken läßt und die so entstehenden *Leukosulfosäuren* oxydiert. Die zur Darst. dieser Farbstoffe erforderlichen Arylsulfosäureester werden dadurch erhalten, daß man das *Arylsulfochlorid* auf eine wss. Lag. der Natriumverb. des betreffenden *Oxyaldehyds* bei 70–75° unter gutem Rühren einwirken läßt, bis die gelbe Farbe der Natriumverb. verschwunden ist. Die so erhaltenen Ester sind schön krystallisierende Verbb., die in A., Ä. und Bzl. ll. sind; die Patentschrift beschreibt die folgenden: *p*-*Toluolsulfo*salicylaldehyd, $C_6H_4(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)^1(CHO)^2$, F. 59–60°, sternförmig gruppierte Prismen, unl. in k., swl. in sd. W., ll. in A. und Ä. — *p*-*Toluolsulfo*-*o*-homosalicylaldehyd, $C_6H_4(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)^1(CHO)^2(CH_3)^3$, F. 62°, Blättchen von rhombischem Habitus, unl. in k., swl. in sd. W., ll. in A. und Ä. — *p*-*Toluolsulfo*-*p*-homosalicylaldehyd, $C_6H_5(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)^1(CHO)^2(CH_3)^4$, F. 68–69°, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, unl. in k., swl. in sd. W., ll. in A. u. Ä. — *Benzolsulfo*-*p*-homosalicylaldehyd, $C_6H_5(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)^1(CHO)^2(CH_3)^4$, F. 63°, rechteckige Platten, unl. in k., swl. in sd. W., ll. in A. und Ä. — Die durch Kondensation von *p*-*Toluolsulfo*salicylaldehyd u. *Äthylbenzylanilinsulfosäure* erhaltene Leukosulfosäure ist ein weißes Harz, welches durch Oxydation, beispielsweise mittels PbO_2 , in den Farbstoff (kupferglänzende M.) übergeht, der Wolle in saurem Bade in rein grünen Tönen von guter Waschechtheit anfärbt. Vom *p*-*Toluolsulfo*-*p*-homosalicylaldehyd ausgehend, gelangt man zu einem dem ersteren sehr ähnlichen Farbstoff; wesentlich das gleiche Resultat liefert der *p*-*Toluolsulfo*-*o*-homosalicylaldehyd. Ebenso kann man auch vom *Benzolsulfo*salicylaldehyd ausgehen u. an Stelle der Äthyl- die *Methylbenzylanilinsulfosäure* zur Kondensation benutzen. Die erhaltenen Farbstoffe lösen sich in W. mit grüner Farbe, ebenso in k., besser in w. A. Aus der wss. Lag. wird der Farbstoff durch Salzsäure oder Natronlauge in grünen Flocken gefällt. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit gelbbrauner Farbe, die auf Zusatz von Eisw. in Grün umschlägt.

Kl. 22b. Nr. 185548 vom 26/6. 1906. [6/6. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten. Behandelt man α -Aminoanthrachinon und seine Derivate mit Ketonen vom Typus $CH_3 \cdot CO \cdot R$ (worin R ein beliebiges Radikal wie CH_3 , C_6H_5 , $CH_2 \cdot COOH$ etc. bedeutet) in Ggw. von Alkalien, so entstehen neue Kondensationsprodd., die teils als Farbstoffe, teils als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von Bedeutung sind. Die Rk. verläuft wahrscheinlich im Sinne untenstehender Formel.

Beschrieben sind die Kondensationsprodd. aus Aceton u. α -Aminoanthrachinon, gelbliche Prismen; aus Aceton und 1,4-Diaminoanthrachinon, Krystalle, färbt mit Tanninbrechweinstein gebeizte Baumwolle gelbbraun; aus Aceton und 1,5-Diamino-

anthrachinondisulfosäure, färbt ungebeizte Wolle braun an; aus *Methyläthylketon* u. *1-Aminoanthrachinon-5-sulfosäure*, Krystalle; aus derselben Sulfosäure und *Acetophenon*, wie das vorige; das aus α -*Aminoanthrachinon* und *Acetessigester* unter Beigabe von Natriummethylat geb. Kondensationsprod. krystallisiert aus Nitrobenzol in



grünlichgelben Blättchen, die sich in verd. Sodalauge gelb lösen. Es ist die Carbonsäure des zunächst genannten Kondensationsprod. und ist entstanden durch Verseifung der Esters durch das bei der Kondensation freiwerdende Alkali. Bei der Sublimation geht das Prod. unter Abspaltung von CO_2 wieder in das genannte Kondensationsprod. über.

Kl. 22c. Nr. 182783 vom 17/11. 1905. [26/3. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 178841 vom 12/2. 1905; vgl. C. 1907. I. 777.)

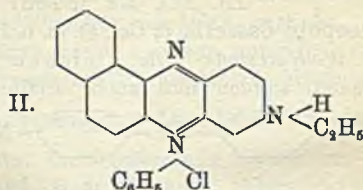
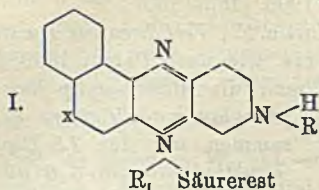
Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel, Schweiz u. Hünigen i/Els., *Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlichblauen Farbstoffen*. Bei der Kondensation der Gallocyaninfarbstoffe mit den Carbonsäuren der aromatischen Amine gemäß dem Hauptpatent geht sowohl bei Anwesenheit von W. als von anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Eg., ein Teil des Gallocyaninfarbstoffs in sein Leukoderivat über und wird als solches für die Kondensation wertlos. Dies wird nun dadurch vermieden, daß entweder das gebildete Leukoderivat als solches gewonnen wird, oder durch Oxydation desselben eine bessere Ausbeute an den neuen Farbstoffen erreicht wird. Diese Oxydation kann nach erfolgter Kondensation geschehen und der zurückgebildete Farbstoff weiter kondensiert werden, oder sie kann durch Wasserstoff entziehende Mittel bewirkt werden, welche die Kondensation nicht hemmen und vom Anfang an mit den Ausgangsmaterialien gemischt werden und so die B. der Leukobasen vermindern; als solche können *Pikrinsäure* u. *Polynitrosulfosäuren der Benzol- und der Naphthalinreihe* verwendet werden.

Kl. 22c. Nr. 183117 vom 5/5. 1905. [10/4. 1907].

F. Kehrmann, Geuf, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Safraninreihe*. Es wurde gefunden, daß auch die *Isorosinduline mit sekundärer Aminogruppe* $-\text{NH}\cdot\text{R}-$, welche der Formel I, in welcher R, bzw. R_1 beliebige fette oder aromatische Radikale bedeuten, entsprechen, gemäß dem Verf. der Patt. 97118, 97365, 97395 u. 97396 (vgl. C. 98. II. 588) an der mit x bezeichneten Stelle durch Amine substituiert werden. Die danach erhältlichen Farbstoffe sind als Derivate des *Naphthophenosafraanins* aufzufassen und geben gut krystallisierende Salze. Die Farbe der Ausfärbungen auf tannierter Baumwolle variiert je nach der Natur der Substituenten von rot bis grünblau. Saure Wollfarbstoffe können entweder durch Sulfieren dieser Prodd. oder direkt durch Verwendung sulfierter Komponenten bei der Synthese erhalten werden.

So scheidet das durch Einw. von *Nitrosomonoäthylanilin* auf *Phenyl- β -naphthylamin* leicht darstellbare *Monoäthylisorosindulinchlorid* (Formel II.) (dunkelbraune,

bronzeglänzende, in W. fuchsinrot, in konz. Schwefelsäure braunviolett l. Nadeln; die alkoh. Lsg. fluoresciert feuerrot.), beim Vermischen mit Anilin u. Natronhydrat und Durchleiten von auf 90° erwärmter Luft, nach dem Abtreiben des unange-



griffenen Anilins die neue *Farbbase* in metallgrünen Krystallen aus, die durch Anreihen mit Salzsäure in das *Chlorid* übergeführt wird. Dieses bildet in h. W. u. A. rotviolette, II., bronzeglänzende Krystalle u. färbt tannierte Baumwolle violett.

Die durch mehrstündiges Erhitzen von *Phenylisosindulinchlorid*, Natriumacetat und *p-Aminoacetanilid* auf 170° u. dann auf 180° erhaltene *Farbbase* bildet in W. unl., in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe l. Kryställchen. Behandelt man diese in alkoh. Suspension mit Salzsäure, so gehen sie mit blauer Farbe in Lsg.; auf Zusatz von etwas Äther krystallisiert das reine *Chlorid* in goldglänzenden Körnern. In W. wl., färbt es tannierte Baumwolle indigoblau. Besser zum Färben geeignet ist eine daraus durch Behandlung mit Monohydrat leicht darstellbare, in W. II. *Sulfosäure*. Das *Natriumsalz* dieser Sulfosäure ist ein wertvoller Wollfarbstoff, welcher in schwefelsaurem Bade hervorragend licht- und walkechte rötlichindigoblaue Töne liefert. Auch kann man das *Phenylisosindulinchlorid* zunächst durch Behandeln mit Oleum in die *Disulfosäure* überführen und diese dann durch Mischen mit Natronhydrat und Anilin und Durchleiten von Luft in den sulfierten und nun in W. II. *Farbstoff* überführen, welcher Wolle in saurem Bade wasch- und lichtecht violett färbt. Verwendet man an Stelle von Anilin wie vorstehend andere aromatische oder fette Amine, so erhält man eine Reihe von ähnlichen Prodd., deren Nuance auf Wolle von fuchsinrot bis dunkelblau variiert. So färben beispielsweise die Farbstoffe aus *Phenylisosindulindisulfosäure* und *Methylamin* fuchsinrot, *Piperidin* fuchsinrot, *Benzylamin* violettrot, *o-Toluidin* rotviolett, *o-Chloranilin* rotviolett, *m-Xylidin* rotviolett, *m-Phenylendiamin* blauviolett, *m-Toluylendiamin* blauviolett, *p-Phenylendiamin* blauviolett, *p-Toluylendiamin* blauviolett, *p-Aminodimethylanilin* blauviolett, *p-Aminosalicylsäure* blauviolett, *p-Aminodiphenylaminsulfosäure* blauviolett, *Benzidinmonosulfosäure* blauviolett, *p-Nitranilin* blauviolett. In einigen Fällen sind die so erhaltenen Prodd. noch nicht genügend wasserlöslich, so der Farbstoff mit Benzidin; durch Behandeln mit Oleum wird dieser Mangel indessen leicht beseitigt.

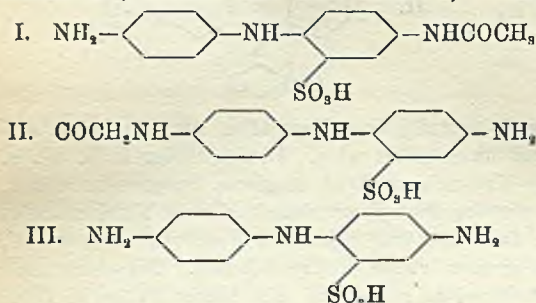
Kl. 22c. Nr. 185986 vom 15/11. 1904. [13/6. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen*. Das *p-Nitroso-p-acetaminodiphenylamin* u. seine *Sulfosäuren*, die man durch Einw. von salpetriger S. auf *Acetaminodiphenylamin*, bezw. dessen *Sulfosäuren* in Lsg. von alkoh. Salzsäure erhält, lassen sich mit den *asymm. Diaryl-1,3-naphthylendiaminsulfosäuren* zu blauen Farbstoffen kondensieren, die zum Teil unmittelbar, zum Teil nach Sulfierung zur Wollfärberei geeignet sind. Die in den Kondensationsprodd. noch enthaltene Acetylgruppe läßt sich leicht abspalten, und man gelangt dann zu einer weiteren Reihe ungemein wertvoller licht- und walkechter blauer Wollfarbstoffe. Statt der Acetylverb. können mit gleichem Erfolge die Formylverb. verwendet werden. Von *Diarylnaphthylendiamin*-

sulfosäuren kommen namentlich die 1,3,6-, 1,3,7-Mono- und 1,3,6,8-Disulfosäure in Betracht.

Kl. 22c. Nr. 184661 vom 2/3. 1906. [16/5. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung blauer Wollfarbstoffe*. Die gleichen Farbstoffe wie nach Patent 185986 (vgl. vorstehend) werden nun auch erhalten, wenn man die Monoacetyl-*p*-diaminodiphenylamin o-sulfosäure (I) zusammen mit der 1,3-Diphenylnaphthylendiamin-6,8-disulfosäure der Einw. oxydierender Agenzien unterwirft u. dann verseift. Verwendet man an Stelle jener Acetylverb. ihrer Isomere (II), oder die freie Diaminosäure (III), oder aber die entsprechenden Phenyltoluylamin-derivate, so gelangt man zu analogen Farbstoffen. Statt der Acetylverb. können mit gleichem Erfolge auch die Formylverbindungen wie beim Verf. nach Patent 185986 (vgl. vorstehend) verwendet werden.



phenylamin o-sulfosäure (I) zusammen mit der 1,3-Diphenylnaphthylendiamin-6,8-disulfosäure der Einw. oxydierender Agenzien unterwirft u. dann verseift. Verwendet man an Stelle jener Acetylverb. ihrer Isomere (II), oder die freie Diaminosäure (III), oder aber die entsprechenden Phenyltoluylamin-derivate, so gelangt man zu analogen Farbstoffen.

Kl. 22a. Nr. 186465 vom 18/5. 1906. [20/6. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines blauen Küpenfarbstoffes*. Wird Dianthrachinonylamin (erhältlich durch Kondensation von 1-Aminoanthrachinon mit 2-Chloranthrachinon) in der mehrfachen, z. B. 10–20-fachen Menge Nitrobenzol suspendiert, mit 1 Teil Salpetersäure von 48° Bé. bei 60–80°, während etwa 1 Stde. gerührt, so scheidet sich ein schön krystallisierter Nitrokörper, das Dinitrodianthrachinonylamin aus; dasselbe bildet ziegelrote Krystallblättchen, welche in einem Suspensionsmittel stark flimmern u. in den üblichen Lösungsmitteln unl. sind. Auf 300° erhitzt ist es noch nicht geschmolzen; bei etwa 315° tritt unter Verpuffung Zers. ein. Beim $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit verd. Natronlauge (z. B. 30° Bé.) wird es nicht verändert. Beim Erhitzen mit 10 Teilen Phenylhydrazin erhält man eine prächtig violette Schmelze, aus welcher sich beim Erkalten oder beim Verdünnen mit A. ein Körper abscheidet, der sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Das Produkt färbt Baumwolle in der alkal. Hydrosulfitküpe nicht an. Wird der Nitrokörper mit Traubenzucker und Natronlauge behandelt, so erhält man eine gelbe Küpe, aus welcher Baumwolle ebenfalls nicht anfärbt wird. Wird er mit wss. Schwefelalkalien oder mit Zinnchlorür in verd. saurer oder alkal. Lsg. behandelt, so scheidet sich ein dunkler, krystallinischer Körper aus, der, mit Hydrosulfit und Natronlauge geküpt, Baumwolle nicht, bzw. nur ganz schwach rötlich anfärbt. Ebenso wenig entstehen Küpenfarbstoffe, wenn man mit einer 10%ig. Schwefelnatriumlsg. oder mit einer verd. sauren oder alkal. Zinnsalzlsg. kocht. Verschmilzt man aber mit Schwefelnatrium, so entsteht in ganz kurzer Zeit ein neuer Küpenfarbstoff. Verdünnt man die Schmelze nach etwa 2 Stdn. mit W., so wird der Farbstoff in unl. Form abgeschieden. Falls er in ganz reiner Form erhalten werden soll, kann er nach Maßgabe des Verf. des Patentes 135407 (vgl. C. 1902. II. 1231) mit alkal. Hydrosulfitlsg. umgeküpt werden. Die Reduktion des Nitrokörpers (mittels verd. alkal. Hydrosulfitlsg.) kann mit der Herst. der Küpe nicht in einer Operation vereinigt werden, da sich in der wss. Hydrosulfitlsg. der eingangs erwähnte nicht färbende Körper bildet.

Kl. 22. Nr. 182260 vom 14/11. 1905. [11/4. 1907].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes*. Durch die Einw. wasserentziehender Mittel auf die *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* bildet sich die *3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure*, aus welcher durch Kohlensäureabspaltung das *3-Oxy(1)thionaphthen* entsteht. Dieses sowohl als auch seine vorgenannte Carbonsäure lassen sich nun unter Beigabe von Soda glatt mit *Isatin* zu einem neuen *Kondensationsprod.* von der wahrscheinlichen Formel: $\text{C}_6\text{H}_4\text{S} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C} = \text{C} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$, vereinigen. Das Prod. ist ein roter Farbstoff; es bildet in W. unl., scharlachrote, metallglänzende Nadelchen, die in den üblichen Lösungsmitteln unl., bezw. swl. siad. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit brauner Farbe. Alkal. Reduktionsmittel verwandeln ihn in farblose, wasserlösliche Reduktionsprodd.

Kl. 22. Nr. 182261 vom 22/3. 1906. [11/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182260 vom 14/11. 1905; vgl. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen roten Farbstoffs*. Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpat. das *Isatin* durch die *Isatinessigsäure*, so erhält man gleichfalls einen roten Farbstoff, der sich beim Erkalten der Reaktionsmasse in Form seines wasserl. *Natriumsalzes* in prächtig glänzenden, feurig roten Krystalschuppen abscheidet. Durch Ausäuern erhält man die *Farbstoffsäure* in Form von roten Flocken. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grünbrauner Farbe; auf Wolle erzeugt er sowohl im neutralen, als auch im sauren Bade klare rote Nuancen von sehr befriedigender Echtheit.

Kl. 22. Nr. 184445 vom 18/3. 1906. [1/5. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Farbstoffen*. Die einen *alkylamidierten Thiazinring* enthaltenden Farbstoffe gehen bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, z. B. Dichromat, in saurer Lsg. in Farbstoffe über, welche sich vor den Ausgangsprodd., z. B. dem *Methylenblau*, durch eine wesentlich größere Farbstärke auszeichnen; außerdem sind die Färbungen auf tannierter Baumwolle beträchtlich rotstichiger und waschechter. Der aus *Methylenblau* erhaltene Farbstoff wird nach dem Umkrystallisieren in stark grün glänzenden Kryställchen erhalten. Sowohl durch sein Absorptionsspektrum, als auch durch das Verhalten seiner Lsg. gegenüber Ammoniak oder Natronlauge unterscheidet er sich des weiteren deutlich vom *Methylenblau*, indem z. B. durch verd. Natronlauge ein vollständiger Farbumschlag eintritt, während eine *Methylenblaulsg.* ihre Färbung behält. In A. und Aceton ist der Farbstoff nur swl. Die Lsgg. zeigen im Gegensatz zu denen des *Methylenblauen* stark rotbraune Fluorescenz. Wendet man an Stelle von *Methylenblau* andere, einen *alkylamidierten Thiazinring* enthaltende Farbstoffe, z. B. das *tetraäthylierte Thionin* oder das aus Monoalkyl-p-toluyldiaminthiosulfosäure und Monoalkyl-o-toluidin entstehende symm. *Dialkylthionin* (*Neumethylenblau N*), *Toluidinblau*, *Methylviolett* etc. an, so erhält man gleichfalls Farbstoffe, welche bedeutend rotstichiger färben als das Ausgangsmaterial. Der Grad der Nuancenänderung hängt von der Menge des angewandten Oxydationsmittels ab; ebenso kann man statt Dichromat auch andere Oxydationsmittel in saurer Lsg. einwirken lassen.

Kl. 22r. Nr. 182572 vom 8/2. 1906. [26/3. 1907].

Dragutin Lerman, Bernardo Benij Dragutin Schwartz und Paul Pikos, Požega (Comitat Požega, Slavonien, Ungarn), *Verfahren zur Herstellung einer*

schwarzen Farbe. Steinkohle, Braunkohle und Lignit werden in fein zerkleinertem Zustande zwecks Lsg. der bituminösen Bestandteile sowie anderer die Kohlenarten begleitenden Körper, wie Schwefel, Eisensalze, Calciumsalze etc., mit Lsgg. von Ätzalkalien, kohlensaurer Alkalien, schwefelsaurer Alkalien, Sulfiden, unterchlorig-saurer Salzen u. dgl. in offenen oder in geschlossenen Gefäßen unter vermindertem oder erhöhtem Druck erhitzt, worauf der von der Lösung getrennte Rückstand einer trockenen Dest. unterworfen und der dabei resultierende Retortenrückstand fein vermahlen wird. Derselbe dient als schwarze Farbe, beispielsweise zur Herst. von Druckerschwärze. Die erhaltene Lsg. wird auf Gerbstoff oder Düngemittel verarbeitet. Das bei der trockenen Dest. erhaltene Rohdestillat kann in bekannter Weise durch fraktionierte Dest. unter Abscheidung von Teer und leichten Ölen verarbeitet werden. Von dem aus bitumenreicher Kohle erzeugten Rohmaterial können auch Essigsäure oder deren Salze abgeschieden werden, ebenso genügende Mengen wertvoller Öle, welche dann zu einem Firnis und Terpentinölersatz verarbeitet werden.

Kl. 22f. Nr. 182730 vom 15/2. 1906. [23/3. 1907].

Léon Brunet, Brioude, Frankr., *Verfahren zur Herstellung einer lithoponähnlichen weißen Farbe.* Im Gegensatz zu den im Handel befindlichen Lithoponen, die neben Bariumsulfat Schwefelzink oder Zinkoxyd enthalten, je nachdem man Schwefelbarium oder Baryt zu ihrer Herst. aus Zinksulfat verwendet, bedient sich das neue Verf. des Zinksulfits zur Herst. von Lithoponen. Wenn man zu einer Lsg. dieses Salzes Schwefelbarium oder Baryt hinzusetzt, so erhält man einen Nd. von Schwefelzink oder Zinkoxyd und schwefligsaurem Baryt, der ebenso verwendet werden kann wie das gegenwärtig in Benutzung befindliche Lithopon, diesem gegenüber aber den Vorteil bietet, daß bei Herst. von weißer Ölfarbe mit Rücksicht auf das Sulfid ein nicht gebleichtes Öl verwendet werden kann, und es ist nur notwendig, einige Tropfen Schwefelsäure hinzuzufügen, so daß eine Zers. eines geringen Teiles des Sulfits stattfindet unter Entw. von schwefliger Säure, deren entfärbende Wrkg. bekannt ist.

Kl. 22f. Nr. 183118 vom 3/5. 1906. [2/4. 1907].

C. Wülffing, Hönningen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von farbechtem blauschwarzen Eisenoxyduloxyd.* Das Verf. nach Pat. 121744 (vgl. C. 1901. II. 151) wird nun wie folgt vereinfacht: Die Eisenchlorür- oder Eisensulfatlauge wird mit Eisunabfällen behandelt zwecks Neutralisierung der vorhandenen freien S., worauf man, ohne mit den Eisenabfällen zur Trockne zu dampfen, die Fl. etwa zu zwei Dritteln mit Ammoniak sättigt, zweckmäßig bei einer Verdünnung von 10,5° Bé. Hierauf wird durch kräftiges Rühren oder besser durch Einleiten von Luft oxydiert, bis die M. gelb ist, sodann zum Sieden erhitzt, der Kessel geschlossen, der zur völligen Sättigung erforderliche Rest an Ammoniak zugepumpt und weiter erhitzt, wobei bald Schwarzfärbung eintritt. Schließlich leitet man nochmals kurze Zeit Luft ein, wobei eventuell noch etwas Ammoniak zugegeben wird, und filtriert ab. Das erhaltene Prod. zeigt den tief schwarzblauen Farbton noch schöner als das Prod. nach Pat. 121744 und ist auch ein durchaus haltbares Oxyd des Eisens, dessen Oxydulgehalt etwas geringer ist, als der Formel Fe_3O_4 entspricht. Die von dem ausgeschiedenen Eisenoxyd abfiltrierte Lsg. wird durch Eindampfen auf Chlorammonium, bezw. Ammonsulfat verarbeitet. Aus letzterem wird zweckmäßig durch Dest. mit Kalk wieder Ammoniak gewonnen, das so immer wieder in den Betrieb zurückgeführt werden kann.

Kl. 22f. Nr. 186257 vom 21/2. 1904. [30/5. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung orangefarbener Farblacke*. Dem neuen Verf. liegt die Beobachtung zugrunde, daß der Azofarbstoff, welcher aus der Diazoverb. der *m*-Chloranilinsulfosäure (dargestellt durch Backen des sauren Sulfats des *m*-Chloranilins) durch Kuppeln mit β -Naphthol erhalten wird, in hervorragender Weise zur Herst. von orangefarbenen Farblacken geeignet ist. Diese Lacke werden erhalten, indem das Natriumsalz des Farbstoffes mit den Salzen des Bariums, Calciums, Aluminiums etc. umgesetzt wird; die so dargestellten Lacke besitzen eine außerordentlich klare, leuchtende Nuance und zeichnen sich durch vollständige Unlöslichkeit in W. und Öl, sowie durch hohe Lichtechtheit aus. Die erzielten Farblacke sind erheblich klarer als die bisher darstellbaren und eignen sich besonders als Chromgelbersatz für den Steindruck.

Kl. 22g. Nr. 186272 vom 29/11. 1905. [18/6. 1907].

André Brunstein, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer Anstrichmasse*. Zur Herst. dieser wetterbeständigen Anstrichmasse mischt man Albuminate (wie Kasein etc.) mit Calciumhydroxyd, Kreide und so viel W., daß ein dicker Brei entsteht. In diesen Brei bläst man einen schwachen Luftstrom ein, bis die dickliche M. fl. geworden ist und ein schwacher Geruch nach Ammoniak sich wahrnehmen läßt. Alsdann setzt man der M. chloriertes (bromiertes oder jodiertes) Öl zu u. reibt entweder mit Kreide trocken, wenn man ein Farbenpulver herstellen will, oder man verdünnt mit W. bis zur Sirupkonsistenz, wenn man flüssige Anstrichmasse erhalten will. Die Chlorierung der Öle geschieht in der Weise, daß Chlorwasser mit dem Öl kräftig geschüttelt wird, so lange, bis das Öl reichlich Chlor aufgenommen hat. Zwecks Bromierung oder Jodierung der Öle löst man Brom oder Jod in Spiritus und schüttelt diese Lsg. mit dem Öl; den Spiritus treibt man dann ab.

Kl. 22g. Nr. 186541 vom 12/4. 1905. [20/6. 1907].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität des franz. Pat. vom 22/4. 1904 gewährt worden.)

Maurice Hérisson, Paris, *Ölfarbe*. Diese dauerhafte Anstriche erzeugende, neue Ölfarbe ist ausgezeichnet durch einen Gehalt von durch Fällung erhaltenem kiesel-sauren Baryt neben den üblichen Bestandteilen, wie kiesel-saurem Baryt, Wasserglas, Infusorienerde, gefällter Tonerde, reinem Kaolin (Porzellanerde), Zinkoxyd und Leinöl.

Kl. 22i. Nr. 182827 vom 21/4. 1906. [26/4. 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 Darstellung eines trockenen, neutralen, wasserlöslichen Klebmittels aus Tangsäure*. Die auf bekannte Weise (vgl. Pat. 95185, 101485 und 101503; C. 98. I. 590; 99. I. 1008 u. 1093) gewonnene, h. gepreßte u. zerkleinerte Tangsäure wird der Einw. von Ammoniakdämpfen ausgesetzt, bis die Tangsäure in Ammoniumtanganat übergeführt ist, worauf dieses zur Entfernung überschüssigen Ammoniaks getrocknet wird. Auf diese Weise erhält man als Endprodukt das Klebmittel in der Form eines Ammoniumtanganats, das vollständig trocken, neutral und wasserlöslich ist. Die pulverige Beschaffenheit des neuen Prod. erleichtert seine Auflösung.

Kl. 221. Nr. 185862 vom 2/12. 1905. [22/6. 1907].

Max Siegfried, Leipzig, *Verfahren zur Reinigung von Gelatine*. Die meisten Gelatinen sind in gequollenem oder gel. Zustande trüb oder wenigstens opalisierend. Es lassen sich nun klare Gelatinen dadurch gewinnen, daß man die wss. Lsgg. der trüben Gelatinen mit *Ätzalkalien* oder *Ammoniak* oder wasserlöslichen *organischen Basen*, wie *Äthylamin* oder den *Carbonaten der Alkalien* oder des *Ammoniaks* oder überhaupt den *Alkali- und Ammoniumsalzen schwacher Säuren*, z. B. der *Phosphorsäure*, versetzt. Beim Sieden in der Wärme setzt sich allmählich ein flockiger Nd. ab, während die Lsgg. klar werden. Durch Dekantieren oder Filtrieren werden die Lsgg. von den Ndd. getrennt; die beim Abkühlen erstarrten Gallerten werden mit W. oder stark verd. SS. und dann mit W. zur Entfernung der ll. Klärungsmittel, die bei der bisherigen Verwendung von Kalk als Klärmittel schwierig ist, gewaschen.

Kl. 23a. Nr. 183187 vom 22/5. 1904. [12/4. 1907].

Paul Horn, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung neutraler Seifen*. An Stelle der bisher zur Herst. *neutraler Seifen* verwendeten nativen Eiweißkörper werden nun die durch Spaltung aus denselben gewonnenen *Albumosen* verwendet, welche das bei der Hydrolyse frei werdende Alkali schneller und vollständiger durch Überführung in *albumosensaures Alkali* neutralisieren als jene, so daß die damit hergestellte Seife auch bei der Hydrolyse neutral bleibt.

Kl. 26a. Nr. 177869 vom 14/3. 1906. [25/3. 1907].

M. Hempel, Westend-Berlin, *Verfahren zur Gasbereitung durch Destillation von Kohle in stehenden Retorten*. Zur besseren Ableitung der Destillationsgase aus stehenden Retorten hat man bereits in dieselben auf ihrer ganzen Länge mit Wandöffnungen versehene senkrechte Gasabzugsrohre aus feuerfestem Material zentrisch eingesetzt. Wegen der Brüchigkeit des Materials hat sich dieses Verf. nicht bewährt. — An Stelle dieser Rohre werden nun bei jeder neuen Beschickung in die Retorten aus dem zu destillierenden Material selbst bestehende, mit Wandöffnungen versehene, als *Gasabzugsrohre* dienende Hohlzylinder eingesetzt; dieselben werden durch Übereinandersetzen von nach Art von Kohlenbriketts gepreßten Zylinderstücken, die mit seitlichen Öffnungen versehen sein können, erhalten.

Kl. 26a. Nr. 183412 vom 14/5. 1905. [6/5. 1907].

Herbert Samuel Elworthy, St. Albans und Ernest Henry Williamson, London, *Verfahren zur Schaffung oder Erhöhung eines Methangehaltes in solchen Gasgemischen, welche Kohlenoxyd oder Kohlensäure (oder beide) neben Wasserstoff enthalten, durch Überleiten der Gase über metallisches Nickel*. Das bekannte Verf., den *Methangehalt* von Kohlenoxyd oder Kohlensäure (oder beide) neben Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen durch Überleiten über metallisches Nickel entsprechend den Gleichungen: $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ zu erhöhen, bezw. einem solchen Gehalt in diesen Gasgemischen zu erzeugen, wird nun dadurch verbessert, daß der *Wasserstoff* in Überschuß angewendet wird, wodurch die Ausbeute an Methan wesentlich erhöht wird. Dabei kann ein Teil des Wasserstoffs durch *Methan* ersetzt werden.

Bibliographie.

- Bellido Carbayo, J. M.**, Nociones fundamentales de Química Organica. Salamanca 1906. 4. 540 pg. Mark 12.
- Calmette, A.**, Recherches sur l'épuration biologique et chimique des Eaux d'égout effectuées à l'Institut Pasteur de Lille. Volume II. Paris 1906. gr. in-8. 318 pg. avec 5 planches et 45 figures. Mark 8,50.
Vol. I. 1905. 199 pg. avec 2 planches et fig. Mark 5.
- Deschamps, J.**, Les Gazogènes. Nouveau tirage. Paris 1907. gr. in-8. 432 pg. avec 240 figures. Mark 12,50.
- Eger, E.**, Seifenindustrie. Hannover 1907. 8. 171 SS. mit 43 Figuren. Mark 2,40.
- Franzen, H.**, Gasanalytische Übungen. Hilfsbuch für das gasanalytische Praktikum. Leipzig 1907. 8. 112 SS. mit 31 Figuren. Leinenband. Mark 3,50.
- Freitag, J.**, Die Zündwaren-Fabrikation. 3. Auflage. Wien 1907. 8. mit 28 Fig. Mark 2,50.
- Gregorius, R.**, Erdwachs (Ceresin), Paraffin und Montanwachs, deren Darstellung und Verwendung. Wien 1907. 8. mit 32 Figuren. Mark 4.
- Heinz, R.**, Lehrbuch der Arzneimittellehre. Jena 1907. Lex. 8. VIII u. 426 SS. Mark 9.
- Hiestand, O.**, Historische Entwicklung unserer Kenntnisse über die Phosphatide. Beiträge zur Kenntnis der pflanzlichen Phosphatide. Zürich 1906. 8. 215 SS. Mark 4.
- Higgins, S. H.**, Dyeing in Germany and America. Manchester 1907. 8. 112 pg. Mark 1,60.
- Jabs, A.**, Über Torfdestillation u. Torfverwertung. Berlin 1907. 8. 39 SS. Mark 1.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von G. Bodländer. W. Kerp und J. Troeger. Für 1900. Heft 6. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 1169—1408. Mark 10.
- Jolles, A.**, Die Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkte. Straßburg 1907. gr. 8. 71 SS. Mark 1,60.
- Jones, H. C.**, Hydrates in Aqueous Solutions. Evidence for the existence of Hydrates in solution, their approximate composition and certain spectroscopic investigations bearing upon the Hydrate-problem. Washington 1907. roy. 8. VIII and 264 pg. with 35 plates and figures. Mark 12.
- Kershaw, J. B. C.**, Die elektrochemische u. elektrometallurgische Industrie. Großbritanniens. Ins Deutsche übertragen von M. Huth. Halle 1907. gr. 8 mit 87 Figuren. Mark 9.
- Kraemer, H.**, Textbook of Botany and Pharmacognosy. 2., revised and enlarged edition. Philadelphia 1907. roy. 8. with illustrations. cloth. Mark 22.
- Kuenen, J. P.**, Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie. Braunschweig 1907. 8. X u. 241 SS. mit Figuren. Mark 6,50.
- Lach, B.**, Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins. Halle 1907. gr. 8. 91 SS. mit 30 Figuren. Mark 3,60.
- Ledebur, A.**, Handbuch der Eisenhüttenkunde. 5., neubearbeitete Auflage. (3 Abteilungen.) Abteil. II: Das Roheisen und seine Darstellung. Leipzig 1907. gr. 8. 348 SS. mit Abbildungen. Mark 14.
Abteil. I. 1906. 412 SS. mit Abbildungen. Mark 12,40.

- Lenhartz, H., Mikroskopie und Chemie am Krankenbett. 5., umgearbeitete Auflage. Berlin 1907. 8. 405 SS. mit 4 Farbendrucktafeln u. 85 Figuren. Leinenband. Mark 9.
- Lodge, O., Elektronen oder die Natur und die Eigenschaften der negativen Elektrizität. Aus dem Englischen übersetzt von G. Siebert. Leipzig 1907. 8. 213 SS. mit 24 Figuren. Mark 6.
- Luhmann, E., Die Fabrikation der moussierenden Getränke. 4., neubearbeitete Auflage. Wien 1907. 8. mit 60 Figuren. Mark 2.
- Marek, W., Das Österreichische Saccharometer und der Österreichische Bierwürze-Kontrollapparat. Wien 1907. Lex. 8. XVII u. 378 SS. mit Abbildungen. Mark 10.
- Meyer, T., Das Tangentialkammersystem für Schwefelsäurefabrikation. 2., neu bearbeitete Auflage. Halle 1907. 8. mit 9 Figuren. Mark 1,50.
- Mie, G., Moleküle, Atome, Weltäther. 2. Auflage. Leipzig 1907. 8. 146 SS. mit 27 Figuren. geb. Mark 1,25.
- Nernst, W., Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik. 5. Auflage. 2. Hälfte. Stuttgart 1907. gr. 8. S. XVI u. 431—784 mit 17 Figuren. Mark 8,60.
Das jetzt vollständige Werk, 800 SS. mit 49 Figuren Mark 18,60.
- Nernst, W., u. Schönflies, A., Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Kurzgefaßtes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung, mit besonderer Berücksichtigung der Chemie. 5. Auflage. München 1907. gr. 8. XII u. 370 SS. mit 69 Figuren. Mark 11; gebunden Mark 12,50.
- Nissenon, H., Die Untersuchungsmethoden des Zinks, unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze. Stuttgart 1907. gr. 8. 140 SS. Mark 4.
- Orthey, M., Die Eisenhüttenchemie. Halle 1907. gr. 8. 268 SS. mit 36 Abbildungen. Mark 8.
- Ost, H., Lehrbuch der Chemischen Technologie. 6., vollständig neu bearbeitete Auflage. Hannover 1907. gr. 8. mit 10 Tafeln u. 279 Figuren. Mark 15.
- Pictet, R., Entwicklung der Theorien und Verfabrungsweisen bei der Herstellung der flüssigen Luft. Weimar 1907. 8. 137 SS. Mark 1,80.
- Piñerua Alvarez, E., Tratado elemental de Quimica y sus aplicaciones á la Medicina, Artes y Industrias. (3 tomos.) Tomo I. Madrid 1906. 4. 296 pg. Mark 28.
- Remsen, I., Chemical Experiments. Prepared to accompany the autor's: „Introduction to the study of Chemistry“. 3. edition, revised by J. E. Gilpin. New-York 1906. 8. X and 160 pg. cloth. Mark 2,70.
- Revue d'Electrochimie et d'Electrometallurgie. Paris. gr. in-8. avec figures. — Tome I: Année 1907 (12 nos.). Mark 28.
- Rossmässler, F. A., Chemie der gesamten Ölindustrie. Wien 1907. 8. Mark 3.
- Rutherford, E., Radioaktive Umwandlungen. Übersetzt von M. Levin. Braunschweig 1907. 8. VIII u. 285 SS. mit 53 Figuren. Mark 8.
- Schmidt, F., Die Reinigung des Shakespearedenkmals in Weimar. Mit Hinweis auf die erste Hilfsleistung im Falle der Beschmutzung eines Denkmals. Weimar 1907. 8. 40 SS. Mark 1.
- Scholtz, M., Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliciums und Stickstoffs. Stuttgart 1907. gr. 8. 40 SS. mit 4 Figur. Mark 1,20.