

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 16.

16. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Physikalische Chemie*. Bericht über den Fortschritt im 1. Halbjahr 1907. (Chem. Ztschr. 6. 225—27. 1/8.) BLOCH.

H. Stanley Redgrove, *Beziehung zwischen Wertigkeit und Energie*. Vf. setzt trotz der kürzlich erschienenen Erwiderung von LE BAS (S. 1202) seine Polemik gegen dessen Ansichten fort. (Chem. News 96. 136—37. 13/9. London W. The Polytechnic.) SACKUR.

G. Tammann, *Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen zu bilden*. II. (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 113; C. 1906. I. 1475; vgl. außerdem S. 118.) Vf. stellt die Formeln der bisher bekannt gewordenen binären Metallverb. tabellarisch (s. im Original) zusammen. Formeln, die den Salzvalenzen der Metalle entsprechen, treten so selten auf, daß man, da ja die Valenz sich nur in engen Grenzen ändern kann, eine Übereinstimmung der Formel mit den Salzvalenzen der Metalle als eine zufällige betrachten kann. Von etwa 100 Verb., die die Tabelle enthält, können nur von 26 die Formeln mit der Salzvalenz in Übereinstimmung gebracht werden. Selbst innerhalb einer natürlichen Gruppe sind die Metallverb. höchstens für zwei Glieder analog (AlCu_3 u. AlAg_3 ; AlAg_2 u. AlAu_2 ; Cu_4Sn u. Ag_4Sn ; CuSn u. AuSn ; Cu_3Sb u. Ag_3Sb ; Mg_3Sn u. Mg_3Rb ; Mg_3Sb_2 u. Mg_3Bi_2 ; Zn_3Sb_2 u. Cd_3Sb_2 ; ZnSb u. CdSb ; SbTl_3 u. BiTl_3). Ferner treten unter den Metallverb. einzelne merkwürdige Formeln (NaZn_{12} , NaCd_5 , NaHg_4 , FeZn_7 , NiZn_7 , NiCd_5 , AuSb_2 , etc.) auf, welche in nicht zu beseitigendem Widerspruch mit den Salzvalenzen stehen.

Sieht man von den Formeln ab, so lassen sich, wie früher gezeigt, einige Regeln aufstellen. Von der Regel, daß entweder alle Glieder einer natürlichen Gruppe mit einem beliebigen Elemente Verb. bilden, oder daß sich keins mit jenem Elemente verbindet, findet sich in der Kupfergruppe nur eine Ausnahme (Cu u. Ag bilden mit Pb keine Verb., dagegen Au mit Pb 2), in der Zinkgruppe zwei (Verhalten des Tl zu Hg u. des Sn zu Hg), in der Ni-Pd-Pt-Gruppe eine (Pt u. Pb geben mit Pb Verb., Ni nicht); diese Gruppen zeigen also untereinander (ähnlich den Gliedern einer homologen Reihe von Kohlenstoffverb.) eine weitgehende Analogie. Dagegen stehen die Glieder derjenigen Gruppen, in welche ein Übergang von metalloiden zu metallischen Eigenschaften sich vollzieht, betreffs ihrer Verbindungsfähigkeit nicht in dem engen Verbande einer homologen Reihe.

Abgesehen von Ni, Pd u. Pt, bei denen die Durchrechnung der linienreichen Spektren große Schwierigkeiten macht, verhalten sich diejenigen natürlichen Gruppen, bei denen Linienserien gefunden sind, in chemischer Beziehung wie die Glieder einer homologen Reihe, während die Elemente derjenigen natürlichen Gruppen, in deren Spektren solche Serien nicht vorkommen, auch betreffs ihrer

Reaktionsfähigkeit nicht in diesem engen Verbande miteinander stehen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 289—96. 11/9. [30/7.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) GROSCHUFF.

G. D. Hinrichs, *Über die sogenannten physiko-chemischen Atomgewichte und über die Berechnung des Gewichtes des Normalliters der Gase.* (Vgl. *Moniteur scient.* [4] 20. I. 16; C. 1906. I. 525.) Vf. bestreitet die Möglichkeit, genaue At.-Gew. durch Wägung der Gase zu erhalten, weil die sogenannten physiko-chemischen Methoden nur die von ihm als falsch erkannten gravimetrischen Methoden bestätigen und von der Gastheorie, vor allem von der VAN DER WAALSschen Formel abhängig sind. Das Gewicht eines Normalliters läßt sich durch Multiplikation des absol. At.-Gew. mit 44,655 mg berechnen. Die Nichtübereinstimmung der berechneten Werte beim H und CO₂ mit den von LEDUC und RAYLEIGH experimentell gefundenen beweist, daß das Molekularvolumen dieser Gase nur einen Raum von 0,9936 im Vergleich mit demjenigen des O, N und CO einnimmt. (*Moniteur scient.* [4] 21. II. 581—83. Sept.) DÜSTERBEHN.

R. Kremann u. R. Ehrlich, *Über die Fortexistenz von Molekülverbindungen und Krystallwasserhydraten im flüssigen Zustande.* (cf. KREMANN u. v. HOFMANN, Monatshefte f. Chemie 27. 109; C. 1906. I. 1540.) Ein prinzipieller Unterschied zwischen den eigentlichen chemischen Verb. und den sogen. Molekülverb. besteht nicht. Die Ansicht, daß die letzteren nur an den festen Zustand gebunden sind, kann nicht aufrecht erhalten werden. Sie können im Schmelzfluß noch weit oberhalb des F. existieren (cf. KÜSTER u. KREMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 41. 1; C. 1904. II. 876) u. müssen mit den Komponenten in einem Dissoziationsgleichgewicht sein, welches mit höherer Temperatur sich derart verschiebt, daß die Konzentration des undissoziierten Anteils abnimmt.

Ist B. und Zerfall solcher Verb. mit Volumenänderungen verbunden, müssen die Volumenänderungen der Mischungen bei der Zus. der Verb. ein Maximum (oder Minimum) zeigen; in Temperaturintervallen, wo die Verb. fast völlig dissoziiert ist, muß der *Ausdehnungskoeffizient* sich additivem Verhalten nähern. *Wasser-Schwefelsäuremischungen* zeigen ein Maximum der Dilatation bei der Zus. H₂SO₄·H₂O; Zerfall der Verb. unter Dilatation ist noch bei 87,9° wahrnehmbar. Additives Verhalten zeigen *Nitrobenzol* und *Anilin*, welche keine Verb. bilden, besonders bei tieferen Temperaturen, ferner *Phenol* u. *Anilin*. Die in letzterem Falle existierende Verb. (KREMANN, Monatshefte f. Chemie 25. 1215; C. 1905. I. 161) zerfällt ohne Volumenänderung; die bei *isothermer Vermischung äquimolekularer Mengen eintretende geringe Volumenkontraktion* bleibt im untersuchten Temperaturintervall konstant und tritt noch bei 88,1°, wo die Verb. fast vollständig dissoziiert ist, auf; sie ist deshalb nicht auf die B. der Verb., sondern auf den *Lösevorgang* als solchen zurückzuführen. (Vf. nehmen darum mit GULDBERG u. WAAGE an, daß der Lösevorgang auf chemischer Affinität beruht, glauben aber, daß letztere doch prinzipiell und nicht nur graduell von denjenigen Affinitäten verschieden ist, welche die B. von Verb. bewirken.) Solche auf Rechnung des Lösevorganges zu setzenden Volumenkontraktion zeigen auch W. und H₂SO₄ (neben der für die Hydratbildung). Eine *Dilatation erfolgt bei isothermem Mischen* von Nitrobenzol und Anilin; sie ist ebenfalls von der Mischtemperatur unabhängig.

Der *Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie* ist für binäre äquimolekulare Gemische (z. B. Nitrobenzolanilin), welche keine Verb. eingehen, annähernd additiv, wenn man als Molekularvolumen das arithmetrische Mittel der Molekularvolumina der Komponenten der Mischung nimmt. Phenol und Anilin, sowie m-Kresol und Anilin gaben knapp über dem F. der Verb. Werte, welche dafür sprechen, daß die Verb. etwa zur Hälfte noch existiert; erst gegen 60° wurden

die Werte normal. Für $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eignet sich die Methode nicht, da W. als solches polymolekular ist.

In Übereinstimmung mit den Forschungen DUNSTANs (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 370; C. 1906. II. 1231) zeigten die Reibungskurven, die die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Zus. darstellen, bei den binären Mischungen von Phenol und Anilin, m-Kresol u. Anilin, H_2SO_4 und W., in Temperaturintervallen, in denen die Verb. zum größten Teil noch unzersetzt sind, Maxima. Bei $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{W.}$ lag das Maximum bei der Zus. der Verb., in den anderen Fällen (offenbar infolge gegenseitiger Überkompensation der Werte der Reibung der Komponenten und der Verb.) dagegen nicht. Mit steigender Temp. werden diese flacher. Bei Phenol + Anilin u. m-Kresol + Anilin war das Maximum oberhalb 60° verschwunden (in Übereinstimmung mit der Best. des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenspannung deutet dies auf nahe völligen Zerfall der betreffenden Verb. zwischen 60 u. 70° hin). Bei $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{W.}$ tritt dies erst bei ca. 130° ein. Die Reibungskurven von Nitrobenzol + Anilin zeigten bei höherer Temperatur additives Verhalten, besaßen bei 0° dagegen ein Minimum, was nach DUNSTAN auf Zerfall assoziierter Moleküle beim Lösen hinweist; vielleicht hängt die von Vff. bei isothermem Mischen beobachtete Dilatation hiermit zusammen.

Experimenteller Teil. Die Best. der Ausdehnungskoeffizienten geschah in bekannter Weise in Dilatometern von 5 oder 10 ccm mit Capillare u. Skala. Das Einfüllen erfolgte durch eine besondere dünne Capillare, die nachher abgeschmolzen wurde. Die durch Auswägen mit Hg ermittelten Volumina wurden auf 100 ccm umgerechnet. Die Temperatur wurde durch Wasserbad mit Mantel, in der sich eine sd. Fl. befand, auf $0,02^\circ$ konstant gehalten. Zur Ermittlung der Volumenänderung bei direkter isothermer Mischung der Einzelkomponenten dienten Dilatometer von ca. 50—40 ccm. Die Fll. wurden (die spezifisch leichtere zuerst) aus Büretten aufgesogen. Isotherme Volumenkontraktion pro 100 ccm für Anilin + Phenol (50 Mol.-%) bei $34,8^\circ$ 0,477, $61,5^\circ$ 0,498, $88,1^\circ$ 0,466; für $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 0° 8,411, $32,8^\circ$ 7,966, $64,4^\circ$ 7,609, $75,1^\circ$ 7,397, $88,1^\circ$ 7,243; für Anilin + Nitrobenzol (50 Mol.-%) bei 0° , $52,7^\circ$ und $80,1^\circ$ 0,26.

Die Best. der Oberflächenspannung (γ) geschah nach RÖNTGEN u. SCHNEIDER (Ann. der Physik [3] 29. 202.). Nitrobenzol, D° 1,222; γ bei $16,5^\circ$ 46,53; Δ (Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung) 2,3. — Anilin, D° 1,0385; γ bei $33,5^\circ$ 43,84; Δ 2,2. — Nitrobenzolanilin, Δ 2,0 (aus den Komponenten berechnet 2,2). — Phenol, D^{40} 1,058; γ bei $42,5^\circ$ 40,54; Δ 1,7 u. 2,0. — Phenol + Anilin (50 Mol.-%), Δ zwischen 33 u. 47° im Mittel 1,5, über 60° 2,2. — m-Kresol, D° 1,049; γ bei $16,5^\circ$ 39,54; Δ 1,8 u. 2,0. — Anilin + m-Kresol, Δ zwischen 15 u. 30° 1,5, zwischen 46 u. 62° 1,9.

Die Dichtekurven, welche die Beziehungen zwischen D. und Zus. darstellen, zeigen für Anilin + Nitrobenzol sowohl bei 0° als bei 62° streng additives Verhalten, für m-Kresol + Anilin u. Phenol + Anilin deutliche „Knicke“. In den beiden letzten Fällen ist die D. größer als der Mischungsregel entspricht. Da die „Knicke“ auch noch bei Temperaturen, wo die Verb. größtenteils zerfallen sind, existieren, so sind sie ebensowenig wie die mit ihnen in kausalem Zusammenhange stehenden hier beobachteten Volumenkontraktionen durch die B. der Verb., sondern durch die beim Lösevorgang als solchen eintretenden Energieänderungen bedingt.

Die Best. der inneren Reibung geschah nach OSTWALD-POISEUILLE. Zur Verlängerung der Ausflußzeiten wurden spiralig gewundene Capillaren verwendet. Die von Vff. an Phenol + Anilin erhaltenen Resultate stehen mit den von BECK, TREITSCHKE, EBBINGHAUS (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 436; C. 1907. I. 1235) an Phenol + p-Toluidin gefundenen gut im Einklang. (Monatshefte f. Chemie 28. 831 bis 892. 14/8. [25/4.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

GROSCHUFF.

R. Kremann u. F. Kerschbaum, *Zur Kenntnis der Bildungswärme des Systems $H_2SO_4 \cdot H_2O$* . Man ist geneigt, die relativ große Wärmetönung, die mit dem Mischen von H_2SO_4 und W. verbunden ist, der B. von Hydraten zuzuschreiben. Da nach Verss. von KREMANN und EHRLICH (s. vorst. Ref.) die Hauptmenge des Hydrats $H_2SO_4 \cdot H_2O$ im Intervall 0—130° zerfällt, sollten auch die spez. Wärmen in diesem Intervall größer sein, als sich nach der Mischungsregel berechnet. Die von Vf. im Eis calorimeter durch Abkühlung von Temperaturen zwischen 33 u. 207,1° mit einem Gemisch der Zus. $H_2SO_4 \cdot H_2O$ bestimmten spez. Wärmen stimmten mit den von PFAUNDLER (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien. II. Abt. 56. Sitzg. vom 27/6. 1867) gefundenen und den aus den spez. Wärmen von H_2SO_4 u. W. (nach MARIIGNAC) berechneten überein. Der größte Teil der Wärmetönung, die beim Mischen äquimolekularer Mengen H_2SO_4 und W. eintritt, kommt daher (ebenso wie der größte Teil der dabei zu beobachtenden Volumenkontraktion) dem Lösevorgang als solchem und nur ein kleiner Bruchteil, dessen Veränderlichkeit mit der Temperatur in den Werten der spez. Wärmen nicht zum Ausdruck kommt, der Hydratbildung zu. (Monatshefte f. Chemie 28. 911—16. 14/8. [25/4.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

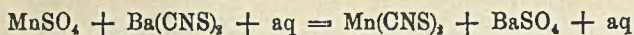
R. Kremann, *Über die Anwendung der Van Laarschen Formel zur Ermittlung des Dissoziationsgrades von Verbindungen, die im Schmelzfluß dissoziieren*. Vf. zeigt, daß der Dissoziationsgrad von im Schmelzen dissoziierenden Stoffen nach der von VAN LAAR (Akad. van Wetenschappen, Amsterdam 1906. 711) unter Anwendung des thermodynamischen Potentials bei Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes [für kleine Werte von x ($< 0,1$); Konzentration der Einzelkomponente] abgeleitete Formel:

$$T_0 - T = \frac{RT_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4\alpha_0} \quad [T_0 \text{ F. der Verb.}, \alpha \text{ ihr Dissoziationsgrad}; T \text{ F.}$$

einer Mischung dieser Verb. mit einer Einzelkomponente; Q_0 die „totale“ Schmelzwärme, wird entweder (es ist mit Rücksicht auf die verschiedene Wrkg. des Dissoziationsgrades der größte Wert zu wählen) direkt calorimetrisch bestimmt oder aus der Best. der Anfangsrichtung der Schmelzkurve beim Zusatz inerter Stoffe zu der im Schmelzen dissoziierenden Verb. erschlossen] einen bedeutend höheren (ungefähr doppelt so großen) Wert als nach der graphischen Methode des Vf. (Monatshefte f. Chemie 25. 1215; C. 1905. II. 162; Ztschr. f. Elektrochem. 12. 259; C. 1906. I. 1476) ergibt. Die Unterss. von KREMANN u. EHRLICH (s. vorst. Ref.) über die Fortexistenz der Phenol-Anilinverb. in der Schmelze und die Dissoziation derselben in verschiedenen Temperaturintervallen sprechen zugunsten der graphischen Methode. Worin die Diskrepanz der beiden Werte von α_0 liegt, kann noch nicht entschieden werden. (Monatshefte f. Chemie 28. 919—26. 14/8. [25/4.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Rosenstiehl, *Langsame Hydrolyse und rasche Hydrolyse*. Vf. polemisiert gegen COLSON (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 637; C. 1907. I. 1485) und weist darauf hin, daß er es war, der zuerst, 1896, die Chromsalze RECOURAS mit Estern verglichen hat. Bei dieser Gelegenheit wiederholt Vf. seine Anschauungen (cf. auch S. 569), wonach eine doppelte Umsetzung nur nach vorausgegangener Hydrolyse möglich sei. Er unterscheidet jetzt zwischen einer raschen Hydrolyse, wie sie NaCl oder Triphenylmethylchlorid zeigen, und einer langsamen Hydrolyse, wie bei den Chromsalzen RECOURAS oder bei Jodmethyl. Nur die Verbb. mit rascher Hydrolyse seien diejenigen, die die abnormalen Gefrierpunkterniedrigungen zeigen, indem sie infolge der vorausgegangenen Hydrolyse ihr Molekül verdoppeln. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 774.) BRILL.

P. P. von Weimarn, *Zur Lehre von den kolloiden, amorphen und kristallinischen Zuständen*. Die Beobachtung, daß bei der Rk.:



(zur Darst. der grünen Hydrate des $\text{Mn}(\text{CNS})_2$, cf. KURNAKOW und v. WEIMARN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 518 [1902]) Aussehen und Struktur des BaSO_4 -Nd. wesentlich von der Konzentration der beiden bei der Umsetzung beteiligten Salze abhing, veranlaßten Vf. zu weiteren Unterss., über welche er in einer Broschüre: „Der kolloide Zustand als eine allgemeine Eigenschaft der Materie“ ausführlich berichten will und in der vorliegenden Abhandlung eine kurze Übersicht gibt.

Vf. goß gleiche Volumina von Normallsgg. verschiedener Salze, die swl. Ndd. geben, in verschiedenen Verdünnungen zusammen u. untersuchte die Ndd. makroskopisch, mkr. und ultramkr. Gallerten bildeten sich bei einer um so geringeren Konzentration, je weniger l. der untersuchte Nd., je zäher die gebrauchten Lsgg. und je komplizierter die Ausgangsstoffe sind. Stoffe von der Art der Oxyhydrate des Al und Si werden nur wegen ihrer geringen Löslichkeit gallertig erhalten; bei sehr langsamer Rk. in sehr verd. Lsg. bilden auch diese Krystalle. Andererseits gelang es dem Vf., zahlreiche, kristallinische Stoffe in typischen Gallerten oder in Zwischenstadien darzustellen durch Erhöhung der Konzentration (leicht anwendbar bei Stoffen, deren Löslichkeit 10^{-2} auf 100 g W. nicht überstieg, sowie bei sehr zähen Salzlsgg.) oder durch Zusatz fremder Stoffe, die die Löslichkeit erniedrigen (z. B. A. bei Ca-, Sr-, Ba-, PbSO_4).

Wenn zwischen der Löslichkeit u. der Konzentration, bei welcher der Nd. sich gallertig ausscheidet, Proportionalität besteht, würden sich Schlüsse auf die Größenordnung der Löslichkeit des Nd. ziehen lassen; z. B. bei *Aluminiumhydroxyd* 10^{-8} bis 10^{-9} auf 100 g W. bei Siedetemperatur. Die Löslichkeit von *Eisenhydroxyd* und *Siliciumhydroxyd* in W., von *Bariumsulfat* in A. ist noch geringer.

Bei progressiver Vergrößerung der Konzentration der reagierenden Lsgg. verändern sich allmählich die mittleren Größen der entstehenden Krystalle, und zwar von Dimensionen, die zur Sichtbarmachung zu klein sind, bis zu ultramkr. (kristallinische Suspensionen, Sole). Weiterhin entstehen Krystalle von mkr. Größe, deren Dimensionen schließlich ein Maximum erreichen (mikrokristallinische Ndd.) und endlich ebenfalls wieder Werte erreichen, die unter den im Ultramikroskop sichtbaren liegen (undifferenzierte, durchsichtige Gallerten).

Die kristallinische Natur der bei sehr kleinen oder sehr großen Konzentrationen entstehenden Ndd. läßt sich zwar optisch nicht nachweisen; jedoch lassen sich die eigentümlichen Eigenschaften der flockigen u. gallertigen Ndd. (größere Löslichkeit u. Dampftension, niedrigere Schmelz-, Umwandlungs-, Spaltungstemperatur, größere Absorptionsfähigkeit), sowie der Übergang in andere Niederschlagsformen bis zu deutlichen Mikrokristallen auf Eigenschaften kristallinischer Stoffe im Zustande äußerst feiner Zerteilung zurückführen (vgl. das Verhalten kristallinischer, durch Zerreiben und Schlämmen zerteilter Stoffe).

Vf. gelangt zu folgenden Schlüssen:

1. Die sogen. kolloiden, amorphen u. kristalloiden Zustände sind allgemeine Eigenschaften der Materie.

2. Die kolloiden und amorphen Zustände sind Variationen der kristalloiden. Die irreversiblen Sole stellen Suspensionen äußerst fein zerteilter kristallinischer Stoffe dar, welche mit der Größe der Zerteilung die Fähigkeit, zu größeren Aggregaten sich zu vereinigen, verloren (infolge zu geringer Beweglichkeit der kristallinischen M., zu großer Zähigkeit des Mediums). Die Sole komplizierter „reversibler“ Kolloide (Glutin etc.) sind Grenzfälle wahrer (kristalloider) Lsgg.; die Koagulation

infolge Temperaturerniedrigung ist identisch mit den entsprechenden Krystallisationserscheinungen (die Krystalle erreichen keine sichtbare Größe, weil infolge der Kompliziertheit des Mol. die Fähigkeit zu weiterer Aggregation herabgesetzt ist; auch die hier häufige Temperatur-Löslichkeitserniedrigung befördert die Entstehung kleiner Krystalle). Jede Gallerte stellt ein krystallinisches, badeschwammähnliches Gerippe dar, das mit der Lsg. der vor, resp. bei der Rk. vorhandenen Stoffe imprägniert ist. Die Größe der Kryställchen ändert sich mit den Entstehungsbedingungen von ultramkr. nicht nachweisbaren, bis zu mkr. sichtbaren. Die sogen. amorphen Ndd. sind krystallinische MM von bereits bedeutend größeren Dimensionen als bei den typischen Gallerten. In manchen Fällen bestehen Gallerten u. amorphe Ndd. aus den labilsten Modifikationen des betreffenden Stoffes.

3. Die grundlegende (vielleicht einzige) Ursache des kolloiden und amorphen Zustandes gegenüber der B. von Ndd. durch Krystallisation liegt in der verschiedenen Entstehung der Ndd. Letztere wird beeinflusst, resp. ist abhängig von der relativen Geschwindigkeit der B. des Stoffes in der Lsg., von der Kompliziertheit dieses Stoffes und von der Zähigkeit des Mediums.

4. Die Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit ist in starken Gallerten sehr gering und praktisch oft Null.

5. Die krystallinische Struktur ist durch die innere Symmetrie der elementaren krystallinischen MM. des Stoffes bedingt. Beim Übergang in den flüssig-gasförmigen Zustand verschwindet die Symmetrie nicht (doch kann eine Umlagerung derselben erfolgen); die Steigerung der Beweglichkeit (oder der Weglängen) zwingt die Massenteilchen, von Richtungen, die parallel zu ihren Symmetrieelementen verlaufen, abzuweichen. Die Zähigkeit sehr konz. Lsgg. oder von Schmelzen in der Nähe des E. wird durch das Bestreben der Teilchen, sich parallel zueinander zu bewegen, bedingt, ein Bestreben, welches bei den betreffenden Druck- und Temperaturbedingungen nicht erfüllt werden kann. — Für die Übergänge flüssig—fest und gasförmig—flüssig müssen identische Bedingungen existieren. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 76—83. Sept. [Sept. 1905 bis Mai 1907.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. K. Berginstituts.)

GROSCHUFF.

W. Herz u. G. Anders, *Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. V.* (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 164; C. 1907. I. 617.) Die Angabe von JONES und seinen Mitarbeitern, daß eine nahe Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der inneren Reibung der Lösungsmittel und ihrer verd. Salzlsgg. besteht, finden Vf. bestätigt.

Löslichkeiten der Kaliumhaloidsalze in Methylalkohol-Wassergemengen. Die Bestst. geschahen wie früher bei 25°; die Analyse durch Eindampfen. η relative *innere Reibung*, λ molekulare *elektrische Leitfähigkeit*. *Kaliumchlorid*: W. löst in 100 ccm Lsg. 417,4 Millimol (D_{25}° . 1,1782; η 1,097; λ 92,0); 64%ige Methylalkohol-Wassermischung (mol. Verhältnis 1 : 1; D_{25}° . 0,8820; η 1,47) löst 46,1 (D_{25}° . 0,9064; η 1,54; λ 46,4); Methylalkohol (D_{25}° . 0,7882; η 0,633) löst 5,7 (D_{25}° . 0,7937; η 0,677; λ 64,5). — *Kaliumbromid*: Wasser löst 471 Millimol (D_{25}° . 1,3797; η 1,062; λ 91,3); 64%ige Mischung 87 (D_{25}° . 0,9801; η 1,58; λ 46,8); Methylalkohol 14,2 (D_{25}° . 0,8047; η 0,697; λ 57,9). — *Kaliumjodid*: W. löst 620 Millimol (D_{25}° . 1,7213; η 1,193; λ 77,6); 64%ige Mischung 243 (D_{25}° . 1,185; η 1,60; λ 46,2); Methylalkohol 80 (D_{25}° . 0,9018; η 0,872; λ 46,1). — Die gefundene Löslichkeit ist bei den Lösungsmittelmischungen stets kleiner als die berechnete; die Differenzen zeigen ein Maximum, das mit dem Maximum der inneren Reibung zusammenfällt. Die molekularen Leitfähigkeiten zeigen ein Minimum, welches nach den größeren Alkoholgehalten verschoben erscheint (am meisten bei KJ). Während ge-

ringe Zusätze von Kaliumhaloid die innere Reibung des W. vermindern, zeigen konz. Lsg. eine höhere innere Reibung als W.

Zuletzt werden von anderen Forschern an Lösungsmittelgemischen gefundene Löslichkeiten mit den berechneten tabellarisch zusammengestellt. (Näheres siehe im Original.) (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 271—78. 11/9. [22/7.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

G. Antonow, *Über die Spannung an der Grenze zweier Flüssigkeitsschichten.* In einer früheren Mitteilung (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1258; C. 1907. I. 1234) hatte Vf. gezeigt, daß in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur die Oberflächenspannungen der beiden koexistenten Flüssigkeitsschichten einander gleich werden. Wie verhält es sich aber in anderen Temperaturgebieten? Bezeichnet man mit α_1 , α_2 die Oberflächenspannungen zweier Fl. 1 u. 2 und mit $\alpha_{1,2}$ — die Oberflächenspannung an ihrer gemeinsamen Grenze, so meint QUINCKE (POGG. Ann. 139. 1), daß $\alpha_{1,2}$ beliebige Werte zwischen 0 und $\alpha_1 - \alpha_2$ annehmen kann. Zur experimentellen Lösung dieser Frage bediente sich Vf. der sogen. Tropfenmethode. Es wurde zu diesem Zwecke, nach vorgehendem Durchmischen u. Absetzen zweier sich teilweise lösender Fl., eine geeignete Pipette mit der schweren Fl. gefüllt u. tropfenweise in die leichtere Fl. abgelassen. Nun wurde das Pipettenende nach oben umgebogen, die Pipette mit der leichteren Fl. gefüllt und ihr Inhalt in die schwerere Fl. tropfenweise ausgelassen. Beide Arbeitsweisen ergaben identische Werte für die Oberflächenspannung an der Trennungsschicht. Unabhängig hiervon wurden nach der Tropfenmethode auch die Oberflächenspannungen der beiden koexistenten Fl. gegen Luft bestimmt. Auf diese Art und Weise wurden folgende Spannungen für die obere (α_1) u. untere (α_2) Flüssigkeitsschicht u. ihre Trennungsoberfläche ($\alpha_{1,2}$) gefunden:

System	Temp.	α_1	α_2	$\alpha_{1,2}$	$\alpha_1 - \alpha_2$
Isobutylalkohol—Wasser . .	18°	22,45	23,90	1,76	1,45
Isoamylalkohol—Wasser . .	22°	21,08	25,74	4,42	4,66
Äther—Wasser	14°	17,33	26,70	9,12	9,37
Chloroform—Wasser	20°	54,0	26,6	27,7	27,4
Benzol—Wasser	20°	28,2	60,0	32,6	31,8

Aus diesen Daten schließt Vf., daß die Oberflächenspannung an der Grenze zweier koexistenten fl. Phasen dem Unterschiede der Oberflächenspannungen der einzelnen Phasen gleich ist. (Dasselbe hatte bereits früher ZAWIDZKI, Ztschr. f. physik. Ch. 35. 158; C. 1900. II. 1005 ausgesprochen.)

In der Nähe der kritischen Lösungstemperatur wird keine Tropfenbildung beim Ausfließenlassen der einen koexistenten Phase in die andere beobachtet, da in diesem Temperaturgebiet $\alpha_{1,2}$ gegen Null konvergiert. (Journ. Russ. Phys. Chem. 39. 342 bis 353. 20/9. Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

G. Lippmann, *Endosmose zwischen zwei Flüssigkeiten von gleicher chemischer Zusammensetzung, aber von verschiedener Temperatur.* Vf. zeigt, daß zwischen zwei Mengen reinen W., wenn der eine Teil k., der andere Teil w. ist, und beide Teile durch eine poröse Membran getrennt sind, Endosmose des k. W. gegen das w. W. stattfindet. Es wird ein kleiner App. benutzt, bestehend aus zwei Messingscheiben, zwischen denen die poröse Membran angebracht ist. Diese Scheiben, die seitlich durch Kautschukringe zusammengehalten werden, begrenzen zwei nur etwa 0,5 mm hohe Kammern, von denen die obere mit einem Reservoir k. W. in Verb.

ist, die untere mit einem in cem eingetheilten horizontalen Glasrohr. Die untere Kammer wird durch ein Wasserbad geheizt, die obere durch einen Strom k. W. gekühlt. Man muß eine Zeitlang warten, bis sich ein stationärer Zustand herausstellt; dann läßt sich die Endosmose deutlich verfolgen, indem die Wassersäule im horizontalen Glasrohr pro Minute um etwa 0,05 cem länger wird, bis schließlich das W. daraus ausfließt. Die rein thermische Ausdehnung der Fl. der unteren Kammer spielt dabei keine Rolle, denn diese Ausdehnung ist bei dem kleinen Volumen der Kammer sehr gering. Sorgt man dafür, daß der Druck auf beiden Seiten der Membran vor dem Heizen gleich ist, so kann man die Endosmose statt durch Messen der durchgedrückten Wassermenge auch durch Messung des Maximaldruckes verfolgen, indem man statt der horizontalen Glasröhre ein vertikales Manometerrohr verwendet. Als Membran benutzt Vf. Gelatine oder Kollodium; am besten bewährt sich käufliche, in h. W. unl. Gelatine. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 104—5. [8/7.*]) BRILL.

G. Lippmann, *Thermoendosmose von Gasen*. Der vom Vf. beschriebene Vers. (cf. vorstehendes Ref.) geht auch vor sich, wenn man statt W. atmosphärische Luft verwendet, ja die Endosmose erfolgt rascher. Trennt man zwei Teile von Luft verschiedener Temperatur durch eine poröse Membran, so tritt Endosmose der k. Luft nach der w. Luft zu ein. Der Druck läßt sich leicht messen; indem er die Kammer mit der k. Luft mit einem Wassermanometer kommunizieren läßt, konstatiert Vf. bei Verwendung einer Membran aus Schreibpapier einen negativen (saugenden) Druck von 40 mm. Mit dichterem Membranen würde der Effekt offenbar noch größer sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 105—6. [8/7.*]) BRILL.

J. Moseschwilli, *Über die Osmose zwischen Mineralsäuren und organischen Salzen*. Der Vf. untersuchte die Osmose zwischen Salz-, Schwefel- und Salpetersäure einerseits und essigsäuren Salzen andererseits. Als Membran diente Pergamentpapier. Aus den gewonnenen Resultaten kann man schließen, daß die osmotischen Erscheinungen ebenso zwischen reagierenden Lsgg. als auch zwischen indifferenten den gleichen Gesetzen folgen, daß also die Rk. dabei ohne Einfluß ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 423—26. 10/7. Odessa. Univ.-Lab.) LUTZ.

Ernst Cohen und W. Tombrock, *Die Bestimmung von Diffusionspotentialen*. Das Diffusionspotential zweier verschiedener Elektrolyte läßt sich nur schwierig berechnen. Doch läßt sich z. B. die Potentialdifferenz zwischen 2 verschieden konz. Zinkulfatlsgg., C_1 und C_2 , folgendermaßen ermitteln. Die EMK. einer für das Kation reversiblen Kette $Zn | ZnSO_4 | ZnSO_4 | Zn$ beträgt $E_1 = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_1}{C_2} + \pi$, wenn π das Diffusionspotential angibt. Die EMK. einer analogen, für das Anion SO_4'' reversiblen Kette $Hg | Hg_2SO_4 - ZnSO_4 | ZnSO_4 - Hg_2SO_4 | Hg$ ist:

$$E_2 = -\frac{RT}{2} \ln \frac{C_1}{C_2} + \pi.$$

Die gesuchte Potentialdifferenz π ergibt sich also: $\pi = \frac{E_1 + E_2}{2}$. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 612—13. 6/9. [17/8.] VAN'T HOFF-Lab. Utrecht.) SACKUR.

Henry E. Armstrong, *Die Natur der Ionisation: Ionomanie*. Der Vf. polemisiert in teils ernster, teils scherzhafter Form gegen die Theorie der elektrolytischen Dissoziation. FARADAY, der den Begriff Ionen eingeführt, hat nie an eine spon-

tane Dissoziation gedacht. Das Wort „ionisieren“ kann in Gasen und Fl. durch das Wort „elektrolysieren“ ersetzt werden, das die Tatsachen ebenso gut wiedergibt u. von Hypothesen frei ist. ARRHENIUS hat das Verdienst, den Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und chemischer Wirkungsfähigkeit erkannt zu haben; doch ist es unberechtigt, die letztere als Folge der ersten hinzustellen. Die Ursache beider Erscheinungen ist die Assoziation des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel. (Chem. News 96. 98—100. 30/8. Vortrag vor der British Association, Leicester.)

SACKUR.

L. Bloch, *Über die Ionisation der Luft durch Durchperlen*. Läßt man Luft durch gewöhnliches oder durch destilliertes W. durchperlen, so nimmt sie eine negative Ladung an, und zwar ist, wie sich leicht nachweisen läßt, wenn man das Gas durch einen zylindrischen, mit einem Elektroskop verbundenen Kondensator streichen läßt, diese negative Ladung die Differenz einer positiven und einer negativen Ladung. Die Intensität der Ionisation wächst stark, wenn man den Druck vergrößert, unter welchem die Luft durch das W. perlt. Die erzeugten Ionen sind nicht von gleicher Beweglichkeit; der Mehrzahl nach sind die negativen Ionen von einer Beweglichkeit von etwa 1,15 mm, die positiven von 0,8 mm. Es sind also kleine Ionen ähnlich den durch Röntgenstrahlen erzeugten, doch dürften daneben in geringerer Zahl auch große Ionen, analog den durch Flammen erzeugten, entstehen.

Läßt man die Luft statt durch destilliertes W. durch verd. Schwefelsäure perlen, so gewinnt die Luft eine positive Ladung, die Beweglichkeiten der Ionen beider Zeichen sind gleich, und zwar von der Größenordnung $\frac{1}{300}$ mm (also etwa so groß wie die durch Flammen erzeugten). Verdünnt man die Schwefelsäure mehr und mehr, so wächst die Beweglichkeit der erzeugten Ionen sukzessive, und die Ladung wird von einer positiven zu einer negativen. Der Inversionspunkt entspricht einem Gehalt an H_2SO_4 von 0,076 Gewichtsprozenten. Luft, die durch solche S. perlt, transportiert eine positive und eine gleich große negative Ladung. Salzsäure zeigt analoge Erscheinungen, nur daß bei 1-n. Lsg. die erzeugten Ionen eine Beweglichkeit von 0,052 mm haben, und der Inversionspunkt einer $\frac{1}{80}$ -n. Lsg. entspricht.

Der Effekt ist stark von der Temperatur abhängig. Sinkt die Temperatur, so zeigt sich eine wesentliche Verringerung der Ionisation und ein Wachsen der mittleren Beweglichkeit der Ionen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 54—55. [1/7.*])

BRILL.

Maurice de Broglie, *Über die Ionisation durch Durchperlen*. Die Intensität dieser Ionisation hängt wesentlich von der Größe der Öffnung ab, durch welche das Gas perlt. Für capillare Röhren ist sie sehr schwach, geht durch ein Maximum und wird für sehr weite Röhren wieder klein. Die Ionisation ist fast proportional dem Druck, unter welchem das Gas durch die Waschflasche durchgeht. Der Einfluß des Zusatzes von Elektrolyten wie NaCl, KJ, HCl, H_2SO_4 etc. zu dem W. läßt sich am besten durch Kurven mit den Konzentrationen als Abszissen und der Größe des Elektrometerstromes als Ordinaten wiedergeben. Was zunächst die positive Ladung betrifft (Kurve I.), so wird die Ionisation, die für reines W. nahezu Null ist, immer größer, passiert ein Maximum für eine $\frac{1}{1000}$ -n. Lsg. und nähert sich dann einem konstanten Wert. Die Kurve II. für die negative Ladung geht von einem beträchtlichen Wert aus, passiert ein scharfes Maximum für $\frac{1}{2000}$ -n. Lsg., senkt sich und schneidet die Kurve I. bei $\frac{1}{100}$ -n. Lsgg. Die Gesamtladung wird also erst negativ sein, bei etwa $\frac{1}{100}$ -n. Null werden und dann positiv bleiben. Zusatz von A. wirkt ganz anders als der von Elektrolyten; die Ionisation steigt hier mit wachsendem Zusatz rasch auf den Wert für reinen A.

Es wird ferner die Einw. von Radiumstrahlen auf so ionisierte Gase studiert:

die Leitfähigkeit der Gase wird durch die Bestrahlung auf $\frac{1}{10}$ herabgesetzt. Wird ein Gas durch *Bzl.* oder *Toluol* durchperlen gelassen, so leitet es nicht; es enthält aber dann offenbar ladungsfähige Zentren, denn wenn es mit Radium bestrahlt wird, wird es leitend. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 172—73. [16/7.*]) BRILL.

L. Bloch, *Über die Ionisation durch Durchperlen.* Vf. verwarft sich dagegen, daß DE BROGLIE (cf. vorstehendes Ref.) die vorher publizierte Arbeit des Vis. (cf. S. 1297) nicht erwähnt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 317. [29/7.*]) BRILL.

Ph. A. Guye, *Anwendung der Methode der Grenzdichten auf die verflüssigbaren Gase.* Die Überprüfung der Grenzdichtenmethode kann hier nicht so streng sein wie bei den permanenten Gasen (cf. S. 122), da die A_0' -Werte nicht genügend bekannt sind und vor allem von verschiedenen Forschern verschieden berechnet werden. JACQUEROD u. SCHEUER haben gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1384; C. 1905. II. 95), daß eine lineare Extrapolation bei den leicht kompressiblen Gasen nicht mehr genau ist, andererseits gibt von den von BERTHELOT empfohlenen Methoden für die parabolische Extrapolation (die zwei indirekten von 1898 u. 1903 u. die C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 271; C. 1907. I. 786 empfohlene direkte Methode) jede verschiedene Resultate. BERTHELOT hat versucht (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 78 und 95; C. 1907. I. 606. 687) zu zeigen, daß die drei Methoden übereinstimmende Resultate geben, aber das trifft nur für CO_2 , N_2O und HCl zu, nicht aber für C_2H_2 , NH_3 und SO_2 .

Die Prüfung der Grenzdichtenmethode nimmt Vf. wieder vor, indem er aus den sichersten Angaben die Gaskonstante nach der Formel $R = M : L(1 - A_0')$ berechnet. In der folgenden Tabelle sind unter I. die aus den linear extrapolierten, unter II. die aus den parabolisch extrapolierten A_0' -Werten berechneten R angegeben. Wie daraus hervorgeht, sind in keinem von beiden Fällen die erhaltenen Werte von R

	I.	II.	III.
CO_2	22,415	22,411	22,411
N_2O	22,419	22,417	22,412
HCl	22,422	22,416	22,414
NH_3	22,441	22,435	22,436

konstant; R wächst vielmehr mit der kritischen Temperatur T_c des Gases. Diese Abhängigkeit läßt sich, wie Rubrik III. zeigen soll, gut durch die Formel wiedergeben: $R = 22,410 + 15 \times 10^{-8} (T_c - 273)^2$. Für M sind bei der Berechnung von R die chemischen Werte eingesetzt worden; würde man umgekehrt aus A_0' und unter der üblichen Annahme $R = 22,412$ die Mol.-Geww. für diese Gase berechnen wollen, so würde man zu kleine Zahlen erhalten. Das wurde bisher übersehen, weil man für die Grenzdichten Sauerstoff als Bezugsgas gewählt hat, und das bedeutete die Annahme eines mittleren Wertes von $R = 22,415$, was die Fehler scheinbar verkleinerte.

Vf. kommt zu den gleichen Schlußfolgerungen wie bei den permanenten Gasen: wenn die parabolische Extrapolation für A_0' richtig wäre, so^ogäbe es keine ideale Gaskonstante. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1360—63. [17/6.*]) BRILL.

Daniel Berthelot, *Über das Atomgewicht des Stickstoffs.* Vf. weist darauf hin, daß er schon 1898 gezeigt hat, daß sich aus den D.D.-Bestst. das Atomgewicht des Stickstoffs zu 14,000—14,005 ergibt, was erst lange nachher allgemein anerkannt wurde. Die einzige direkte Methode zur Best. des Atomgewichts aus der D. ist die vom Vf. angegebene Methode der Grenzdichten. Um aus der D. eines Gases

bezogen auf Sauerstoff dessen Atomgewicht zu erhalten, muß man sie mit $(1 + \eta)$ multiplizieren, und für Stickstoff ist (aus den Abweichungen von den Gasgesetzen zwischen 0 u. 1 Atm.) nach den neuesten Bestimmungen des Vf. bei $0^\circ \eta$ 0,000 41, was sehr gut mit dem theoretisch berechneten Wert 0,000 45 übereinstimmt. Der von GUYE (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1685; C. 1905. II. 1656) abgeleitete Wert 0,000 85 ist falsch. Die Berechnungsweise GUYES ist eine indirekte und hat eine Reihe von Fehlerquellen, die Vf. aufdeckt. Auch die Berechnungsweise von JAQUEROD und PERROT (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1542; C. 1905. I. 197), die auf die D. bei hoher Temperatur zurückgehen, ist falsch, da auch bei $1000^\circ \eta$ nicht vernachlässigbar ist. Die einzig richtige und direkte Methode, aus der D. auf das Atomgewicht zu schließen, ist die mit Hilfe der Grenzdichten. Sie ergibt für Stickstoff folgende Werte: 13,999, 14,006 und 14,008, als Mittel daher 14,005. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 65—67. [1/7.*])

BRILL.

Daniel Berthelot, *Über die Reihe der Molekulargewichte der Gase*. Das Mol.-Gew. eines Gases läßt sich definieren als der 32-fache Wert des Verhältnisses seiner Grenzdichte zu der des Sauerstoffs. Praktisch dasselbe drückt die Formel: $M = R d (1 - A)$ aus, der GUYE (cf. S. 122 u. das obige Ref.) eine völlig übertriebene Bedeutung zuweist, indem er glaubt, daß diese Formel erlaubt, das Mol.-Gew. eines Gases (immer bezogen auf $O_2 = 32$) zu berechnen, wenn man seine Kompressibilität und seine D. kennt, ohne daß es notwendig wäre, auch die entsprechenden Werte für Sauerstoff zu kennen. Nun aber kennt man R durchaus nicht a priori. Nimmt man in obiger Formel für R irgend einen Wert, z. B. 22,412, als gegeben an und berechnet nach der obigen Formel Mol.-Gew., so erhält man dieselben bezogen auf $R = 22,412$, nicht aber auf die übliche Basis $O_2 = 32$. Zudem ist der genannte Wert von R vom Vf. (Ztschr. f. Elektrochem. 10. 621; C. 1904. II. 934) als Mittel aus den Verhältnissen $M/d(1 - A)$ von etwa 10 Gasen berechnet worden, und es ist ein Zirkelschluß, diesen Wert wiederum zur Berechnung von M nach der obigen Formel für eines dieser Gase benutzen zu wollen. — GUYE hat sich (cf. S. 122) dagegen verwahrt, daß der Vf. beim Vergleich von Messungen von D.D. oder Kompressibilitäten die Werte auf den von dem betreffenden Forscher gefundenen Wert für Sauerstoff bezieht und nicht die absoluten Werte vergleicht. Vf. zeigt aber, daß sein Verf. richtig ist und eine Anzahl Fehlerquellen (ungenauere Eichung der App., systematische Fehler des App. etc.) ausschaltet. (C. r. d. l'Acad. sciences 145. 180—83. [16/7.*])

BRILL.

Daniel Berthelot, *Über die Zusammendrückbarkeit von Gasen bei Drucken nahe einer Atmosphäre*. Gelegentlich der Berechnungen GUYES (cf. obiges Ref.) gibt Vf. die Resultate seiner Neubest. des Koeffizienten A_p' der Abweichung vom MARIOTTEschen Gesetz für eine Anzahl leicht kompressibler Gase zwischen den Drucken 2 und 1 Atm., 1 und 0,5 Atm. und 0,5 und 0,25 Atm. wieder:

	A_1^1	$A_{0,5}^1$	$A_{0,25}^{0,50}$	ϵ
CO ₂	0,006 88	0,006 76	0,006 66	0,006 65
N ₂ O	0,007 64	0,007 51	0,007 46	0,007 38
SO ₂	0,026 17	0,024 07	0,023 66	0,023 08

Nach diesen Zahlen ändert sich für die leicht verflüssigbaren Gase $p v$ nicht linear mit dem Druck, und GUYES Rechnungen, der für CO₂ und SO₂ statt mit A_1^1 mit A_1^1 , respektive $A_{0,5}^1$ rechnet, sind unrichtig. Aus den Werten der Tabelle geht ferner hervor, daß die Änderung von $p v$ eine lineare Funktion der D. r

ist und in den obigen Druckgrenzen $\epsilon = -d(pv)dr$ hinreichend konstant ist (in der Tabelle sind für jedes Gas nur die Mittelwerte von ϵ aufgenommen).

Übrigens ergibt sich auch aus der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung, wenn man darin für a u. b die entsprechenden Werte einsetzt, daß für die obigen Gase pv in der Nähe des Druckes von 1 Atm. eine parabolische Funktion des Druckes ist, aber für CO_2 bis zu 6 Atm., für SO_2 bis zu 2 Atm. eine lineare Funktion der Dichte.

Vf. wendet sich gegen die Behauptung GUYES, daß die verschiedenen von ihm gegebenen Formeln nicht zu übereinstimmenden Resultaten führen. Vf. zeigt nochmals, daß für die Berechnung von δA , das man von dem experimentell gefundenen Wert A^2 , abziehen muß, um A^1_0 zu erhalten, die drei von ihm angegebenen Methoden (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 76; C. 1907. I. 606) sehr gut übereinstimmende Resultate geben. GUYE hat übersehen, daß es sich nur um die Berechnung einer Korrektur oder Extrapolation für den experimentell gefundenen Wert A^1_0 handelt.

Was aber die Berechnung von ϵ oder von A^1_0 aus den kritischen Konstanten anbelangt, so spricht die Übereinstimmung zwischen dem früher berechneten u. jetzt experimentell bestimmten Wert von ϵ für N_2O für deren Richtigkeit. Daß sich dagegen bei CO_2 eine Differenz von 2—3% ergibt, rührt daher, daß die Abweichungen von dem Gesetz der korrespondierenden Zustände, bei der Annäherung an den Sättigungszustand schon bedeutend werden. Die direkte Berechnungsmethode für die Grenzdichten aber bleibt auch hier genau. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 317—20. [29/7.*].) BRILL.

Fred T. Trouton, *Ein elektrischer Versuch zur Demonstration der zwei Arten von Kondensation von Feuchtigkeit an festen Oberflächen.* In einer früheren Abhandlung hat der Vf. gezeigt (S. 772), daß sich Wasserdampf an festen Oberflächen in 2 verschiedenen Formen verflüssigen kann, nämlich an sehr scharf getrockneten Oberflächen in einer Form a , bei Ggw. von Kernen dagegen in einer Form b . Da die elektrischen Leitvermögen von a und b ganz verschieden sind, kann man ihre gesonderte Existenz leicht demonstrieren. 2 Elektroskope werden mittels zweier Glasstäbe geerdet, von denen der eine durch Erhitzen, der andere nur bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet ist. Vergrößert man nun den Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft, so erwirbt der letztere zuerst allmählich eine gewisse Leitfähigkeit. Wenn aber ein kritischer Dampfdruck erreicht ist, beginnt plötzlich die Kondensation an dem ersten Glasstab, und sein Leitvermögen wächst bedeutend über das des anderen. Dieser kritische Dampfdruck beträgt für Glas 0,5, für Schellack 0,9 des Sättigungsdruckes. (Chem. News 96. 92—93. 23/8. Vortrag vor der British Association, Leicester.) SACKUR.

Ida F. Homfray, *Die Absorption von Gasen durch Holzkohle.* 3 g Holzkohle wurden in einen App. eingeschlossen, der einem Gasthermometer bei konstantem Volumen gleich, und die Absorption von Argon bei Temperaturen zwischen fl. Luft und siedendem W. gemessen. Die Ergebnisse wurden graphisch aufgetragen, die Konzentrationen als Abszisse, die Drucke als Ordinate. Dann wurden für die verschiedenen Temperaturen die Punkte gleicher Konzentration aufgesucht und ein neues System von Kurven gezeichnet, die die absoluten Temperaturen als Abszissen und den Druck als Ordinaten enthalten. (Isotheren nach OSTWALD.) Jede dieser Kurven stellt eine Dampfdruckkurve im univarianten System dar. Es ergab sich, daß für alle diese Kurven die Gleichung von RAMSAY und YOUNG:

$$\frac{T_0}{T_1} - \frac{T'_0}{T'_1} = K(T_0 - T'_0)$$

ausgezeichnet gilt. T_1 und T_1' sind die Temperaturen für 2 beliebige Drucke irgendeiner Kurve, und T_0 und T_0' die Temperatur irgendeines Dampfes für dieselben Dampfdrucke. Als Vergleichssubstanzen wurden mit dem gleichen guten Erfolge Wasser, Sauerstoff und Argon benutzt. (Chem. News 96. 93. 23/8. Vortrag vor der British Association, Leicester.) SACKUR.

James Dewar, *Über die Anwendung des Radiometers für die Beobachtung niedriger Drucke in Gasen; Anwendung auf die Untersuchung der von den radioaktiven Stoffen ausgesandten gasförmigen Produkte.* An ein CROOKESsches Radiometer ist eine mit Holzkohle gefüllte Glaskugel angeschmolzen, die als Kondensationsgefäß dient. Die geschwärzten Flügel des Radiometers werden durch einen Lichtbogen bestrahlt. Besteht der Gasrückstand im Radiometer aus Wasserstoff, u. erniedrigt man den Druck desselben weiter, indem man die Holzkohle in fl. Luft oder besser in fl. Wasserstoff taucht, so hört schließlich jede Bewegung der Flügel auf. Der Druck, bei dem das eintritt, entspricht, wie ein besonderer Vers. zeigt, dem Dampfdruck des Quecksilbers bei -23° ; Vf. schätzt ihn auf 0,000 01 mm. Durch Kühlung mit fl. Wasserstoff allein, ohne Holzkohle, ist es unmöglich, diese äußersten Vakua zu erreichen, bei denen die Bewegung der Radiometerflügel aufhört.

Wichtig ist, daß, wenn der Gasrest im Radiometer statt aus Wasserstoff oder Quecksilberdampf aus Helium besteht, auch die stärkste Verringerung des Druckes und stundenlanges Eintauchen des Kondensationsapp. mit der Holzkohle in fl. Wasserstoff nicht genügt, um die Drehung der Radiometerflügel zu verhindern. Vf. glaubt, daß sich diese Eigenschaft für das Studium der radioaktiven Stoffe verwerten ließe. An das oben beschriebene Radiometer wird ein Röhrchen mit Radiumbromid angeschmolzen und dann das Seitenrohr mit der Holzkohle in fl. Luft getaucht, so daß nach einer Stunde das Radiometer unempfindlich wird. Das Seitenrohr wird in fl. Luft oder in fl. Wasserstoff belassen, aber nach etwa einem Tag wird das Radiometer wieder empfindlich, die Flügel drehen sich bei Bestrahlung. Das ist offenbar dem vom Radiumsalz entwickelten Helium oder den α -Teilchen zuzuschreiben. Thoriumoxyd zeigt denselben Effekt wie Radiumsalz. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 529—32; C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 110—12. [8/7.*])

BRILL.

H. A. Lorentz, *Das Licht und die Struktur der Materie.* Klarer und gemeinverständlicher Vortrag über die neuen Fortschritte auf dem Gebiet der Mikroskopie, über Ultramikroskopie u. über die RAYLEIGHschen Berechnungen über die Zerstreuung und Durchsichtigkeit der Luft. Im Zusammenhang damit werden die STARKschen Arbeiten über das Spektrum der Kanalstrahlen und MICHELSONs Berechnungen der Breite der Spektrallinien erläutert und einige Betrachtungen über die atomare Struktur der Materie angeschlossen. (Physikal. Ztschr. 8. 542—49. 15/8. [7/4.*])

BRILL.

Hans Molisch, *Über die Brownsche Molekularbewegung in Gasen, sichtbar gemacht durch ein gewöhnliches Mikroskop.* EHRENHAFT hat mit dem Ultramikroskop beobachtet (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 4/2. 1907, S. 72), daß die Dämpfe von im Lichtbogen verdampften Metallen die BROWNSche Molekularbewegung besitzen. Dieselbe Erscheinung konnte der Vf. an Tabakrauch schon mit dem gewöhnlichen Mikroskop beobachten, wenn dieses durch seitlich schräg auffallendes intensives Sonnenlicht beleuchtet wird. Besonders schön ist die Bewegung auch an Dämpfen, die bei der spontanen Oxydation des Phosphors an der Luft entstehen. Die Einzelheiten der mkr. Anordnung sind im Referat nicht wiederzugeben. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 24. 97—103. 15/8. [20/4.] K. K. Pflanzenphysiolog. Inst. der Deutschen Univ. Prag.) SACKUR.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz, *Über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Salze, die beim Fixieren von Bromsilber- und Chlorsilbergelatineplatten entstehen*. Man nimmt gewöhnlich an, daß beim Fixieren mit Thiosulfat ein Doppelsalz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ entsteht. Die Verss. der Vf. widerlegen jedoch diese Ansicht. Schüttelt man frisch gefälltes Bromsilber mit Natriumthiosulfatlsg., so bleibt reines AgBr zurück; wenn das obengensunte schwerl. Doppelsalz bilden würde, wäre dies unmöglich. Aus der Lsg. kann man mit A. unter Innehaltung einiger Vorsichtsmaßregeln einen krystallinischen Nd. fällen, der nach der Analyse die Zus. $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Dieses Salz ist sehr l. (60% bei 15°), seine konz. Lsgg. sind haltbar, aus stärker als 5%igen Lsgg. scheidet sich allerdings allmählich ein schwer l. Körper aus, der nach der Analyse die Zus. des zuerst genannten Salzes besitzt. Auch aus Chlorsilber und Thiosulfat scheint sich eine Lsg. zu bilden, die das Doppelsalz mit 2 Mol. Thiosulfat enthält. Doch konnte aus ihr das feste Salz nicht gefällt werden, vielmehr zersetzte sich die gesättigte Lsg. unter B. des schwer l. Salzes mit 1 Mol. Thiosulfat. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 10. 291—95. 25/8.) SACKUR.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz, *Wirkung des Wassers und von Entwicklungsflüssigkeiten auf die Empfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten*. Die Verss. wurden so ausgeführt, daß stets eine trockene u. eine feuchte Platte gleichzeitig exponiert wurden. Es ergab sich, daß die Empfindlichkeit aller Bromsilberplatten beim Benetzen mit W. und mit Entwicklerlsg. vermindert wird. Beim Trocknen an der Luft wird die alte Empfindlichkeit wieder hergestellt. Die Abnahme variiert in den verschiedenen Spektralgebieten nur wenig, doch scheint sie im Gelb und Grün am größten zu sein. Diese Erfahrungen kann man bei der Beleuchtung von Dunkelkammern für sehr empfindliche Platten benutzen. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 10. 295—99. 25/8.) SACKUR.

C. E. Guye u. L. Zebrikow, *Über die Potentialdifferenz des Gleichstromlichtbogens zwischen Metallelektroden*. Mrs. AYRTON hat für die Potentialdifferenz eines Gleichstromlichtbogens zwischen Kohlelektroden die Formel:

$$e = a + bl + c/i + d/i$$

abgeleitet, worin die Konstanten a , b , c und d von der Art der Elektrode und der Atmosphäre abhängen. Vf. zeigen, daß die nämliche Formel auch gilt, wenn statt Kohle Elektroden aus verschiedenen Metallen benutzt werden. Nur sind dann andere Werte für die Konstanten einzusetzen, u. zwar im Falle von Gold: a) 20,82, b) 4,62, c) 12,17, d) 20,97. — Platin: a) 24,29, b) 4,80, c) 20,33, d) 0. — Silber: a) 14,19, b) 3,64, c) 11,36, d) 19,01. — Palladium: a) 21,64, b) 3,70, c) 21,78, d) 0. — Kupfer: a) 21,38, b) 3,03, c) 10,69, d) 15,24. — Kobalt: a) 20,71, b) 2,05, c) 2,07, d) 10,12. — Nickel: a) 17,14, b) 3,89, c) 17,48, d) 0. — Eisen: a) 15,73, b) 2,52, c) 9,44, d) 15,02. (*C. r. d. l'Acad. des sciences* 145. 169—70. [16/7.*]) BRILL.

A. Dufour, *Der Einfluß des Druckes auf die Absorptionsspektren von Dämpfen*. Die Resultate der mit nitrosen Dämpfen vorgenommenen Unters. sind: Mit zunehmendem Druck werden alle Absorptionsstreifen verschwommen. Einige Linien behalten ihre Wellenlänge; die Mehrzahl aber wird gegen Rot zu verschoben, und zwar ist die Vergrößerung der Wellenlänge ungefähr proportional der Zunahme des Druckes. Es scheint, daß die Linien, die gegen Druckänderung am empfindlichsten sind, den Zeemaneffekt nur sehr schwach zeigen, aber umgekehrt sind gegen Druckänderungen empfindliche Linien manchmal auch empfindlich gegen die Einw. des magnetischen Feldes. (*C. r. d. l'Acad. des sciences* 145. 173—74. [16/7.*]) BRILL.

Anorganische Chemie.

R. H. Brownlee, *Über gefällten Schwefel*. (Vergl. SMITH und HOLMES, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 979; C. 1905. II. 949.) Der Vf. studierte auf Veranlassung von ALEXANDER SMITH die Beziehung zwischen dem Anteil an amorphem Schwefel (S_{μ}), der in einer gegebenen Probe von gefällttem S gefunden wird, und den Bedingungen, unter welchen die Fällung u. Erhärtung des S stattfindet; ferner prüfte er die Regeln von BERTHELOT (Ann. Chim. et Phys. [3] 49. 444: „im allgemeinen ist die Art des frei gemachten S unabhängig von dem Fällungsmittel, vorausgesetzt, daß es kein Alkali oder oxydierendes Mittel ist, und daß es seine Wrkg. schnell ohne nennenswerte Bildungswärme ausübt“) und von CLOEZ (Dammr 4. 207: „S wird aus Lsgg. in l. oder unl. Form gefällt, je nachdem er sich aus alkal. oder saurer Lsg. abscheidet“). Zu diesem Zweck fällte er S aus $SO_2 + H_2S$, aus Polysulfiden u. Säure, aus Sulfiden mit Brom u. Jod und aus Natriumthiosulfat u. SS., von welchen Methoden sich aber nur die beiden letzten bewährten. Die Herst. des gefälltten S aus $Na_2S_2O_3$ u. SS. vollzog er mit verd. Lsgg. derart, daß er die Lsgg. bei der gewünschten Temperatur gleichzeitig in ein Gefäß einlaufen ließ, in welchem ständig ein Rührer ging. Bei konzentrierteren Lsgg. wandte er folgenden, konstante Resultate liefernden App. an: Er brachte 2 Büretten zu 50 ccm von genau gleichem Inhalt und gleicher Teilung als Kondensrohre in 2 senkrecht stehende LIEBIGsche Kühler, die aufeinander eingestellten Lsgg. von Thiosulfat und S. in 2 Flaschen u. trieb mittels einer Leitung ihren Inhalt gleichzeitig durch Druckluft in die beiden Büretten, von wo aus sie in gleichem Strom in das Mischgefäß einliefen. Wurde der Druck aufgehoben und die Flaschen mit der atmosphärischen Luft in Kommunikation gebracht, so floß der Überschuß der Fl. automatisch durch gerade bis zum Nullpunkt der Leitungen eingestellte Röhren in die Flaschen zurück, so daß sie genau bis zur O-Marke gefüllt waren. Die Fl. der Flaschen u. das W. des Kühlers waren auf die gewünschte Temperatur gebracht und rasche Mischung durch einen Glasrührer bewirkt.

Die so erhaltenen Resultate des Vfs. sind die folgenden: 1. BERTHELOTS und CLOEZs Regeln geben kein richtiges Bild der Tatsachen, insofern als Polysulfide S_{μ} geben, wenn sie mit konz., wirksamen SS. zusammengebracht werden, nicht aber mit verd. 2. Der sogenannte „lösliche“ oder „weiche“ amorphe S der Fällung aus Polysulfiden ist nicht amorph, sondern tatsächlich kristallinischer S. 3. Brom in KBr gibt mit Na_2S oder Natriumpolysulfid viel mehr S_{μ} , als Jod in KJ; ein Überschuß von Halogen ist nicht wesentlich für die B. von S_{μ} ; äquivalente Mengen von Jod und Sulfid, beide $2\frac{1}{2}$ -n., liefern 8,4%; beide 5-n., liefern 20,3%; zwei Äquivalente von Jod liefern 43,5% S_{μ} ; ähnliche Wrkg. der Konzentration zeigt sich beim Polysulfid, oder wenn Jod ersetzt wird durch Brom; ein Überschuß von Brom gibt Bromschwefel. 4. Der Anteil von S_{μ} , wenn SS., wie Essigsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoff und $Na_2S_2O_3$ aufeinander wirken, ist quantitativ studiert und in Tabellen im Original niedergelegt worden. Mit Essigsäure wird kein S_{μ} gebildet, bei den anderen SS. ist der Prozentsatz in jedem Falle proportional der Konzentration der Gesamtsäure im Gemisch im Augenblick der Fällung. 5. Die Konzentration der H-Ionen scheint ein Faktor bei der Best. des Anteils von S_{μ} zu sein, zusammen mit anderen noch nicht sicher bestimmten Faktoren. 6. Der Anteil des amorphen, gefälltten S wird bestimmt teils durch die Natur der aufeinander wirkenden Stoffe, doch ist eine Kontaktwrkg. der ganzen Fl., in welcher der frei gewordene S suspendiert ist, von noch größerem Einfluß. Frisch in Freiheit gesetzter S ist nur S_{μ} , die Umwandlung in S_{λ} wird während der

Erhärtung verzögert durch die Kontaktwrg. der S. oder des Halogens in der Fl., verschiedene Konzentration des Kontaktmittels erteilt verschiedenen Mengen von S_{μ} die Fähigkeit, sich umzuwandeln, oder schließlich amorpher S zu bleiben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1032—52. Juli. [20/5.] Univ. of Chicago.) BLOCH.

B. Kremann und K. Hüttinger, *Zur Kenntnis der Kinetik der Natriumthio-sulfatbildung aus Natriumsulfit und Schwefel*. Die Oxydation von Natriumsulfit durch den Luftsauerstoff wird durch geringe Mengen von A. und anderen alkoholartigen Stoffen (Glycerin, Traubenzucker) katalytisch verzögert (cf. BIGELOW, Ztschr. f. physik. Ch. 26. 492; C. 98. II. 574). Vf. fanden, daß Glycerin u. Traubenzucker die B. von Natriumthiosulfat aus Natriumsulfit und Schwefel nicht beeinflussen. Diese Katalysatoren wirken daher bei der Rk. Natriumsulfit + O_2 nur durch die Herabminderung der Reaktionsfähigkeit des O_2 .

Zur Unters. wurde eine $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von gewaschenen Na_2SO_3 -Krystallen mit gut gewaschenen Schwefelblumen, denen zur Vermeidung von Klumpenbildung einige erbsengroße Schwefelkristalle beigegeben waren, bei 51° im Schüttelthermostaten geschüttelt und der Fortschritt der Rk. jodometrisch festgestellt. Bei genügend raschem Titrieren schadet Säurezusatz, der für die Best. des Sulfits nötig ist, der Thiosulfatbest. nicht, da in verd. Lsg., besonders bei Ggw. von Sulfit, der Zerfall des Thiosulfats unter Abscheidung von S nur sehr langsam erfolgt. Geschwindigkeitskonstante der Rk. mit u. ohne Zusatz von Traubenzucker, bezw. Glycerin bei 51° ca. 0,015. (Monatshefte f. Chemie 28. 901—9. 14/8. [25/4.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

B. Kremann u. W. Decolle, *Zur Zweibasizität der Fluorwasserstoffsäure*. Nach Dampfdichtebestat. bei Zimmertemperatur u. Gefrierpunktsbestat (in nicht allzu verd. Lsgg.) wird bekanntlich dem Fluorwasserstoff die zweibasische Formel H_2F_2 zugeschrieben. Messungen des Leitvermögens nach KOHLRAUSCH (als Gefäß diente ein zylindrisch ausgehöhlter Paraffinblock) führten Vf. auf Grund des OSTWALD-schen Verdünnungsgesetzes zu demselben Schluß. (Monatshefte f. Chemie 28. 917 bis 918. 14/8. [25/4.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Petru Bogdan, *Leitvermögen von Chlorwasserstoff- und von Salpetersäure in wässerigen Lösungen*. Da nach den neueren Unterss. des Vf. (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 489; C. 1906. II. 744) das Massenwirkungsgesetz für verd. wss. Lsgg. von HNO_3 gilt, wurde zur weiteren Prüfung dieser Frage das Leitvermögen von verd. Lsgg. von HNO_3 und HCl sorgfältig untersucht. Das benutzte W. hatte ein Leitvermögen von $1,4-1,6 \cdot 10^{-6}$; dieser Wert wurde nicht abgezogen, da er wahrscheinlich durch CO_2 veranlaßt wird. Die erhaltenen Werte sind bei 18°:

HNO_3		HCl	
1000 η	λ	1000 η	λ
0,01181	362,5	0,01323	314,3
0,005905	364,2	0,006615	366,8
0,002953	365,6	0,003308	368,3
0,001477	366,8	0,001654	369,6
0,0007385	366,4	0,000827	369,6

Das maximale Leitvermögen ist daher erreicht; es ist viel geringer, als früher angenommen wurde (375 und 378). Selbst wenn die geringen Verunreinigungen des W. aus NaOH beständen, würde dies nur einen Fehler von 0,5% im maximalen

Leitvermögen ausmachen. Berechnet man mit dem neuen Werte von λ_{∞} den Dissoziationsgrad, so findet man in Lsgg., die verdünnter sind als $\frac{1}{80}$ -n., sowohl für HNO_3 wie für HCl das Verdünnungsgesetz sehr gut bestätigt. Die Konstante beträgt für erstere 0,86, für letztere 0,85. In konzentrierteren Lsgg. steigt die „Konstante“ für beide SS. gleichmäßig. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 596—98. 30/8. [15/8.] Jassy. Lab. für molekulare Physik, Akustik u. Optik.) SACKUR.

Franz Russ, *Über Luftverbrennung*. Der Vf. gibt zuerst einen historischen Überblick über die Entw. des Problems, Sauerstoff u. Stickstoff direkt miteinander zu vereinigen, u. geht dann auf die von ihm u. GRAU gemeinsam ausgeführten Vers. ein (S. 506 und 1214). (Österr. Chem.-Ztg. 10. 237—43. 1/9. [11/5.]*] Vortr. vor der Plenarvers. d. Vereins Österr. Chemiker.) SACKUR.

E. Briner u. E. Durand, *Einwirkung des elektrischen Funkens auf Stickstoff-Sauerstoffgemische bei niedrigen Temperaturen*. Die Versuchsanordnung ist eine ähnliche, wie sie Vf. bei der Unters. der Ammoniaksynthese (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 694; C. 1907. I. 1484) benutzt hat. Das Versuchsrohr wird stark gekühlt, so daß sich die gebildeten Stickoxyde sofort kondensieren u. so dem System entzogen werden. Die Menge des entstandenen Oxyds kann dann einfach aus der Druckabnahme berechnet werden. Wird gewöhnliche Luft gefunkt u. das Versuchsrohr nicht gekühlt, so ist die Grenzkonzentration des gebildeten NO_2 5%, wird mit CO_2 -Ä. gekühlt, so ist diese Konzentration 12%, wird das Versuchsrohr in fl. Luft gehalten, so werden schließlich 20% NO_2 erhalten, d. h. der O_2 fast vollständig gebunden. Verss. über den Einfluß der Zus. der Anfangsmischung werden unter Kühlung mit fl. Luft mit Gemischen $\text{N}_2 + \text{O}_2$ u. $\text{N}_2 + 2\text{O}_2$ vorgenommen. Der Körper, der sich kondensiert, ist fast ausschließlich NO_2 , doch schlägt sich nahe den Elektroden auch eine geringe Menge eines blauen Körpers nieder, wahrscheinlich das Oxyd N_2O_3 . Vf. nehmen an, daß sich am Funken zuerst NO bildet, das in kälteren Regionen zunächst nur zu N_2O_3 oxydiert wird, und daß unter den Versuchsbedingungen ein kleiner Teil des N_2O_3 der weiteren Oxydation entgeht und sich an den Wandungen als solches kondensiert.

Die Ausbeuten pro Kilowattstunde sind für die verschiedenen Ausgangsgemische: für Luft 0,55 g, für $\text{N}_2 + \text{O}_2$: 0,77 g, für $\text{N}_2 + 2\text{O}_2$: 0,50 g. Die günstigste Ausbeute wird also für die Ausgangsmischung $\text{N}_2 + \text{O}_2$ erhalten, was auch, da zuerst NO gebildet wird, zu erwarten war. Was die Abhängigkeit vom Druck anbelangt, so wird sie für den Fall der Ausgangsmischung $\text{N}_2 + 2\text{O}_2$ näher untersucht. Von 400—200 mm schwankt die Ausbeute zwischen 0,8—0,6 g pro Kilowattstunde; sinkt der Druck weiter, so wird die Ausbeute zwischen 4 und 150 mm viel größer und steigt bis etwa 1,43 g pro Kilowattstunde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 248 bis 250. [22/7.]*] BRILL.

E. Bouty, *Über die dielektrische Kohäsion des Heliums*. Vf. hat gezeigt, daß einatomige Gase u. Dämpfe sehr kleine dielektrische Kohäsion besitzen. In gleicher Weise wie früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 741 u. 138. 1691; C. 1904. I. 1058 und II. 504) für A und Hg mißt er nunmehr die dielektrische Kohäsion von sehr sorgfältig gereinigtem Helium. Sie beträgt 18,3 Durch die Ggw. von Spuren eines mehratomigen Gases wird dieser Wert sehr bedeutend erhöht. Ein Zusatz von 1% Luft z. B. erhöht die dielektrische Kohäsion des reinen Heliums um das $2\frac{1}{2}$ -fache. Durch sorgfältige Messung der dielektrischen Kohäsion eines einatomigen Gases läßt sich die Ggw. von auch nur $\frac{1}{3000}$ eines fremden mehratomigen Gases erkennen, so daß sich diese Methode in manchen Fällen als Ersatz der Spektralanalyse anwenden ließe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 225—26. [22/7.]*] BRILL.

F. Ulfers, *Zur Kenntnis der Verbindungsformen dreiwertiger Basen mit zweiwertigen Säuren im allgemeinen, einiger Tonerdesilicate im besonderen*. Im Anschluß an die Arbeit von JORDIS (Ztschr. f. angew. Ch. 1906. 1697; C. 1906. II. 1549) führt Vf. aus, daß sich der Reaktionsverlauf der Silicatbildungen in wss. Lsg. erklären lasse, ohne die bisherigen chemischen Anschauungen zu ändern, u. daß zahlreiche Analoga zu den dort beschriebenen Vorgängen bekannt seien. Das Fremdartige der Vorgänge ist lediglich die Folge ungewöhnlicher Häufung mehrerer eigenartiger Reaktionsneigungen. Dieselben entsprechen Besonderheiten des Siliciums nur insofern, als in dessen Dioxyd das Anhydrid einer schwachen zweibasischen S. vorliegt. Analoge Vorgänge verlaufen überall dort, wo die Bedingungen zur B. von Kombinationen mehrwertiger schwacher Basen mit mehrwertigen SS. gegeben ist. Die erste Reaktionseigentümlichkeit besteht darin, daß die „Neutralkombinationen“ durch W. hydrolytisch gespalten werden. Dazu kommt die Dissoziationseigentümlichkeit mehrwertiger SS., daß die Stärkegrade ihrer einzelnen Säuregruppen bedeutende Größenunterschiede aufweisen. Die dritte Eigenart der hier interessierenden Kombinationen besteht darin, daß die Labilität der Komponenten verschwunden ist, welche die salzartigen Verbb. charakterisiert. An Stelle von Salzen entstehen stabilere komplexe Metallsäuren von kleinerer Dissoziationskonstante, deren Komponenten „maskiert“ bleiben, d. h. durch die üblichen Fällungsrkk. nicht mehr nachweisbar sind.

Vf. bespricht dann analoge Fälle bei Kombinationen mehrbasischer SS. mit mehrwertigen Basen, namentlich von Schwefelsäure, Oxalsäure und Kieselsäure mit Tonerdehydrat, Chromhydroxyd und Eisenhydroxyd. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 143—65. 7/8.)

POSNER.

B. Szilárd, *Über die Einwirkung einiger Körper auf Kaliumjodid*. Bringt man Uran-, Thorium-, Eisen-, Kobalt-, Mangan-, Kupfer-, Nickeloxyd etc., welches durch Glühen des korrespondierenden Nitrats, Chlorids oder Sulfats erhalten worden ist, in eine konz., mit etwas Stärke versetzte KJ-Lsg., so färbt sich dieselbe auch bei Abwesenheit von Luftsauerstoff mehr oder weniger rasch blau. Die gleiche Wrkg. wird mit einigen Mineralien, wie Turmalin, Pyromorphit, Samarskit, Fergusonit, Cleveit, Pechblende etc., erzielt, doch scheint die Intensität der Zers. mit der Zus. des Minerals nicht in einfacher Beziehung zu stehen. Die stärkste Wrkg. zeigte die Pechblende von Joachimsthal. — Das bei der Einw. der Pechblende auf die konz. (stärkefreie) KJ-Lsg. freiwerdende Jod greift das Mineral an, und das Filtrat gibt alsdann die Rkk. der in dem Mineral enthaltenen Metalle, vor allem des Pb. Die Pechblende in Form kleiner Stückchen kann mit k. und h. W. und sogar mit H_2SO_4 gewaschen werden, ohne diese Eigenschaft zu verlieren; die Waschwässer erhalten hierbei die gleiche Eigenschaft, freilich in einem geringeren Grade. Erhitzen auf Rotglut vermindert nur die Aktivität der Pechblende, hebt sie aber nicht auf. Durch ein sehr feines Pulverisieren wird die Wrkg. der Pechblende dagegen sehr stark herabgesetzt und in gewissen Fällen nahezu völlig aufgehoben. — Um eine Rk. mit der Pechblende zu erhalten, genügt es, ein mit dem Reagens getränktes Papier über dem feuchten Mineral in einem verschlossenen Gefäß aufzuhängen. KBr und KCl werden von der Pechblende nicht merklich zers. — Die Radioaktivität der Pechblende steht also in keinem Zusammenhang mit ihrer Wrkg. auf das KJ. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 433—35. [19/8.*]) DÜSTERBEHN.

E. Briner, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Elektrolyse der Chloralkalien. Die Elektrolyse des Natriumchlorids in einem Apparat mit Diaphragma*. (Forts. von Journ. de Chim. physique 4. 547; C. 1907. I. 448.) Als Diaphragma diente PUKALLSche Masse von 2,4 mm Dicke; die Elektrolysenprodd. wurden im

Anoden- u. Kathodenraum gesondert untersucht, und zwar auf Cl, HOCl, NaClO₃, NaOCl, NaCl, O₂ und NaOH, NaOCl, NaClO₃ u. NaCl. Zur Analyse dienen im allgemeinen die im FOERSTERSchen Laboratorium üblichen Verff. (vergl. FOERSTER und JORRE, Ztschr. f. anorg. Ch. 23. 158; C. 1900. I. 644.) In Übereinstimmung mit der Annahme, daß sich primär unterchlorige S. bildet, bleibt die Ausbeute an Chlor zuerst hinter der an Natronlauge zurück und nähert sich dieser um so mehr, je länger die Elektrolyse andauert. Die Ausbeute an Natronlauge, als Funktion der durch den App. hindurchgeschickten Strommenge, kann durch eine Formel dargestellt werden, wenn man annimmt, daß die Ausbeute in jedem Augenblick einer linearen Funktion der Konzentration umgekehrt proportional ist. (Journ. de Chim. physique 5. 398—409. 31/7. [April] Genf. Laboratoire de chimie physique de l'univ.)

SACKUR.

A. E. H. Tutton, *Das Verhältnis des Thalliums zu den Alkalimetallen, eine Studie der Thalliumsulfate und -selenate.* (Schluß von Journ. Chem. Soc. London 65. 628; 71. 846; 83. 1049; 89. 1059; C. 94. II. 228; 97. II. 12; 1903. II. 651; 1906. II. 851.) Das *Thalliumsulfat*, Tl₂SO₄, ist rhombisch (holoedrisch), 0,5555 : 1 : 0,7328. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}, weniger gute nach {001}. D. 6,765. Molekularvolumen $M/d = 73,98$. Positive Doppelbrechung. — Das *Thalliumselenat*, Tl₂SeO₄, ist gleichfalls rhombisch (holoedrisch), 0,5551 : 1 : 0,7243. Die Spaltbarkeit scheint mit der des Sulfats übereinzustimmen. D. 6,875. Mol.-Vol. $M/d = 79,61$. Negative Doppelbrechung. — Der Vergleich der untersuchten Sulfate und Selenate führt zu folgenden Schlüssen: Die Tl-Salze können mit den entsprechenden K-, Rb-, Cs- u. NH₄-Salzen in dieselbe rhombische, isomorphe Reihe gebracht werden, doch sind die Winkel bei ihnen wesentlich stärker abweichend als bei den anderen Salzen. Diese Winkelabweichungen entsprechen dem höheren At.-Gew. des Tl. Das früher aufgestellte Gesetz, daß die Winkelabweichungen progressive Funktionen der At.-Geww. der einander ersetzenden Elemente sind, muß auf K, Rb, Cs beschränkt bleiben, die Tl-Salze weichen ebenso ab wie das Ammoniumsulfat, welches sich in den Winkeln am meisten an das Tl-Sulfat anschließt. In Bezug auf das Mol.-Vol. und die Verhältnisse der topischen Achsen stimmen die Tl-Salze mit denen des Rb überein, ihnen schließt sich auch das Ammoniumsulfat an. Nach alledem nehmen die Salze des Tl, Rb und NH₄ eine mittlere Stellung zwischen denen des K und Cs ein.

Optisch weichen die Tl-Salze erheblich von den übrigen ab, die Refraktionsindices und die Dispersion sind unverhältnismäßig höher. Während sich das NH₄ optisch der Alkalreihe einfügt, nimmt das ihm morphologisch ähnliche Tl eine Sonderstellung gegenüber dem K, Rb und Cs ein. Auch in bezug auf die Löslichkeit in W. verhält sich das Tl abweichend, seine Salze sind schwerer l. und das Selenat ist wiederum schwerer l. als das Sulfat, die anderen Elemente zeigen das entgegengesetzte Verhalten. Bei einer isomorphen Reihe im strengen Sinne, bei der die Elemente, welche sich ersetzen können, zur gleichen Familie des periodischen Systems gehören, sind alle physikalischen u. strukturellen Eigenschaften Funktionen der Atomgewichte dieser Elemente. Haben wir ein Element wie das Tl, welches nicht zu derselben Familie gehört, so verliert jenes Gesetz seine Gültigkeit, obgleich ein solches Element, wie es beim Tl der Fall ist, die anderen Elemente zu ersetzen vermag, ohne daß größere Struktur- und Winkeldifferenzen eintreten als beim Ersatz durch Familienglieder. Eine Reihe mit progressiver regelmäßiger Änderung nennt Vf. mit LINCK „eutropisch“. Danach kommt man zu folgenden Definitionen: Isomorph ist eine Reihe, deren Glieder chemisch analog sind, dem gleichen System u. der gleichen Symmetrieklasse angehören u. die gleichen Krystallformen bilden, deren Winkel nur wenig, selten über 3° voneinander abweichen. Bei einer eutropischen Reihe folgen die kleinen Winkeländerungen und auch die strukturellen u.

physikalischen Eigenschaften der Krystalle dem Gesetze der Progression entsprechend den Atomgewichten der einander ersetzenden, die Reihe bildenden, zur gleichen Familie gehörenden Elemente. — TI-Sulfat und -Selenat, sowie NH_4 -Sulfat gehören zur rhombischen isomorphen Reihe $\text{R}_2\text{Se}^{\text{S}}\text{O}_4$, während die Sulfate und Selenate von K, Rb und Cs nicht nur dazu gehören, sondern innerhalb derselben eine eutropische Reihe bilden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 79. 351—82. [23/5.*])

ETZOLD.

E. Rengade, *Bildungswärme der Alkalioxyde* (cf. S. 16. 1149). Es werden die Wärmetönungen gemessen, die bei der Auflösung eines der folgenden Alkalioxyde in einem Überschuß von W. entwickelt werden. Die Oxyde werden nach dem Verf. des Vf. rein und wasserfrei dargestellt und in evakuierten, zugeschmolzenen Röhren abgewogen. Die gemessenen Wärmetönungen sind: für die Auflöser von *Natriumoxyd* 56,5 Cal., von *Kaliumoxyd* 75,0 Cal., *Rubidiumoxyd* 83,0 Cal., *Cäsiumoxyd* 80,6 Cal. Durch Kombination dieser Werte mit den von BEKETOFF gemessenen Auflösungswärmen der betreffenden Alkalimetalle in W. erhält man für die Bildungswärmen der Oxyde folgende Zahlen: *Natriumoxyd* 97,7 Cal., *Kaliumoxyd* 84,8 Cal., *Rubidiumoxyd* 82,4 Cal., *Cäsiumoxyd* 91,5 Cal.

Danach steigen also die Bildungswärmen nicht regelmäßig mit den Atomgewichten. Bemerkenswert ist, daß während die verschiedenen binären Salze des *Natriums* eine geringere Bildungswärme haben als die des *Kaliums*, dies für die Oxyde nicht zutrifft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 236—38. [22/7.*])

BRILL.

Arthur E. Pratt, *Calcium, seine Eigenschaften und Möglichkeiten*. Nach einer kurzen Beschreibung der Eigenschaften des reinen Calciums teilt der Vf. das Ergebnis seiner Verss. mit, Calcium mit anderen Metallen zu legieren. Da Ca ein hohes Atomvolumen hat, so ist der Einfluß schon geringer Mengen auf die physikalischen Eigenschaften anderer Metalle groß. Die chemische Aktivität eines stark reaktionsfähigen Metalles wird durch die Legierung mit Ca mehr verstärkt, als durch die mechanische Beimengung zu erklären wäre. In manchen Fällen ist die Legierung sogar reaktionsfähiger als beide Komponenten. Die Eigenschaften des Ca sind in Legierung mit Metallen von gleichem Atomvolumen ausgeprägter als in Metallen mit kleinem Atomvolumen. Möglicherweise gelten diese Grundsätze allgemein für alle Metalle und nicht nur für Ca. Die industrielle Verwertung des Ca wird vornehmlich auf seiner Verwendung zur hüttenmännischen Reinigung anderer Metalle beruhen. Die Legierungen mit Ca selbst werden wohl höchstens zur Erhöhung der Härte benutzt werden können. (Chem. News 96. 100. 30/8. Vortrag vor der British Association. Leicester.)

SACKUR.

D. Vitali, *Über die Einwirkung konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure auf Bariumchlorid und -nitrat*. Bekanntlich säuert man zum Nachweis von H_2SO_4 und Sulfaten in ihren Lsg. diese mit HCl an und fällt mit BaCl_2 . Bei Anwendung von viel überschüssiger konz. HCl tritt nun auch bei völliger Abwesenheit von Schwefelsäure oder Sulfaten ein Nd. ein, der auf Zusatz von viel W. in Lsg. geht. Dieser Nd. besteht aus BaCl_2 , unl. in viel konz. HCl. Kein anderes Metall zeigt gegen konz. HCl dasselben Verhalten, da ja Ag und Pb auch mit verd. HCl ausfallen, und ihre Ndd. in W. unl., bezw. swl. sind, ferner Sr und Ca durchaus nicht vollständig mit konz., überschüssiger HCl ausfallen. Man kann daher auf diese Weise Ba bestimmen, indem man zur möglichst konz. Lsg. des BaCl_2 viel überschüssige, konz. HCl (8 Vol. S. etwa auf 1 Vol. Salzlsg.) fügt bis zur völligen Ausfällung, d. h. bis das Filtrat vom Nd. keine Trübung mit H_2SO_4 mehr gibt, bezw. beim Verdampfen keinen mit H_2SO_4 sich trübenden Rückstand läßt. Bei Ggw.

anderer mit konz. HCl nicht fällbaren Salze muß man das BaCl₂ sich absetzen lassen, dann dekantieren und zum Nd. noch unter Schütteln neue Mengen konz. HCl fügen. Andere Ba-Salze lassen sich leicht in BaCl₂ überführen, entweder direkt durch Einw. von HCl wie BaO, Ba(OH)₂, BaCO₃, Acetat, Oxalat etc., oder durch Schmelzen mit Na₂CO₃, wie z. B. das Sulfat, und darauffolgende Behandlung des BaCO₃ mit BaCl₂. Nur das Nitrat gibt mit überschüssiger, konz. HCl ein Gemisch von BaCl₂ + Ba(NO₃)₂, doch wird auch in diesem Falle das Ba vollständig gefällt. Findet sich Ba als Nitrat in Lsg., so kann es übriges aus dieser Lsg. ganz analog durch überschüssige, konz. HNO₃ gefällt u. von anderen Metallen getrennt werden. (Boll. Chim. Farm. 46. 313—18. April. Bologna. Chem. toxikolog. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

Rudolf Lohnstein, *Über das Vorkommen passiver Erscheinungen beim Magnesium*. Magnesium wird von den meisten sauren und neutralen Lsgg., auch von verd. Essigsäure, rasch aufgelöst. In einer Lsg., die neben Essigsäure eine hinreichende Menge Kaliumdichromat enthält, wird das Mg nicht angegriffen, sondern verhält sich passiv. Macht man es in dieser Lsg. zur Anode, so tritt Auflösung und gleichzeitig Gasentw. ein. Mit der Konzentration der S. wächst die Menge des Kaliumdichromats, die zur Passivierung notwendig ist. Auch durch ungenügenden Zusatz wird die Auflösung wenigstens verlangsamt. Durch den Zusatz von Chloriden und auch von Magnesiumsulfat wird die Passivität aufgehoben und die Auflösung nach Maßgabe der Menge des Zusatzes beschleunigt. Offenbar handelt es sich hier um katalytische Vorgänge. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 613—14. 6/9. [21/8.] Berlin.)

SACKUR.

Abraham Langlet, *Beitrag zur Kenntnis des Holmiums*. Der Vf. hat verschiedene holmiumhaltige Yttrium-Erbiumfraktionen weiter fraktioniert. Bei allen Fraktionierungsmethoden, die auf der verschiedenen Stärke der Oxyde beruhen, steht des Holmium zwischen Erbium und Yttrium. Die durch basische Methoden erhaltenen holmiumreichen und erbiumarmen Fraktionen sind frei von Ytterbium. Mit der Ferrocyanalkiummethode fällt Holmium vor Erbium und Yttrium. Beim fraktionierten Krystallisieren scheint sich das Holmium meist in den ersten Fraktionen anzureichern, dann das Erbium, während die Yttriumsalze meist bedeutend löslicher sind. Man kann das Holmium also durch Abwechslung in den Methoden bequem anreichern, doch geht viel Holmium verloren, wenn man das Erbium aus einem Holmium-Yttriumgemisch entfernen will.

Die Cyankaliummethode ist sehr unbequem, obwohl wirksam. Gut ist die Salpetersäuremethode (fraktionierte Löslichkeit der Nitrate in HNO₃ von der D. 1,4), weniger die Oxalsäuremethode (Fällung in salpetersaurer Lsg. mit Oxalsäure oder Umkrystallisieren von Oxalat aus verd. HCl oder HNO₃). Weitaus am besten ist die Chlorwasserstoffmethode: Das Chloridgemisch wird aus Salzsäurelsg., die unverändert destilliert, umkrystallisiert; die Manipulationen werden eingehend beschrieben. Die Fraktionierung wird mit dem Spektroskop verfolgt, auch die Farbe der Lsgg. ist ein guter Wegweiser.

Zum vollständigen Reindarstellen ist die HCl-Methode nicht zu gebrauchen, da sie bei großem Yttriumgehalt der Gemische versagt; die Atomgewichte einer Reihe von Fraktionen werden bestimmt u. von 100,2—161,8 anfangs stark steigend gefunden, um dann fast konstant zu werden. Die Farbe der Oxyde ändert sich von lachsfarben bis tief braungelb. Konstanz des Atomgewichtes ist bei den seltenen Erden noch kein Beweis für die elementare Natur des Metalls, wenn nicht auch die Absorptionsspektren der Lsg. die gleiche Konstanz aufweisen, was hier nicht der Fall ist. Die Absorptionsspektre von 8 Fraktionen (0,1-n. Chloridlsgg. in 50 cm dicker Schicht) werden untersucht u. abgebildet, die Zus. der Fraktionen wird an der Hand der Spektre u. der Atomgewichte diskutiert; es werden folgende Schlüsse gezogen: Yttrium wird mit

der Mutterlauge entfernt, wobei das ziemlich rasch erreichte Atomgewicht von ca. 100 durch vermehrtes Fraktionieren nicht unterschritten werden kann. Dem Yttrium folgt das Erbium, bei größerem Gehalt langsamer, dann ungefähr dem Yttriumgehalt proportional. In den Mittelfractionen sammelt sich das Holmium, dessen Menge in den leichter löslichen Fractionen rasch abnimmt, langsamer nach den schwerer löslichen Fractionen zu. Zuletzt wird eine Erdart ausgeschieden, deren Salze am schwächsten gefärbt sind (Terbium?). — Es ist zweifelhaft, ob die Bande im Rot zum Holmium gehört, da sie in allen Fractionen fast gleich stark auftritt, auch wenn die anderen Holmiumbanden fehlen. Nichts weist auf eine Aufspaltung des Holmiums in mehrere Komponenten hin. Jener Stoff, dem die Banden im Rot gehören, müßte relativ leicht rein abzuschneiden sein.

Vielleicht kann man mit Hilfe des molekularen Leitvermögens Fractionen unterscheiden, die optisch und nach ihrem Atomgewicht nicht mehr verschieden sind. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 2. Nr. 32. 1—14. 18/7. 1907. [14/11. 1906*].)

W. A. ROTH-Greifswald.

Abraham Langlet, *Über Abänderungen in den Spektren der seltenen Erden.*

II. Der Vf. resumiert seine Unterss., die sich speziell auf Praseodymsalze erstrecken, und die Resultate anderer Forscher folgendermaßen. Wss. Lsgg. verschiedener Salze derselben Base geben bei genügender Verdünnung u. bei gleicher optischer Konzentration identische Absorptionsspektren, nämlich das Ionenspektrum. Das BEERSche Gesetz gilt für verd. Lsgg., wenigstens für Salze starker SS. Für konz. Lsgg. gilt das Gesetz nicht. Salze verschiedener SS. geben in konz. Lsgg. verschiedene Absorptionsspektren, welche zum Teil zu dem nicht dissoziierten Salz gehören und bei genügender Verdünnung in das gemeinsame Ionenspektrum übergehen. Alle Umstände, welche eine Verringerung der Dissoziation hervorbringen, ändern die Spektren in derselben Richtung, so daß bei verschiedenen Salzen derselben Basis verschiedene Spektren resultieren. Lsgg., welche die Metalle in Form von Komplexionen enthalten, geben sehr abweichende Spektren. Die Ggw. von farblosen Salzen in großem Überschuß kann durch Dissoziationsverminderung, namentlich in Nitratlösungen, die relative Intensität der Banden ändern. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 2. Nr. 33. 1—19. 18/7. 1907. [14/11. 1906*].)

W. A. ROTH-Greifswald.

Albert Colson, *Über Unregelmäßigkeiten in den molekularen Leitfähigkeiten von gelösten Chromsulfaten.* (Cf. auch die Unterss. des Vfs. über Chromsulfate: C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 79. 206. 325 u. 637; C. 1907. I. 936. 1021. 1022 u. 1485.) Die molekularen Leitfähigkeiten des gewöhnlichen violetten, ferner des grünen Chromsulfats werden bei 0° in großem Verdünnungsbereich gemessen, dann die Lsgg. einige Tage stehen gelassen und wieder gemessen. Die molekulare Leitfähigkeit des grünen Salzes steigt erst bis zu Verdünnungen von 0,04 g pro Liter regelmäßig bis 178; dann bei Verdünnung auf 0,004 g pro Liter mit einem plötzlichen Sprung auf 453. Längeres Aufbewahren der Lsg. von 0,04 g pro Liter bei gewöhnlicher Temperatur hat denselben Effekt. Vf. schließt, daß die molekulare Umwandlung der gel. Sulfate mit der Verdünnung, noch mehr aber mit steigender Temperatur stark zunimmt. Die grünen Salze, die bei der Einw. von SO₂ in der Kälte auf gelöstes CrO₃ entstehen, zeigen gleiches Verhalten. Es scheint, daß alle Chromsulfate in sehr verd. Lsgg. ähnliche Umwandlungen erfahren, die durch die wachsende Ionisation angezeigt werden. Vf. schließt, daß die Umwandlung jedenfalls mit Hydrolyse verknüpft sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 250—52. [22/7*].)

BRILL.

Louis J. Cohen, *Einige neue Doppelphosphate des Chroms.* Aus Lsgg., von dem gleichen Säuregehalt, wie bei der Bildung der Doppelphosphate des Eisens

und des Aluminiums (vgl. S. 517) konnte auch bei sehr großem Überschuß an Diammoniumphosphat ein *Doppelposphat des Chroms* nicht gefällt werden. Dagegen konnten aus schwächer sauren Lsgg. Ndd. erhalten werden. Die Chromlag. wurde in der Weise dargestellt, daß 20 g $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mit 45,2 g HCl (D. 1,2) gelinde erwärmt, die Lsg. auf 500 ccm verd. und nach einigem Stehen filtriert wurde. Die entstandene Lsg. ist schwach sauer und enthält in 100 ccm ca. 6 g CrCl_3 . Eine aus 100 ccm dieser Chromichloridlsg., 90 ccm W. u. 10 ccm HCl (D. 1,2) bestehende Lsg. wurde auf 80° erwärmt und allmählich unter Rühren mit einer Lsg. von 50 g Diammoniumphosphat in 20 ccm W. versetzt. Es entsteht ein grüner, gelatinöser Nd., der beim Digerieren körnig wird (Probe A). Nach dem Trocknen bei 100° entspricht die Zus. der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Aus im übrigen gleich zusammengesetzten Lsgg., denen aber 15 ccm, 1 ccm oder keine HCl zugesetzt worden waren, wurden ähnlich aussehende Ndd. erhalten (Proben B, C u. D). Die Zus. der Proben C u. D entspricht der Formel $5\text{NH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{CrPO}_4 \cdot 4\text{Cr}(\text{OH})_3$. Die Verminderung des Säuregehaltes bewirkt demnach die B. eines basischen Doppelposphats.

Bei der Analyse der Cr-Verbb. bereitete die Best. von P beträchtliche Schwierigkeiten. Es war nicht möglich, in der üblichen Weise durch Ammoniummolybdat in salpetersaurer Lsg. eine vollkommene Trennung von Cr zu bewirken. Dagegen führte die folgende Methode zum Ziel: Ca. 1 g der Probe wurde in einem Becherglase durch Erwärmen mit NaOH (aus Na) vollkommen gelöst, Na_2O_2 in kleinen Mengen zugesetzt und schnell zum Sd. erhitzt. Nachdem eine klare, gelbe Lsg. erhalten worden war, wurde noch 15 Minuten lang gekocht, abgekühlt, mit H_2SO_4 neutralisiert, in eine 500 ccm-Flasche übertragen und bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm dieser Lsg. wurden auf 150 ccm verd., schwach ammoniakalisch gemacht und P in üblicher Weise mit Magnesiummischung gefällt und als Pyrophosphat gewogen. Im Filtrate oder in anderen 50 ccm der Lsg. wurde Cr volumetrisch durch Titration des in Freiheit gesetzten Jods mit Thiosulfat bestimmt. NH_3 wurde in üblicher Weise bestimmt.

Nach den Resultaten, die bei den Verss. mit Diammoniumphosphat erhalten worden sind, erschien es wahrscheinlich, daß bei der Einw. von Dinatrium- und Dikaliumphosphat aus salzsauren Lsgg. von Fe, Al und Cr entsprechende Na- und K-Salze entstehen würden. BLOXAM (Chem. News 52. 194) erhielt beim Kochen einer essigsäuren Lsg. eines Cr-Salzes mit Dinatriumphosphat einen grünen Nd., der nach den Ergebnissen der Analyse als basisches Chromphosphat angesehen wurde. Vf. konnte ein *Natriumchromdoppelposphat* von der Zus. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{CrPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ auf folgende Weise darstellen: 40 ccm der früher angewandten Chromichloridlösung wurden auf 100 ccm verd., durch Zusatz von NaOH ein schwacher, aber bleibender Niederschlag erzeugt, dieser durch 1—2 Tropfen Essigsäure wieder zum Verschwinden gebracht und noch 20 ccm 50% ig. Essigsäure zugesetzt. Die entstandene Lsg. wurde erhitzt, allmählich unter Rühren mit einer Lsg. von 50 g Dinatriumphosphat in 200 ccm W. versetzt und auf 400 ccm verd. Die Lsg. bleibt zunächst klar, bei fortgesetztem Erhitzen entsteht aber allmählich ein grüner, gelatinöser Nd., der schließlich körnig wird. Dieser Nd. wurde zunächst durch Dekantieren, dann durch Auswaschen mit A. (1 : 1) auf dem Filter von Cl befreit u. bei 100° getrocknet. Da diese Doppelposphat durch W. leicht gespalten werden, muß angenommen werden, daß BLOXAM zunächst ein Doppelposphat erhalten hat, das durch längeres Auswaschen mit W. in das basische Phosphat übergeführt worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1194—98. August. [April.] Columbia Univ. HAVEMEYER Laboratories, Quantitative Lab.)

ALEXANDER.

Henry L. Heathcote, *Die Passivierung, Passivität und Aktivierung von Eisen.*

Der Vf. gibt eine ausführliche Zusammenstellung der gesamten älteren Literatur über die Passivität des Fe. Bei seinen eigenen Verss. diente ihm zur Prüfung auf Passivität entweder Salpetersäure von der D. 1,2, die aktives Eisen nicht zu passivieren vermag, aber passives Eisen nicht angreift, oder die Messung der EMK. von Fe-Stäben. Als Material wurden Drähte aus weichem Eisen oder Stahl benutzt. In Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen wurde gefunden, daß alle Lsgg., die oxydierende Salze enthalten, passivierend wirken, auch wenn ihre Anionen keinen Sauerstoff abgeben, wie Ferricyankalium. Die Passivierung selbst ist ein zeitlich langsam verlaufender Vorgang, dessen Geschwindigkeit und Verlauf ganz von der Natur des passivierenden Agens abhängt. Bei der elektrolytischen Passivierung (Fe als Anode) wächst der Betrag und die Geschwindigkeit der Passivierung mit der angelegten EMK. Wiederholte anodische Polarisation erleichtert den Übergang in den passiven Zustand. Auch in 16%iger Schwefelsäure wird Eisen als Anode passiv, bei Ggw. von Salzsäure aber nicht; auch heftige Rührung der Schwefelsäure erschwert die Passivierung.

Eisen, das in 1,4-Salpetersäure passiviert ist, wird in 1,2-Salpetersäure allmählich aktiv, aber erst nach 12—18 Stdn.; spritzt man die S. an das Eisen, so wird es rasch aktiv. In 16%iger Schwefelsäure geht die Aktivierung rascher vor sich, doch ist auch hier ihr allmählicher Eintritt meßbar. Eisen, das in Sauerstoff oder Luft erhitzt wird, ist passiv, während in Wasserstoff erhitztes Fe aktiv bleibt. Dies legt den schon von FARADAY ausgesprochenen Gedanken nahe, daß die Passivität durch die B. einer Oxydschicht verursacht wird. Es ergab sich, daß Fe_2O_3 , sowohl wie Fe_3O_4 in konz. Salpetersäure löslicher sind als in verd., während man aus dem Passivierungsvermögen das entgegengesetzte hätte schließen sollen. Andererseits wurde Fe absichtlich durch starkes Erhitzen mit einer Schicht von magnetischem Eisenoxyd überzogen und zeigte dann gegen verschieden konz. Salpetersäuren ganz dieselbe EMK., wie passives Eisen. Durch Erhitzen passiviertes Eisen wird im allgemeinen langsamer aktiviert als Eisen, das auf feuchtem Wege passiviert ist.

Die Abhandlung enthält noch eine große Zahl von Beobachtungen über Passivierung und Aktivierung durch Stromschwankungen u. Wechselstrom, deren Einzelheiten im Referat nicht wiedergegeben werden können. Aus allem ergibt sich, daß Aktivierung und Passivierung einander reziproke Phänomene sind. Wahrscheinlich tritt Passivierung nur an Stellen ein, an denen das Eisen Anode eines elektrischen Stromes, event. eines Lokalstromes, ist. Von allen Theorien scheint die Oxydtheorie die beste zu sein, obwohl man über die Natur der schützenden Schicht keine Angaben machen kann. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 899—916. 31/8. [14/3.*])

SACKUR.

S. Curie, *Über das Atomgewicht des Radiums*. Die Verfasserin hat mit 0,4 g sehr reinem $RaCl_2$, die Bestst. des At.-Gew. wiederholt und im Mittel von 3 Bestst. den Wert 226,18 gefunden. Die Methode war dieselbe wie 1902 und bestand in einer Best. des im $RaCl_2$ enthaltenen Cl als $AgCl$; $Ag = 107,8$, $Cl = 35,4$. Der im Jahre 1902 (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 161; C. 1902. II. 558) mit 0,09 g $RaCl_2$ ermittelte Wert betrug 225. Die Verfasserin glaubt, das At.-Gew. des Ra zu 226,2 mit einer Fehlergrenze von weniger als einer halben Einheit annehmen zu dürfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 422—25. [19/8.*]) DÜSTERBEHN.

J. C. Mc Lennan, *Die Radioaktivität des Bleies und anderer Metalle*. Es wird die natürliche Leitfähigkeit von Luftproben bestimmt, die in Gefäßen aus verschiedenen Metallen eingeschlossen werden. Für in Bleigefäßen eingeschlossene Luft werden je nach der Bleisorte sehr verschiedene Werte erhalten, die von einer durchschnittlichen Erzeugung von nur 23 Ionen auf 1 ccm pro Sekunde (für ein

mehr als 30 Jahre altes Blei) bis zu 160 Ionen schwanken. In Aluminium- u. in Zinkbehältern ist der entsprechende Wert 15 Ionen.

Der Unterschied zwischen der in Aluminiumzylindern erzeugten und der in schwächst aktivem Blei beobachteten natürlichen Ionisierung wird völlig dadurch erklärt, daß die in den beiden Metallen erzeugte Sekundärstrahlung etwas verschieden ist. Das geht aus einigen Verss. über die Ionisierung von Luft mit Hilfe von γ -Strahlen hervor. Daraus folgt auch in Übereinstimmung mit den Unterss. von ELSTER u. GEITEL, daß die gewöhnliche hohe Aktivität des Bleies nicht durch eine dem Blei selbst eigentümliche Aktivität, sondern durch die Ggw. einer aktiven Verunreinigung verursacht wird. (Physikal. Ztschr. 8. 556. 1/9. [27/6.] Toronto. Univ.)
BRILL.

Guinchant, *Mercurijodid: Calorimetrie und Kryoskopie*. In Fortsetzung der Unterss. des Vfs. über die Anwendbarkeit der kryoskopischen Gesetze bei hohen Temperaturen (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1269; C. 1904. II. 12) wird das *Quecksilberjodid* als Lösungsmittel studiert. Die spezifische Wärme von rotem HgJ_2 wird (zwischen 0 u. 100°) zu 0,0406, die des gelben HgJ_2 zu 0,0446 bestimmt, die spezifische Wärme des geschmolzenen HgJ_2 zu 0,0554. Danach ergibt sich für die Umwandlungswärme von 1 kg gelben HgJ_2 in rotes bei 130° 1,53 Cal. Die latente Schmelzwärme bei 250° ist 9,79 Cal.

Daraus berechnet sich nach VAN'T HOFF die kryoskopische Konstante für HgJ_2 zu 550. Es werden die folgenden Stoffe in geschmolzenem Quecksilberjodid gelöst und die Gefrierpunktserniedrigung gemessen: *Bleijodid*, *Silberjodid*, *Kaliumjodid*, *Mercuriojodid*. In allen diesen Fällen ergaben sich aus der gefundenen Gefrierpunktserniedrigung für die kryoskopische Konstante K Werte, die mit dem oben berechneten gut übereinstimmen. Dagegen zeigen *Quecksilberoxyd*, *Quecksilberchlorid* und *-chlorür* als gel. Substanzen leicht erklärliche Anomalien: K wird zu groß.

Während die VAN'T HOFFSchen u. RAOULTSchen Gesetze gut zutreffen, stimmt die FORCRANDSche Regel, wonach $K/TM' = 0,00198$ sein sollte (worin M' das Mol.-Gew., T die absolute Temperatur), durchaus nicht mit den Tatsachen überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 68—70. [17.*])
BRILL.

A. Leduc u. Labrouste, *Elektrolyse sehr verdünnter Lösungen von Silbernitrat und Silberoxyd; Silber als Alkalimetall*. Elektrolysiert man eine klare, frisch bereitete Lsg. von *Silberoxyd* zwischen Platinelektroden mit 10—20 Volt, so bildet sich unter H_2 -Entw. eine braune Wolke, die offenbar einem Suboxyd des Ag, vielleicht Ag_2O , zuzuschreiben ist; an der Anode entwickelt sich Sauerstoff. Verwendet man statt der Platin- eine Silberanode, so entwickelt sich an der Anode fast gar kein Sauerstoff, aber es schlägt sich dort ein schwarzer Staub nieder, der sich erst langsam unter Gasentw. löst. Dieses Anodenprod. scheint ein Peroxyd zu sein, vielleicht Ag_2O_2 .

Elektrolysiert man ziemlich konz. Lsgg. eines Gemenges von *Silbernitrat* und *Silberoxyd*, so bildet sich immer der kathodische Nebel, aber ohne Entw. von H_2 . Vff. vermuten, daß der nascierende H_2 unter diesen Bedingungen das Silbernitrat unter B. von Ag und $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ reduziert.

Werden aber sehr verd. Lsgg. von *Silberoxyd* u. *Silbernitrat* mit etwa 20 Volt elektrolysiert, so bildet sich der Kathodennebel nicht, es scheidet sich fast kein Silber ab, und es erfolgt nur Entw. von Wasserstoff. Vff. schließen aus diesen Verss., daß das Silber, wenn es durch Elektrolyse mit genügenden Spannungen niedergeschlagen wird, sich wie ein Alkalimetall verhält, indem es mit W. reagiert, ein Oxyd bildet, das sich ganz oder teilweise zu AgOH löst. Dagegen reagiert

Silberamalgam nicht (wie die Alkaliamalgame) mit W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 55—58. [1/7.*]) BRILL.

F. D. Chattaway, *Kupferspiegel*. Es ist dem Vf. gelungen, bei der Oxydation von aromatischen Hydrazinen durch Lagg. von Cuprichlorid bei Benutzung von ganz reinen Glasgefäßen das reduzierte Cu in Form von Spiegeln zu erhalten. Diese Spiegel sind glänzend rot, haften fest u. reflektieren vorzüglich. Sie haben ähnliche Eigenschaften wie die bekannten Silberspiegel u. können daher vielfache Verwendung finden. (Chem. News 96. 85. 23/8. Vortrag vor d. British Association. Leicester.) SACKUR.

B. Szilárd, *Über die Radioaktivität des Uranylmolybdats*. Nach LANCIEN (S. 784) zeigt das von ihm dargestellte Uranylmolybdat eine stärkere Radioaktivität als das Uranylнитrat. Vf. legt dar, daß es wohl möglich sei, durch gewisse chemische Operationen einer Uranverb. vorübergehend den größten Teil ihrer Aktivität zu entziehen und diesen in einem kleinen Rückstand zu konzentrieren, daß diese Modifikation aber keine beständige sei, denn nach einer gewissen Zeit habe dieser Rückstand seine Aktivität wieder verloren und das Uransalz seine ursprüngliche Aktivität nach und nach wiedergewonnen. Die Aktivität der Uransalze stehe stets in direkter Beziehung zu ihrem Urangehalt; im radioaktiven Gleichgewichtszustande besitzen also die Uransalze eine charakteristische Radioaktivität, welche geringer als diejenige des Urans selbst ist. Bei einer Nachprüfung der Resultate von LANCIEN konnte Vf. in Übereinstimmung mit der obigen Erfahrungstatsache feststellen, daß das Uranylmolybdat in bezug auf seine Radioaktivität keineswegs eine Sonderstellung einnimmt, und daß seine Aktivität geringer ist als diejenige des Uranylнитrats. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 480—81. [2/9.*].) DÜSTERBEHN.

B. Mdivani, *Versuche über die Reduktion des Vanadinpentoxyds*. Zum Zweck der Atomgewichtsbest. nach ROSCOE hat Vf. einige Verss. zur Reduktion des V_2O_5 mittels CO und HCN angestellt und gefunden, daß der H mit Vorteil durch CO ersetzt werden kann. Die Reduktion zum Trioxyd, V_2O_3 , erfolgt bei Rotglut. HCN scheint das V_2O_5 zu *Vanadindioxyd*, V_2O_4 , zu reduzieren, wenigstens stimmten die Analysen des resultierenden schwarzen Körpers auf diese Formel. — Bei der Darst. des *Vanadinpentoxyds* durch Glühen von Ammoniummetavanadat im Pt-Tiegel machte Vf. die Beobachtung, daß das geschmolzene V_2O_5 durch den Tiegel hindurchging. Ein neuer Tiegel mußte mehrere Wochen erhitzt werden, ehe er durchlässig wurde. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 305—7. 15/8. Genf. Lab. von DUPARC.) DÜSTERBEHN.

Em. Vigouroux, *Über das Platinsilicid SiPt und ein Doppelsilicid des Platins und Kupfers*. Das von LEBEAU und NOVITZKY (S. 1056) dargestellte Platinsilicid, SiPt, ist vom Vf. bereits am 11. Juli d. J. in den Sitzungsberichten der Soc. des Sciences phys. de Bordeaux beschrieben worden. Zur Darst. dieses Silicids erhitzte Vf. ein Gemisch von 10,5 g Si und 24 g Pt, bezw. von 10 g Si und 15,5 g der vorübergehenden Legierung $\frac{1}{2}$ Stunde im SCHLÖSINGSchen Ofen im Magnesiatiegel in einem H-Strom, behandelte die Schmelzen mit verd. Kalilauge und entfernte zum Schluß einen Überzug von SiO_2 durch verd. HF. Durch schm. Al wird das Silicid zers., durch schm. Cu wird ihm das Si entzogen. Beim Erhitzen des Silicids mit $SiCu_4$ entsteht eine hellgraue, sehr brüchige, durch 50%ig. HNO_3 schwer angreifbare Schmelze, durch Zusammenschmelzen von 30 g $SiCu_4$ mit 10 g Pt eine grauweiße, ziemlich harte Legierung, welche beim Behandeln mit 5%ig. h. HNO_3 ,

ein Gemisch von 2 Körpern zurückläßt, von denen der schwerere aus dem Doppelsilicid, SiCu_3Pt , besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 376—78. [5/8.*])
DÜSTERBEHN.

Em. Vigouroux, *Über die Nickel-Zinn-Legierungen*. (Forts. von S. 1057.) Untersucht wurden Legierungen mit einem Gehalt von 57,65—66,76% Sn. In ihren physikalischen Eigenschaften sind diese Legierungen einander sehr ähnlich; sie sind brüchig, glänzend und nicht magnetisch. Bei der Einw. von HCl geben sie einen Rückstand, welcher der Formel NiSn , entspricht, während sie bei der Behandlung mit HNO_3 den Körper NiSn liefern. — Von allen bis jetzt studierten Nickel-Zinn-Legierungen sind nur diejenigen mit einem Zinngehalt bis zu 40,22% magnetisch. Die Brüchigkeit der Legierungen wächst anfangs mit ihrem Zinngehalt, um bei einem solchen von 66,76% wieder abzunehmen. Bei einem Zinngehalt von mehr als 85% sind die Legierungen bis zu einem gewissen Grade hämmerbar. Klang besitzen nur die Legierungen mit 66,76—85% Sn. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 429—31. [19/8.*])
DÜSTERBEHN.

F. Ducelliez, *Untersuchung über die Kobalt-Zinn-Legierungen*. (Forts. von S. 784.) Untersucht wurden 6 Legierungen mit 8,76, 16,28, 29,25, 39,88, 51,96 und 57,25% Sn, welche bei der Behandlung mit HNO_3 und wenn nötig auch mit KOH Körper mit einem Zinngehalt von 57—60% lieferten. Diese Grenzwerte wurden übrigens nur selten erreicht, die Mehrzahl der Rückstände näherte sich in der Zus. der Formel Co_3Sn_2 , welche 42,35% Co und 57,65% Sn verlangt. Die Brüchigkeit dieser Legierungen nimmt mit ihrem Zinngehalt zu, ebenso wächst mit letzterem die Ausbeute an Co_3Sn_2 . Die Legierung mit 40% Sn zeigt keine besonderen Eigenschaften, daher ist die Existenz einer der von VIGOUROUX isolierten Verb. Ni_3Sn analogen Kobalt-Zinnverb. nicht wahrscheinlich. — Die Verb. Co_3Sn bildet ein glänzendes Pulver ohne charakteristische Krystallform, D. 8,86, ber. 7,79, gleicht in ihren chemischen Eigenschaften ziemlich der Verb. CoSn , doch scheint letztere durch HCl leichter angegriffen zu werden und gegen HNO_3 widerstandsfähiger zu sein als erstere. Alle Schmelzen, welche die Verb. Co_3Sn liefern, sind magnetisch; letztere Eigenschaft verschwindet bei einem Sn-Gehalt zwischen 57—59%, so daß die Verb. Co_3Sn die Grenze des Magnetismus bedeutet. Die Kobalt-Zinn-Legierungen gleichen in dieser Beziehung also nicht den Nickel-Zinn-Legierungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 431—33. [19/8.*])
DÜSTERBEHN.

N. Puschin, *Das Potential und die Natur metallischer Legierungen. II*. (Forts. von C. 1907, I. 1724.) Legierungen des Sn mit Bi bieten das interessante Beispiel eines mechanischen Gemenges zweier festen Komponenten:

	Kette: Sn $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 SnBi_x .							
Atom-% Bi:	10	25	40	60	80	90	95	100
π_x in Millivolt:	—11	—1	0	—8	0	4	16	440

Die Potentialwerte der Kette zeigen nämlich, daß den Legierungen des Sn mit Bi, bis fast zum reinen Bi, das Potential des reinen Sn zukommt. Dies stimmt vollkommen mit dem Verlauf der Erstarrungskurve dieser Legierungen, die von KAPP (Dissertation, Königsberg 1901) ermittelt wurde. Analog verhalten sich auch die Legierungen des Zn mit Cd, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

	Kette: Zn $\frac{1}{2}$ -n. ZnSO_4 ZnCd_x .							
Atom-% Cd:	20	40	60	80	90	93	95	100
π_x in Millivolt:	—1	—8	—7	—9	2	18	244	271

Der einzige Unterschied besteht nur darin, daß von seiten des Cd Mischkrystalle bis zu einem Gehalt von 7 Atom-% Zn auftreten.

Gruppe des Messings: a) Legierungen des Zn mit Cu. Für die Potentiale dieser Legierungen findet Vf. folgende Werte:

		Kette: Zn $\frac{1}{2}$ -n. ZnSO ₄ ZnCu _x .									
Atom-% Cu	.	5	10	13	15	17	20	23	32	35	36
π_x in Millivolt		-3	-3	-3	26	33	38	28	39	545	722
Atom-% Cu	.	40	50	53	55	57	65	68	80	90	100
π_x in Millivolt		800	800	835	921	918	918	960	960	960	1010

Aus denselben folgt, daß die betreffende Potentialkurve aus fünf besonderen Teilen besteht, die folgenden festen Phasen: Zn, Zn₆Cu, Zn₂Cu, ZnCu und ZnCu₂ entsprechen. Weiter weist der Verlauf dieser Potentialkurve darauf hin, daß von den genannten vier Metallverb. folgende miteinander feste Lsgg. bilden müssen: Cu mit ZnCu₂, ZnCu₂ mit ZnCu, ZnCu mit Zn₂Cu und Zn₂Cu mit Zn₆Cu. Diese Schlußfolgerungen stimmen sowohl mit den Ergebnissen mkr. Unterss. von BEHRENS (Das mikroskopische Gefüge der Metalle, Leipzig 1894) und CHARPY (Contribution à l'étude des alliages, Paris 1901), nach denen die genannten Metalle folgende vier Verb.: Zn₄Cu, Zn₂Cu, ZnCu und ZnCu₂ bilden sollen, wie auch mit dem Verlauf der Erstarrungskurve der betreffenden Legierungen, die von ROBERTS-AUSTEN (Engineering, 1897, 221) und SHEPHERD (Journ. of Physical. Chem. 8. 421) bestimmt wurde. Auch werden sie durch das Studium der mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Legierungen bekräftigt. In Anbetracht dessen meint Vf., daß SHEPHERD'S Behauptung, Cu soll mit Zn überhaupt keine Atomverb., sondern sechs Typen verschiedener fester Lsgg. bilden — nicht haltbar ist. Kupfer tritt im Messing als ein monovalentes Metall der ersten Gruppe des periodischen Systems auf und bildet dementsprechende Atomverb. mit Zn. — b) Legierungen des Zn mit Ag zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit den vorgehenden Zn,Cu-Legierungen sowohl hinsichtlich ihrer mannigfaltigen Farbänderungen, wie auch ihrer Struktur- und Härteverhältnisse. Den Legierungen mit einem Gehalt von 0—30 Atom-% Ag kommt die Farbe des reinen Zn zu, sie weisen deutlich krystallinische Struktur auf, einen grobkörnigen Bruch u. sind sehr spröde. Legierungen mit 39 Atom-% Ag zeigen einen weißen, glänzenden Muschelbruch — diejenigen mit 50 Atom-% Ag schöne Rosafärbung, schließlich diejenigen mit 63 Atom-% Ag sind hellgelb, zähe und sogar schiedbar. Das erste Härtemaximum entspricht einem Gehalt von 33, das zweite von 50 Atom-% Ag. Auch in ihrem Verhalten den Atmosphären und der Feuchtigkeit gegenüber ähneln die Zn,Ag-Legierungen dem Messing, übertreffen aber dasselbe an Widerstandsfähigkeit. Sie eignen sich für die mannigfaltigsten technischen Zwecke und werden hoffentlich bald eine entsprechende Verwendung finden.

Die Messungen der EMKK. dieser Legierungen ergaben folgende Werte:

		Kette: Zn $\frac{1}{2}$ -n. ZnSO ₄ ZnAg _x .									
Atom-% Ag	.	5	10	13,7	14,8	16,5	18,6	21,9	26	31,1	
π_x in Millivolt		-8	-7	0	49	126	125	592	635	620	
Atom-% Ag	.	35	40	48	53,6	63	68,7	77,1	90	100	
π_x in Millivolt		930	990	1017	1025	1035	1085	1070	1070	1070	

Die Potentialkurve entspricht dem V. Typus und besteht aus fünf horizontalen Teilen, welche auf das Auftreten der Verb.: Zn₆Ag, Zn₄Ag, Zn₂Ag u. ZnAg₂ hinweisen. Auf die Existenz einer Verb. ZnAg läßt sich aus Potentialmessungen nicht

schließen, da im Konzentrationsgebiet zwischen ZnAg und ZnAg_2 feste Lsgg. auftreten. PETRENKO (Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 351; C. 1906. I. 1227) glaubte, aus der Erstarrungskurve der Zn, Ag -Legierungen auf die Existenz folgender Atomverb. schließen zu können: Zn_2Ag_3 , Zn_3Ag_3 , ZnAg u. Zn_2Ag_3 . Vf. ist aber der Meinung, daß die experimentelle Begründung dieser Verbindungstypen ungenügend sei, u. daß PETRENKO die von ihm beobachteten Umwandlungspunkte für richtige Distektika angenommen hat. — c) Legierungen des Zn mit Au. Auch diese Legierungen ähneln in vielen Beziehungen den beiden vorgehenden. Ihre Farbe weist zahlreiche Übergänge von derjenigen des reinen Zn bis zu jener des Au. Die Legierung ZnAu ist blaßrot, diejenigen von der Zus. Zn_2Au — ZnAu sind hellgrau mit einem Stich ins Violette. Das Härtemaximum liegt bei Zn_2Au . — Es wurden folgende EMKK. beobachtet:

		Kette: $\text{Zn} \mid \frac{1}{1}\text{-n. ZnSO}_4 \mid \text{ZnAu}_x$:								
Atom-% Au . . .		8	11,5	13	15	23	26	30	35	36
π_x in Millivolt . .		2	8	12	24	28	84	74	110	126
Atom-% Au . . .		42	44	45	47	48	55	69	80	100
π_x in Millivolt . .		123	496	497	520	1060	1100	1100	1125	1300

Die Potentialkurve besteht wenigstens aus vier Horizontalteilen (entspricht teilweise dem Typus VII.) u. weist auf das Zustandekommen der Atomverb.: Zn_2Au , Zn_2Au und ZnAu hin, von denen Zn_2Au mit Zn und wahrscheinlich auch ZnAu mit Zn_2Au Mischkrystalle bilden. Die Existenz der Mischkrystalle von ZnAu mit Au ist fraglich. — VOGEL (Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 333; C. 1906. I. 1148) leitete aus der Erstarrungskurve dieser Legierungen folgende Atomverb.: Zn_2Au , Zn_2Au und ZnAu ab. Vf. meint hierzu, daß die richtige Zus. der Verb. Zn_2Au und Zn_2Au wäre Zn_2Au und Zn_2Au . — d) Legierungen des Cd mit Cu gehören ebenfalls zu dem Typus des Messings. Auch an ihnen werden die vielfachen charakteristischen Farbe-, Härte- und Strukturänderungen beobachtet. So wird die Härte des Cd durch Cu-Zusätze bis zu 33 Atom-% Cu bedeutend erhöht. Schon aber die Legierungen mit 40—50 Atom-% Cu sind derart spröde, daß sie in den Händen zerbröckeln. Dagegen die Legierungen mit 68 Atom-% Cu, ebenso wie diejenigen mit 75—80 Atom-% Cu sind schon wieder sehr hart. Die EMKK. dieser Legierungen wurden an zwei Ketten gemessen, nämlich:

		Kette: a) $\text{Cd} \mid \frac{1}{1}\text{-n. CdSO}_4 \mid \text{CdCu}_x$ und b) $\text{Cd} \mid \frac{1}{1}\text{-n. H}_2\text{SO}_4 \mid \text{CdCu}_x$:								
Atom-% Cu . . .		10	20	25	29	32	35	36	37	40
a) π_x in Millivolt		—1	2	3	8	6	162	156	214	380
b) π_x in Millivolt		—4	1	16	31	40	215	250	280	246
Atom-% Cu . . .		52	55	60	68	70	80	90	95	100
a) π_x in Millivolt		415	360	390	345	380	420	450	500	660
b) π_x in Millivolt		244	239	242	—	249	238	303	435	735

Die beiden Potentialkurven (modifizierter Typus III.) weisen auf das Zustandekommen einer einzigen Atomverb. Cd_2Cu hin, die mit Cd feste Lsgg. beschränkter Konzentration, von seiten des Cd_2Cu , bildet. Auch mit Cu bildet es feste Lsgg., aber nur von seiten dieses letzteren. Die Existenz der Verb. Cd_2Cu wurde übrigens schon von MAEY (Ztschr. f. physik. Ch. 50. 203; C. 1905. I. 216) und БАЛКОВ (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 31. 677) auf anderem Wege nachgewiesen. — e) Ähnlichkeit der Typen von Atomverb. zwischen den Metallen der ersten und zweiten Gruppe des periodischen Systems der Elemente. Auf Grund der Messungen der EMKK. von Legierungen hatte Vf. die Existenz folgender Verbindungstypen festgestellt:

Zn ₆ Cu	?	Zn ₃ Cu	ZnCu	ZnCu ₂
Zn ₆ Ag	Zn ₄ Ag	Zn ₂ Ag	?	ZnAg ₃
Zn ₆ Au	?	Zn ₂ Au	ZnAu	—
—	—	Cd ₂ Cu	—	—

Auf Grund in der Literatur vorhandener Daten läßt sich die Mannigfaltigkeit aller bekannten Atomverb. der Metalle der ersten und zweiten Gruppe in folgender Tabelle zusammenfassen:

—	—	Mg ₂ Cu	MgCu	MgCu ₂
—	—	—	MgAg	—
Zn ₆ Cu	Zn ₄ Cu	Zn ₃ Cu	ZnCu	ZnCu ₂
Zn ₆ Ag	Zn ₄ Ag	Zn ₂ Ag	ZnAg	ZnAg ₃
Zn ₆ Au	?	Zn ₂ Au	ZnAu	—
Cd ₆ Na	—	Cd ₂ Na	—	—
—	—	Cd ₂ Cu	—	CdCu ₂
—	—	—	—	CdAg ₃
—	—	—	CdAu	—
—	Hg ₄ Na	Hg ₂ Na	HgNa	—
Hg ₆ K	—	Hg ₂ K	—	—
Hg ₆ Rb	—	—	—	—
Hg ₆ Cs	Hg ₄ Cs	Hg ₂ Cs	—	—

Aus derselben folgt, daß die leichten Metalle der zweiten Gruppe sich hauptsächlich mit schweren Metallen der ersten und andererseits die leichten Metalle der ersten hauptsächlich mit schweren Metallen der zweiten Gruppe verbinden. Die gewöhnlichen Typen dieser Verb. sind: R₆''X', R₂''X' und R''X', obwohl vom Standpunkte der Valenzlehre nur der Typus R''X₂' berechtigt wäre.

Gruppe der Bronzen: a) Legierungen des Sn mit Cu gehören, nebst den Fe, C-Legierungen, zu denjenigen, die am eingehendsten untersucht wurden. Auch ihre EMKK. wurden bereits von LAURIE und HERSCHKOWITSCH bestimmt. Trotzdem wiederholte Vf. diese Messungen u. hatte folgende Potentialwerte gefunden:

	Kette: Sn ¹ / ₁ -n. H ₂ SO ₄ SnCu _x :								
Atom-% Cu . .	10	20	30	40	50	60	65	68	70
π _x in Millivolt .	-4	+3	-2	-4	+4	+4	-3	+46	40
Atom-% Cu . .	73	74	77	78	80	85	90	95	100
π _x in Millivolt .	39	42	480	475	485	492	475	490	495

Der Verlauf dieser Potentialwerte (Typus V.) spricht nicht nur für die Existenz der Verb. SnCu₃, die bereits auf 10 anderen unabhängigen Wegen festgestellt wurde, sondern auch für diejenige der Verb. SnCu₂. Die von HEYCOCK, NEVILLE (Proc. Royal Soc. London 71. 409; C. 1903. I. 1251) aufgestellten Verbindungstypen SnCu₄ und SnCu ließen sich elektrometrisch nicht nachweisen. — b) Legierungen des Sn mit Ag. Bei denselben wiederholen sich die den Bronzen eigentümlichen physikalischen Eigenschaften, ebenso wie deren Verbindungstypen. Im allgemeinen sind sie außerordentlich hart, manche aber auch spröde. Ihre EMKK. betragen:

	Kette: Sn ¹ / ₁ -n. H ₂ SO ₄ SnAg _x :							
Atom-% Ag	20	40	60	73	77	78	79	
π _x in Millivolt	+3	-2	-4	+3	485	508	472	
Atom-% Ag	82,5	83	85	90	94	95	100	
π _x in Millivolt	490	490	570	565	610	595	662	

Der Verlauf ihrer Potentialkurve spricht für die Existenz der Verb. SnAg_3 und SnAg_6 (SnAg_6 ?), von denen die erstere bereits von MAEY u. PETRENKO nachgewiesen wurde. — c) Ternäre Legierungen des Sn, Cu und Ag sind auffallend leicht schmelzbar. Ihre EMK. in den Zusammenstellungen: $\text{Sn} | \frac{1}{10}\text{-n. H}_2\text{SO}_4 | \text{SnCu}_x\text{Sn}_y$ bleibt gleich Null, solange auf ein Atom Sn weniger als 3 Atome Cu + Ag kommen. Ist aber einmal dieses Verhältnis erreicht, so steigt die EMK. plötzlich auf ca. 480 Millivolt. Dies beweist, daß das Cu in SnCu_3 allmählich durch Ag ersetzt werden kann, ohne den elektromotorischen Charakter dieser Verb. zu verändern. — d) Legierungen des Sn mit Au ähneln in ihrem Äußeren den Cu- und Ag-Bronzen. Ihre Härte ist sehr groß, das krystallinische Gefüge ausgeprägt ausgedrückt. Trotzdem sind die Typen ihrer Atomverb. ganz verschieden von denjenigen der Bronzen. Vf. beobachtete folgende EMKK.:

		Kette: $\text{Sn} \frac{1}{10}\text{-n. H}_2\text{SO}_4 \text{SnAu}_x$:						
Atom-% Au	12	17	22	27	31	35	37
π_x in Millivolt	5	12	22	36	48	117	121
Atom-% Au	40	48	52	60	80	100	—
π_x in Millivolt	116	121	640	620	655	580	—

Aus dem Verlauf der Potentialkurve folgt, daß Sn mit Au zwei Atomverb.: Sn_2Au und SnAu bildet. VOGEL (Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 60; C. 1905. II. 746) hatte aus dem Charakter der Erstarrungskurve auf die Existenz der Verb.: SnAu , Sn_2Au u. Sn_4Au geschlossen. Elektrometrisch konnte das Auftreten dieser letzteren nicht festgestellt werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 353—99. 20/9. 1906. Petersburg. Lab. d. Polytechn. Sep. v. Vf.)

V. ZAWIDZKI.

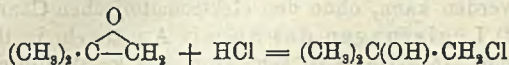
Organische Chemie.

K. Krassuski, Über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Isobutylenoxyd. MAREWNIKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 8. 23) stellte die Regel auf, daß bei der Anlagerung von HCl an α -Oxyde die OH-Gruppe bei dem am wenigsten hydrogenisierten Kohlenstoffatom gebildet wird. Diese Regel wurde von KABLUKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 19. 579) auf Grund theoretischer Betrachtungen und vom Vf. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 562; C. 1902. II. 1095) als Folge experimenteller Unterss. bestätigt. Später hat MICHAEL (Journ. f. prakt. Ch. 64. 105; C. 1901. II. 679) gezeigt, daß bei der Einw. von HCl auf Isobutylenoxyd zu $\frac{2}{3}$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$, zu $\frac{1}{3}$ $(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2\text{OH}$ entsteht. HENRY (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 493; C. 1906. I. 1149) jedoch kommt in bezug auf das Hauptprod. der Rk. zum entgegengesetzten Schluß, indem er annimmt, daß sich aus Isobutylenoxyd sowohl mit gasförmigem, als auch wss. HCl das Chlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2(\text{OH})$, bildet, welches sich von dem schon bekannten Chlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, durch physikalische und chemische Eigenschaften unterscheidet. Diese Forschungsergebnisse bewegen den Vf. zur sorgfältigen, möglichst quantitativen Wiederholung seiner Verss.

Isobutylenchlorhydrin wurde nach einem abgeänderten Verf. durch Einw. von ClOH im Entstehungszustand auf Isobutylen (aus Isobutylenjodid) dargestellt; Ausbeute 64% der Theorie. Durch Dest. über gepulvertem KOH erhielt man aus dem Chlorhydrin Isobutylenoxyd in einer Ausbeute von 67%. Diese Verb. gab mit wss. HCl das bekannte Chlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, welches Beimengungen von Kondensationsprodd. des Isobutyraldehyds und eine Verbindung vom Kp. 132 bis 136° enthält und infolge dieser Verunreinigungen von HENRY wohl für ein

neues, der bekannten Verb. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ isomeres Chlorhydrin gehalten wurde. — Die Struktur des Chlorhydrins bestimmte der Vf. in der Weise, daß er dem Einwirkungsprod. von HCl auf Isobutylenoxyd durch Dest. über P_2O_5 W. entzieht und hierbei das ungesättigte Chlorid $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ erhält. Dieses letztere kann sich offenbar aber nur aus einem Chlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$, bilden.

Weitere Verss. zeigten, daß $\frac{2}{3}$ des Reaktionsprod., in Bestätigung der Arbeiten von MICHAEL, sich nach der Gleichung:



bilden. Ob das weitere $\frac{1}{3}$ aus $(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2(\text{OH})$ (nach MICHAEL) besteht, läßt sich aber nicht erweisen. Es hat vielmehr den Anschein, als ob noch andere Verbb. bei der Einw. von HCl auf Isobutylenoxyd entstehen. So konnte z. B. der Vf. einen in W., A., Ä. unl. Körper vom F. 142—144° isolieren. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 520—27. 12/8. [23/1.] Warschau. Univ.-Lab.) LUTZ.

Louis Henry, *Über das symmetrische Dimethyläthylenoxyd*, $\text{CH}_3\cdot\overline{\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}}\cdot\text{CH}_3$. Würde bei der Einw. von CH_3MgBr dieses sich an das s. Dimethyläthylenoxyd einfach anlagern, so müßte als Endprod. der Rk. ein sekundärer Alkohol, das Methylisopropylcarbinol entstehen, während bei einer vorherigen Umlagerung des Oxyds in Methyläthylketon nur ein tertiärer Alkohol, das Dimethyläthylcarbinol entstehen kann. In der Tat bildet sich bei der Einw. von CH_3MgBr auf das Butylenoxyd ausschließlich *Dimethyläthylcarbinol*, woraus gefolgert werden muß, daß sich das Butylenoxyd unter dem Einfluß der Organomagnesiumverb. zunächst in Methyläthylketon umlagert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 406—8. [19/8.*]) DÜSTERB.

Louis Henry, *Über das Propylenoxyd*, $\text{CH}_3\cdot\overline{\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2}$. (Vergl. S. 889 und vorst. Ref.) Läßt man Propylenoxyd in äth. Lsg. auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ einwirken, so bildet sich zunächst unter lebhafter Rk. ein Additionsprod. Sobald man jedoch den Ä. verdampft, tritt heftiges Schäumen ein. Weniger lebhaft und mit besserer Ausbeute verläuft die Rk., wenn die Verbb. bei gewöhnlicher Temperatur 10 Tage lang miteinander in Berührung geblieben sind. Bei der üblichen Aufarbeitung der Reaktionsmasse erhält man in einer Ausbeute von 60% das *Methyl-n-propylcarbinol*, $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$. Demnach hat sich die Äthylgruppe an die CH_2 -Gruppe des Propylenoxyds angelagert, ohne daß zuvor eine Umlagerung stattgefunden hat. Das Propylenoxyd verhält sich also den Organomagnesiumverb. gegenüber wie das Äthylenoxyd selbst; in beiden Fällen dürfte die Beständigkeit des Mol. auf die Ggw. von freien CH_2 -Gruppen in demselben zurückzuführen sein. Bei der Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ auf das Epichlorhydrin entsteht bekanntlich das Äthyltrimethylenchlorhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Die C_2H_5 -Gruppe lagert sich also infolge der Ggw. einer CH_2Cl -Gruppe anstatt der Methylgruppe nicht an die CH_2 -, sondern an die CH -Gruppe an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 453—56. [26/8.*]) DÜSTERBEHN.

Fourneau und Tiffeneau, *Darstellung der unsymmetrischen Halohydrine und Eigenschaften der korrespondierenden Äthylenoxyde*. I. Darst. der a. α -Halohydrine. Erhalten wurden diese Halohydrine durch Einw. der Organomagnesiumverb. auf Chloraceton oder Chloressigester, bezw. deren Homologe. In den meisten Fällen bildeten sich gleichzeitig Nebenprodd. von annähernd demselben Kp.; eine Trennung der beiden Prodd. gelang dadurch, daß man das Reaktionsprod. entweder mit KOH oder Dimethylamin behandelte, wodurch die Chlorhydrine in Äthylenoxyde von beträchtlich niedrigerem Kp. oder in in HCl l. Aminoalkohole verwandelt

wurden. — *Methyläthylglykolchlorhydrin*, $(C_2H_5)(CH_3)COH \cdot CH_2Cl$, aus C_2H_5MgBr u. Chloraceton (TIFFENEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 774; C. 1902. I. 1092); Kp. 152—153°, D²⁰. 1,068. Als Nebenprod. bildet sich der *Alkohol* $(C_2H_5)(CH_3)CH \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Kp. 149—150° (korr.), D²⁰. 0,8518; *Butyrat*, Kp. 195—198°, D²⁰. 0,883; *Isovalerat*, Kp. 208—209°, D²⁰. 0,837; *Benzoat*, Kp.₁₇. 147°, D¹⁶. 0,987; *Keton* $C_7H_{14}O$, Kp. 136—138°, D²⁰. 0,8248, verbindet sich nicht mit Disulfid, bildet ein Semicarbazon vom F. 137°. Die Konstitution dieses Alkohols wird durch seine Synthese aus C_2H_5MgBr u. Methyläthylacetaldehyd bestätigt. Das mit diesem Alkohol isomere *Methyläthylpropylcarbinol* besitzt den Kp. 139—141°, der ebenfalls isomere *sekundäre Diäthylpropylalkohol*, $(C_2H_5)_2CH \cdot CHO \cdot CH_3$, Kp. 148—152°, D²⁰. 0,8531, bildet bei der Oxydation das *Diäthylaceton*, Kp. 136—138°, D²⁰. 0,823, welches sich mit Disulfid verbindet, und dessen Semicarbazon bei 98° schmilzt. Da bei der Einw. von C_2H_5MgBr auf das *a. Methyläthyläthylenoxyd*, Kp. 81—82°, D²⁰. 0,843, der gleiche Alkohol $(C_2H_5)(CH_3)CH \cdot CHO \cdot C_2H_5$ vom Kp. 149—151° entsteht, so dürfte seine B. auf die Ggw. dieses Oxyds unter den Prodd. der eingangs erwähnten Rk. zurückzuführen sein.

a. Dimethylglykolchlorhydrin, $(CH_3)_2COH \cdot CH_2Cl$, aus CH_3MgJ oder CH_3MgBr und Chloraceton, Kp. 127—128°, D²⁰. 1,037; als Nebenprod. entsteht der bereits bekannte Alkohol $(CH_3)_2CH \cdot CHO \cdot CH_3$. — *a. Dimethyläthylenoxyd*, $(CH_3)_2C \cdot O \cdot CH_2$, aus dem Chlorhydrin u. KOH, Kp. 51—52°, D²⁰. 0,865. — *a. Diäthylglykolchlorhydrin*, $(C_2H_5)_2COH \cdot CH_2Cl$, aus C_2H_5MgBr u. Chloressigester oder 1-Chlor-2-butanon, Kp. 158 bis 164°, D²⁰. 1,057, gemischt mit dem Alkohol $C_8H_{18}O = (C_2H_5)_2CH \cdot CHO \cdot C_2H_5$ (?), Kp. 162—164°, D²⁰. 0,835. — *a. Diäthyläthylenoxyd*, Kp. 105—106°, D²⁰. 0,837. — *Trimethylglykolchlorhydrin*, $(CH_3)_3COH \cdot CHCl \cdot CH_3$, aus CH_3MgBr u. 3-Chlor-2-butanon, Kp. 141°, D²⁰. 1,053. — *Trimethyläthylenoxyd*, Kp. 75—76°, D²⁰. 0,845. — *Methyläthylmethylglykolchlorhydrin*, $(C_2H_5)(CH_3)COH \cdot CHCl \cdot CH_3$, aus C_2H_5MgBr und 3-Chlor-2-butanon, Kp. 160—165°, D²⁰. 1,034. — *Methyläthylmethyläthylenoxyd*, Kp. 106—108°, D²⁰. 0,831. — *Diäthylmethylglykolchlorhydrin*, $(C_2H_5)_2COH \cdot CHCl \cdot CH_3$, aus C_2H_5MgBr u. 2-Chlorpropionsäureester, Kp. 170—174°, D²⁰. 1,021. — *Methyläthyläthylenoxyd*, Kp. 128—130°, D²⁰. 0,820.

II. Einw. der Organomagnesiumverbb. auf die *a.* substituierten Äthylenoxyde. Mit den disubstituierten *a.* Äthylenoxyden verläuft die Rk. in folgendem Sinne: $R_2C \cdot O \cdot CH_2 + BrMgR' \rightarrow R_2CH \cdot CHO \cdot R'$, mit den monosubstituierten Äthylenoxyden (ausgeführt mit Epichlorhydrin und Styroloxyd) nach folgendem Schema: $R \cdot CH \cdot O \cdot CH_2 + BrMgR' \rightarrow R \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot R'$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 437—39. [19/8.*])

DÜSTERBEHN.

F. M. Jaeger, *Über Stoffe, die drei flüssige Phasen bilden*. Beim Schmelzen von *Cholesterinestern*, z. B. von *zimtsaurem Cholesterin*, treten glänzende Farbänderungen auf. Diese beruhen auf der B. von mehreren stark doppelbrechenden fl. Phasen; die bei höherer Temperatur beständige Phase ist jedoch nur einfach brechend. Bei manchen Estern existieren 3 verschiedene fl. Phasen, die alle mit der festen Phase ein Gleichgewicht bilden können. Die 2 doppelbrechenden Phasen bestehen aus einer Anhäufung von flüssigen Krystallen, doch hat die dritte amorphe Phase häufig eine größere Viscosität. Die Umwandlungen dieser Phasen ineinander sind analog der Umwandlung polymorpher fester Stoffe, das Gleichgewicht zwischen ihnen ist ein neuartiges, die einzelnen Phasen werden „prostabil“ genannt. Die festen Ester haben die Eigenschaft, daß sie beträchtlich über den F. erhitzt werden können, ohne daß sie schmelzen. Solche Verzögerungen kommen bei dieser Körperklasse häufig vor, sie können durch die Aufnahme der Dampfdruckkurven

illustriert werden. (Chem. News 96. 100. 30/8. Vortrag vor der British Association, Leicester.) SACKUR.

Thomas Percy Hilditch und Samuel Smiles, *Der Einfluß von Mercurijodid auf die Bildung von Sulfoniumjodiden*. Bei der Darst. von Verbb. des Ammonium- oder Sulfoniumtypus, welche verschiedene Radikale enthalten, tritt leicht eine Ersetzung eines größeren Radikals durch das des einwirkenden Halogenalkyls ein. Läßt man aber die Addition von Halogenalkyl an ein Sulfid in Ggw. von Mercurijodid (vgl. SMILES, Journ. Chem. Soc. London 77. 160; C. 1900. I. 504) vor sich gehen, so wird diese so beschleunigt, daß bei rechtzeitiger Unterbrechung der Rk. der Austausch von Radikalen vermieden wird. So entsteht aus Äthyl-disulfid und Äthyljodid Triäthylsulfoniumjodid, in Ggw. von Mercurijodid aber Diäthylthioäthylsulfoniumjodid; letztere Rk. führt ebenfalls zu Triäthylsulfoniumjodid, falls das Reaktionsprod. nicht genügend schnell isoliert wird.

Experimentelles. Zu einer Lsg. von äquimolekularen Mengen Äthyl-disulfid und HgJ_2 in Aceton gibt man das Dreifache der berechneten Menge C_2H_5J und läßt die Mischung 14 Std. bei gewöhnlicher Temperatur stehen; nach dem Filtrieren fällt Ä. Diäthylthioäthylsulfoniumdimercurijodid, $C_6H_{15}J_2S_2Hg_2 = (C_2H_5)_3S_2J \cdot 2HgJ_2$, stumpfe Nadeln aus Aceton, F. 104° . Aus demselben Reaktionsgemisch fällt Ä. nach drei Tagen Triäthylsulfoniumdimercurijodid, $C_6H_{15}J_2SHg_2 = (C_2H_5)_3SJ \cdot 2HgJ_2$, gelbliche Blättchen, F. $115-116^\circ$. Arbeitet man ohne Lösungsmittel, so entstehen $(C_2H_5)_3SJ \cdot HgJ_2$ und $(C_2H_5)_3SJ \cdot 2HgJ_2$. Ein Gemisch von Äthyl-disulfid und überschüssigem C_2H_5J liefert nach 3 Jahren eine genügende Menge von Triäthylsulfoniumjodid, $C_6H_{15}JS = (C_2H_5)_3SJ$, farblose Krystalle, F. $145-146^\circ$ (Zers.). — Dibenzylmethylsulfoniummercurijodid, aus Dibenzylsulfid, HgJ_2 und CH_3J im Überschuß in Aceton, $C_{16}H_{17}J_2SHg = (C_7H_7)_2(CH_3)SJ \cdot HgJ_2$, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 155° , wl. in k. Aceton. CAHOURS (Ann. Chim. et Phys. [5] 10. 26) erhielt aus Dibenzylsulfid und CH_3J bei 100° Trimethylsulfoniumjodid und Benzyljodid neben geringen Mengen Benzyl-dimethylsulfoniumjodid. — Dibenzyläthylsulfoniumjodidmercurijodid, $C_{16}H_{19}J_2SHg$, sechsseitige Tafeln aus Aceton, F. 115° , wl. in k. Aceton. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1394—99. Aug. London. Univ. College. Organ.-Chem. Lab.)

FRANZ.

B. Menshutkin, *Über Krystallacide*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 89—96. — C. 1906. II. 1481.)

V. ZAWIDZKI.

R. Kremann, *Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Ameisensäure und Wasser, sowie Essigsäure und Wasser*. (Nach Verss. von E. Bennesch, F. Kerschbaum und A. Flooh.) Die Existenz von Hydraten der Ameisensäure hat ein gewisses Interesse, zumal da diese als Hydrat von CO aufgefaßt werden kann. Es wurde deshalb das Schmelzdiagramm in bekannter Weise aufgenommen mit Thermo-element aus Fe-Konstanten und Spiegelgalvanometer (Eichung durch F. von Hg); als Kältebad diente sd. CO_2 . Hydrate treten nicht auf. Eutektischer Punkt bei $-53,5^\circ$ und 64% HCO_2H . E. von Gemischen mit 97,40% $HCO_2H +5,3^\circ$; 93,58% $-0,4^\circ$; 90,03% $-6,2^\circ$; 85,96% $-11,7^\circ$; 81,54% $-18,8^\circ$; 70,11% $-41,5^\circ$; 57,72% $-43,7^\circ$; 44,82% $-28,4^\circ$; 34,61% $-20,6^\circ$; 23,54% $-12,8^\circ$; 11,63% $-6,4^\circ$; 5,60% $-3,6^\circ$.

Auch Essigsäure bildet keine Hydrate. Eutektischer Punkt bei $-27,5^\circ$ und 57,5% CH_3CO_2H . E. von Gemischen mit 97,09% CH_3CO_2H $13,1^\circ$; 90,82% $7,6^\circ$; 85,41% $1,0^\circ$; 80,61% $-4,1^\circ$; 71,70% $-12,7^\circ$; 59,22% $-26,1^\circ$; 50,82% $-22,3^\circ$; 38,15% $-14,1^\circ$; 29,03% $-9,6^\circ$; 20,91% $-5,5^\circ$; 11,24% $-2,4^\circ$; 5,44% $-0,7^\circ$.

Die aus den Schmelzwärmen von HCO_2H und CH_3CO_2H berechneten Erstarrungspunktdepressionen entsprechen den gefundenen nur, wenn man W. als

bi-, bezw. trimolekular auffaßt. (Monatshefte f. Chemie 28. 893—900. 14/8. [25/4.]*)
Graz. Chem. Inst. d. Univ.)
GROSCHUFF.

Gerhard Preuner, *Die Entladung des Anions der Essigsäure*. BOSE hatte gezeigt, daß in den Zersetzungsspannungskurven der *Essigsäure* außer dem Punkt für die W.-Zers. noch ein Knickpunkt bei 2,05 Volt vorhanden sei, den er der Entladung des Acetatanions zuschreibt. Diese Deutung ist zweifelhaft geworden, seit LUTHER u. BRISLEE (Ztschr. f. physik. Ch. 45. 232; C. 1903. II. 977) darauf hinwiesen, daß solche Richtungsänderungen in den Zersetzungsspannungskurven auch bloß auf Veränderungen der Anode während der Elektrolyse beruhen könnten. Diese Frage ließ sich im vorliegenden Fall entscheiden, indem die Zersetzungsspannungskurve durch chemische Analyse verfolgt wurde.

In einem kleinen sinnreichen App. wurde Essigsäure mit Zusatz von Kaliumacetat elektrolysiert und die entwickelten geringen Gasmengen in einer kleinen Bürette aufgefangen und deren Gehalt an CO_2 u. an C_2H_6 gasanalytisch bestimmt. Als Kathode wurde platinirtes, als Anode blankes Platin benutzt. Es zeigt sich, daß bei Spannungen bis etwa 2,5 Volt hauptsächlich Knallgas auftritt (daneben nur sehr geringe Mengen von CO_2 und C_2H_6 , die wohl auf Oxydation neutraler Essigsäuremoleküle an der O_2 -Elektrode zurückzuführen sind); dann aber bei 2,5 Volt entwickeln sich plötzlich beträchtliche Mengen von CO_2 u. von C_2H_6 , die bei höheren Spannungen weiter steigen. Werden die Prozente $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ als Ordinaten gegen die zugehörigen Spannungen als Abszissen aufgetragen, so erhält man eine genau der üblichen Zersetzungsspannungskurve entsprechende Kurve, die bei ca. 2,49 Volt einen scharfen Knickpunkt zeigt. Bei dieser Spannung beginnt also plötzlich die Entladung der Acetationen. Der von BOSE gefundene Knickpunkt bei 2,05 Volt konnte nicht reproduziert werden; ob dieser Punkt um 0,4 Volt zu niedrig angegeben war, oder ob 2 Knickpunkte existieren, bleibt vorerst unentschieden.

Bei platinierter Anode werden in dem gleichen Spannungsbereich bis 2,6 Volt nur geringe Mengen CO_2 und C_2H_6 gefunden; der Grund dafür ist wahrscheinlich der, daß an solcher Anode wohl statt der einfachen Zers. der Acetationen in C_2H_6 und CO_2 die Rk. dieser Ionen mit W. und daher sekundäre O_2 -Entw. überwiegt. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 670—81. 16/7. 1907. [Sommer 1906.] Berlin. Phys.-chem. Univ.-Inst.)
BRILL.

G. Preuner und E. B. Ludlam, *Die Zersetzungsspannung der Essigsäure und Propionsäure*. Zur Entscheidung der Frage, ob außer bei 2,5 Volt auch bei 2,1 Volt, wie nach BOSE zu erwarten wäre, ein Knickpunkt in der Zersetzungsspannungskurve auftritt (vgl. vorst. Ref.), wurden die Verss. mit einem etwas modifizierten App. genauer wiederholt. Nach der gleichen Methode wie vorher (durch Gasanalyse der Zers.-Prod.), wurde die Zersetzungsspannung der *Essigsäure* in einer essigsäuren Kaliumacetatlg. ($\frac{1}{2}$ -n. an Essigsäure und an Kaliumacetat) zu 2,54 Volt bestimmt. In analoger Weise wurde die Zersetzungsspannung der *Propionsäure* in einer Lsg. $\frac{1}{2}$ -n. an Propionsäure und an propionsäurem Kalium zu 2,58 Volt bestimmt.

Diese Ergebnisse werden durch Aufnahme der Zersetzungsspannungskurven nach dem üblichen Verf. bestätigt. Die obigen Knickpunkte werden ganz scharf erhalten, wenn der Logarithmus der Stromstärke gegen die Spannung aufgetragen wird. Das spricht für eine logarithmische Beziehung zwischen Stromstärke und Potential. Die BOSESchen Knickpunkte von 2,05, resp. 2,07 Volt konnten die Vff. weder bei Essigsäure, noch bei der Propionsäure beobachten u. dieselben scheinen daher irrig zu sein.

Bei platinirten Anoden tritt an großen Anoden wesentlich nur Entw. von

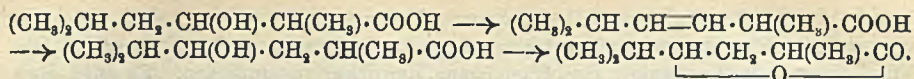
Sauerstoff ein; an kleinen Anoden und bei hoher Stromdichte dagegen tritt auch starke CO_2 - u. C_2H_6 -B. ein, möglicherweise weil unter diesen Verhältnissen Platin-oxyde entstehen u. die Oxydation der Essigsäure beschleunigen. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 682—90. 16/7. 1907. [Winter 1906/7.] Kiel.) BRILL.

S. Fokin, *Über die Rolle der Wasserstoffmetalle bei den Reduktionsreaktionen.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 419; C. 1906. II. 758.) Die Reduktion der *Erucasäure* geht leicht in alkoh. Lsg., jedoch nicht in acetonhaltiger, von statten. — *Mesaconsäure* und *Itaconsäure* werden elektrolytisch l. in inaktive *Methylbernsteinsäure* übergeführt. — Die fl. Fettsäuren des Crotonöles geben bei der Reduktion *Stearinsäure*. Nach dem Bromieren der ersteren in CCl_4 konnte *Tetrabromstearinsäure* isoliert werden; mit alkal. KMnO_4 erhielt man *Tetraoxy-stearinsäure*, aber auch augenscheinlich *Dioxy-stearinsäure* (?). In den festen Fettsäuren des Crotonöles konnte *Myristinsäure* aufgefunden werden. Hieraus folgt, daß das Crotonöl deshalb nicht die Elaidinrk. zeigt, weil es noch ungesättigtere SS. als diejenigen der Oleinreihe enthält. — Kobaltwasserstoff im Überschuß reduziert bei 270° und gewöhnlichem Druck *Ölsäure* bis zu einem Gehalt von 26—28% Stearinsäure. In zugeschmolzener Röhre wird *Ölsäure* bei derselben Temperatur bis zu 60% Stearinsäure reduziert. — Palladiumschwarz liefert beim Einleiten von Wasserstoff in die äth. Lsg. von Oleinsäure schon nach $\frac{1}{2}$ Stde. Stearinsäure. — Platinschwarz gibt unter denselben Bedingungen nach $\frac{1}{2}$ Stde. 24% Stearinsäure, nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. — 84,5% und nach 5 Stdn. 90,0%. — Nickel, aus dem Oxydul erhalten, zeigt beim Durchleiten von H_2 bei 45 — 184° ebenfalls reduzierende Eigenschaften; bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reduktion nicht von statten. — Aus Oxydul reduziertes Kobalt reduziert bei 98 — 250° im Wasserstoffstrom *Ölsäure* (in Valeriansäure oder Buttersäure gel.) ebenfalls in stärkerem oder geringerem Maße zu Stearinsäure. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 607—9. 12/8. [10/2.] Charkow.) LUTZ.

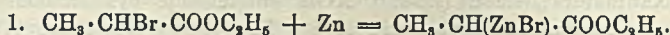
W. Raichstein, *Die Synthese und Eigenschaften der α -Methyl- β -isobutyläthylennmilchsäure.* Zahlreichen Verss. gemäß wurden die besten Ausbeuten unter folgenden Bedingungen erhalten: Zu dem sorgfältig gereinigten und bei 120° getrockneten Zink gießt man ein Gemisch von 25 g frisch dest. Isovaleraldehyd und 53,3 g α -Brompropionester unter gelinder Kühlung. Nach längerem Stehen bei Zimmer-temperatur wird das Gemisch schließlich 23 Stdn. auf 60° erhitzt u. alsdann nach Hinzufügung von Ä. mit W. zers. Der gewaschene u. getrocknete Rohester (Ausbeute 99,91%) hat den Kp. 220 — 229° unter Zers.; $\text{Kp}_{25,5}$ $119,5$ — $120,5^\circ$. — Der α -Methyl- β -isobutyläthylennmilchsäureäthylester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, wurde durch Erhitzen mit 6%iger Kalilauge verseift. Die über das Calciumsalz gereinigte α -Methyl- β -isobutyläthylennmilchsäure, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$, ist ein nicht kristallisierender Sirup von angenehmem Geruch; ll. in Ä. und A. — $\text{NaC}_8\text{H}_{15}\text{O}_3$, weiße Häutchen; F. 100° . — $\text{AgC}_8\text{H}_{15}\text{O}_3$, aus der S. und Silbercarbonat darstellbar; weiße Flocken. — $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; Wärczchen, ll. in A. — $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2$; ll. in W. und A.

Destilliert man die Oxyssäure mit 20%ig. H_2SO_4 , so erhält man das γ -Lacton, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}$, als leichtbewegliche Fl. vom Kp. 223 — 225° . Seine

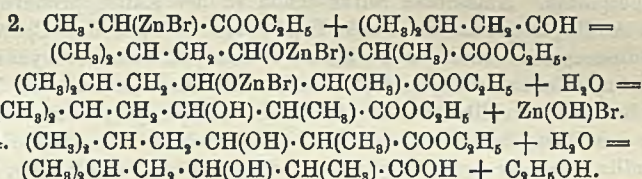
B. wäre derart zu erklären, daß die β -Oxyssäure durch Abspaltung von H_2O und erneuter Anlagerung desselben in eine γ -Oxyssäure übergeht, welche das Lacton liefert:



Neben dem Lacton entsteht die α -Methyl- β -isobutylacrylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$, welche aus der Oxysäure durch Wasserabspaltung entsteht. Gelbliches Öl von unangenehmem Geruch. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3$, aus dem nichtkrystallisierenden Ba-Salz und AgNO_3 darstellbar; wl. in W., l. in A. — Bei der trockenen Dest. der Oxysäure erhielt der Vf.: H_2O , CO_2 , eine ungesättigte S., einen Aldehyd und einen ungesättigten KW-stoff. — Schließlich führt der Vf. einen interessanten Vergleich der von ihm dargestellten S. mit ähnlichen im Laboratorium von Prof. REFORMATSKI erhaltenen SS. aus. Die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden, da sie sich im Referat nicht wiedergeben lassen. — Die vom Vf. ausgeführte Synthese verläuft nach folgenden Reaktionsgleichungen. Zunächst reagiert das Zink mit dem bromsubstituierten Ester:



Alsdann entstehen in weiterer Folge:



Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 587—607. 12/8. [13/1.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

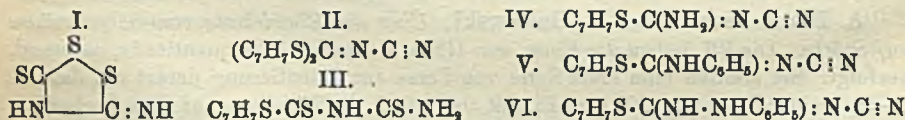
A. Doroschewski und A. Rakowski, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke*. Die Vff. haben die Einw. von HNO_3 Kartoffelstärke quantitativ, messend, verfolgt. Sie stellten eine erste Serie von Verss. zur Orientierung derart an, daß sie 3—5 g reiner Stärke in 100 ccm Fl. mit 0,619-n. S. in Kölbchen auf dem kochenden Wasserbade erhitzen. Die zweite Serie wurde unter geeigneteren Bedingungen ausgeführt: die Verss. wurden in zugeschmolzenen Röhrchen im Thermostaten bei 98° ausgeführt. Die Konzentration der Stärke betrug 5 g in 100 ccm Fl.; die HNO_3 war 0,2, 0,4 u. 0,6-normal. Der Gang der Inversion wurde im LANDOLTSchen App. polarimetrisch untersucht. Die Unters. zeigte, daß die für eine monomolekulare Rk. ausgerechnete Geschwindigkeitskonstante regelmäßig bis zu einer bestimmten Grenze wächst, was charakteristisch für Rkk. mit Zwischenstadien ist. Von dem Moment, wo die chemischen Reagenzien das Verschwinden meßbarer Mengen von Dextrinen anzeigen, wird $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ konstant. Daß der zweite Teil der Rk. monomolekular ist, wird noch dadurch gezeigt, daß K unabhängig von der Konzentration der Stärke ist, u. daß die Formel $n = \lg \left(\frac{dc_1}{dt_1} \right) - \lg \left(\frac{dc_2}{dt_2} \right)$ die Größe 1 ergibt $\frac{\lg c_1 - \lg c_2}{\lg c_1 - \lg c_2}$

(vgl. OSTWALD, Allgemeine Chemie. 2. Aufl. 2. 223).

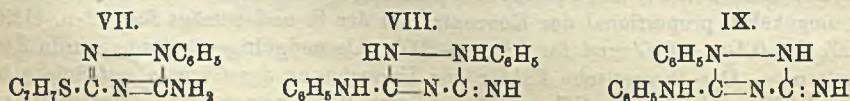
Der erste Teil der Rk. scheint komplizierter zu verlaufen. — Die Inversionszeit ist umgekehrt proportional der Konzentration der S. und beträgt für 0,2-n. HNO_3 1200', für 0,4-n. — 600' und für 0,6-n. — 300'. Als endgültige Drehung wurde 2,91° erhalten. — Der theoretische Faktor zur Umrechnung der Glucose auf Stärke beträgt 0,900, während die Vff. aus ihren Verss. 0,907 berechnen. — Am glattesten geht die Rk. bei 0,2—0,4-n. HNO_3 von statten; für analytische Zwecke kann man

jedoch zur Abkürzung der Reaktionsdauer ohne wesentliche Fehler auch 0,6-n. S. verwenden. Nimmt man noch stärkere S., so beobachtet man Oxydationsrkk. Die Vff. haben auch begonnen, den Chemismus der Rkk. zu studieren. Es wird eine Reihe von Prodd. erhalten, von denen einige charakteristische Osazone liefern. Im ganzen konnten bisher vier Osazone isoliert und zwei näher studiert werden. Das eine ist das Glucosazon, das zweite ein Monoosazon, welches sich jedoch vom ersten durch seine Löslichkeit, den F. 214° und den Habitus unterscheidet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 427—39. 10/7. Moskau. Chem. Zentrallab. des Finanzministeriums.) LUTZ.

E. Fromm u. D. von Göncz, *Derivate der Persulfocycansäure und der Cyanaminodithiokohlensäure; Synthese neuer Triazole*. Die Vff. haben den Zusammenhang zwischen Persulfocycansäure u. Trithioallophansäure (vgl. FROMM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1937; C. 95. II. 765) noch deutlicher gemacht. Das aus Persulfocycansäure (Xanthanwasserstoff) (I.) mit KOH entstehende cyanaminodithiokohlensäure Kalium wird durch Benzylchlorid in den Benzylester (II.) übergeführt, dieser durch Ammoniumsulfhydrat in Benzylmercaptan und Trithioallophansäurebenzylester (III.) gespalten. Ammoniak wirkt schon in der Kälte, primäre aromatische Amine, wie Anilin, meist in sd. alkoh. Lsg. verseifend auf den Cyanaminodithiokohlensäuredibenzylester unter B. von Amino- ψ -benzylthioharnstoffcyanid (IV.), resp. Phenyl- ψ -benzylthioharnstoffcyanid (V.) etc., sekundäres Amin, wie Methylanilin, wirkt auch bei 120° unvollkommen. Die Einw. von Phenylhydrazin dürfte — da die Imingruppe des Phenylhydrazins weniger basisch sein dürfte als die Amingruppe, da Methylanilin weniger gut reagiert als die primären Acylamine, die Rk. mit Phenylhydrazin aber sehr glatt in der Kälte vor sich geht — unter primärer B. des Körpers VI. vor sich gehen. Die Vff. erhielten jedoch nicht diesen selbst, sondern



1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-aminotriazol (VII.), in welchem allerdings die Stellung der Substituenten noch nicht endgültig bewiesen ist (vgl. FROMM, SCHNEIDER, LIEBIGS Ann. 348. 197; C. 1906. II. 793). — Bei Steigerung der Temperatur bei der Einw. von Aminen auf Cyanaminodithiokohlensäuredibenzylester auf 110° wird das zweite Thiobenzyl als Benzylmercaptan abgespalten, doch konnten die Vff. aus Phenyl- ψ -thiobenzylharnstoffcyanid weder mit NH_3 , noch mit Anilin analysenreine Prodd. erhalten; glatter wirkt Phenylhydrazin; man erhält dabei S-freie Triazole (Guanazole), u. zwar mit mehr als 2 Mol. Phenylhydrazin bei 120° hauptsächlich 1-Phenyl-3-anilino-5-aminotriazol (VIII.) u. wenig 1-Phenyl-3-amino-5-anilino-triazol (IX.), bei 180° beide Körper im umgekehrten Verhältnis. Erhitzt man den bei 120° entstehenden Körper in Form seines HCl-Salzes mit Phenylhydrazin auf 180°, so geht er in den Körper IX. über; welcher von den beiden der stabile ist, und welcher der labile, ist noch nicht entschieden, die Vff. nehmen einstweilen willkürlich an, daß die bei 120° entstehende Verb. Formel VIII., die bei 180° entstehende Formel IX. hat.



Experimenteller Teil. *Cyanaminodithiokohlensäuredibenzylester*, $C_{16}H_{14}N_2S_2$

(II.); aus 1 Mol. cyanaminodithiokohlensäurem Kalium und 2 Mol. Benzylchlorid in alkoh. Lsg.; Krystalle (aus verd. A.), F. 82°. — *Trithioallophansäurebenzylester*, $C_9H_{10}N_2S_3$ (III.); hellgelbe Nadeln, F. 144°; oxydiert sich an der Luft zu einem roten Produkt. — *Amino- ψ -benzylthioharnstoffcyanid*, $C_9H_9N_3S$ (IV.); weiße Nadeln (aus A.), F. 158°, wl. in W., spaltet sich beim Kochen mit konz. HCl in NH_4Cl u. *Thioallophansäurebenzylester*, $C_9H_{10}O_2N_2S = C_7H_7S \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Blättchen (aus h. W.), F. 181°, ll. in A. — Aus Cyanaminodithiokohlensäuredibenzylester entsteht mit Anilin auf dem Wasserbad *Phenyl- ψ -benzylthioharnstoffcyanid*, $C_{15}H_{13}N_3S$ (V.); weiße Nadeln (aus A.), F. 190° — mit p-Toluidin in alkoh. Lsg. *p-Tolyl- ψ -benzylthioharnstoffcyanid*, $C_{16}H_{16}N_3S$; glänzende Schuppen (aus A.), F. 182° — mit o-Toluidin bei 120° *o-Tolyl- ψ -benzylthioharnstoffcyanid*, $C_{16}H_{16}N_3S$; Krystalle (aus A.), F. 165° — mit Benzidin in alkoh. Lsg. *Benzidin- ψ -benzylthioharnstoffcyanid*, $C_{21}H_{18}N_4S = C_7H_7S \cdot C(NHC_6H_4 \cdot C_6H_4NH_2) : N \cdot C : N$; schwach gelbe Krystalle (aus h. A.), zers. sich bei 190° — mit Phenylhydrazin (3,5 g auf 10 g) *1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-aminotriazol*, $C_{11}H_{14}N_4S$ (VII.); weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 137°; gibt mit Essigsäureanhydrid die *Monoacetylverbindung*, $C_{17}H_{16}ON_4S$; weißes Pulver (aus Toluol), F. 81°, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die *Diacetylverb.*, $C_{19}H_{18}O_2N_4S$; farblose Nadeln (aus Toluol), F. 228—229°. — *1-Phenyl-3-anilino-5-aminotriazol* (?), $C_{14}H_{13}N_5$ (VIII.); weiße Nadeln (aus h. W.), F. 148°. — $C_{14}H_{13}N_5 \cdot HCl$; weiße Blättchen, F. 275°, ll. in A. und h. W. — *Acetylverb.*, $C_{18}H_{15}ON_5$; weißes Pulver (aus h. W.), F. 189°. — *1-Phenyl-3-amino-5-anilino-5-aminotriazol* (?), $C_{14}H_{13}N_5$ (IX.); Blättchen (aus verd. A.), F. 166°. — *Acetylverb.*, $C_{18}H_{15}ON_5$; weiße Nadeln (aus Toluol), F. 166°. (LIEBIGS Ann. 355. 196—215. 8/8. [3/6.] Freiburg i/Br. Chem. Univ.-Lab. Abt. d. philos. Fakultät.)

BLOCH.

B. Flürscheim, *Über die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen. (III. Mitteilung.)* Vf. wendet sich zunächst gegen eine Kritik, die HOLLEMAN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 74. 157; C. 1906. II. 27 und 1229) an seiner Benzolsubstitutionstheorie (Journ. f. prakt. Ch. [2] 71. 497; C. 1905. II. 545) geübt hat. Sodann versucht Vf., eine entgegengesetzte Theorie von OBERMILLER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 1; C. 1907. I. 950) zu widerlegen. Er wendet sich besonders gegen die Annahme OBERMILLERS, daß sich zwei Atome bei ihrer gegenseitigen Bindung im allgemeinen mit verschiedenen Affinitätsmengen beteiligen sollen und führt aus, daß sich von dieser Annahme eine Voraussicht der Substitution folgerichtig nicht ableiten lasse, weil aus ihr eine gleiche Absättigung der o-, m- u. p-Wasserstoffe folge. Auch den Versuch, die Orientierung in einzelnen Fällen durch sterische Hinderung zu erklären, widerlegt Vf. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 165—79. 7/8. [Juni.] Fleet, Hampshire.)

POSNER.

B. Flürscheim, *Über die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen. (IV. Mitteilung.)* (Vgl. vorsteh. Ref.) Nach kurzer Erwähnung der verschiedenen Anschauungen über die Wirkungsweise der chemischen Affinität schließt sich Vf. der Affinitätstheorie von CLAUS an, widerlegt jedoch den ersten der drei auf dieser Theorie aufgebauten Sätze von WERNER, nach welchem von den Affinitätskräften zweier verbundener Atome nur diejenigen Komponenten zur Absättigung gelangen, welche in die Verbindungsachse der beiden Schwerpunkte fallen. Trotzdem läßt sich zeigen, daß die Annahme, bei jeder chemischen Bindung bleibe freie Affinität übrig, berechtigt ist, daß deren Menge jedoch einfach das Ergebnis eines Gleichgewichtes zwischen freier und gebundener Affinität ist. Vf. stellt folgende Sätze auf: I. Bei der chemischen Bindung bleibt stets an allen Atomen freie Affinität übrig, die mit der gebundenen im Gleichgewicht steht. Diese restliche Affinität ist es, welche jede Reaktionsfähigkeit bedingt, soweit dieselbe nicht auf elektrolytischer

Dissoziation beruht. — II. Die chemische Affinität eines Atoms wirkt gleichmäßig von seiner ganzen Oberfläche aus. Substituenten müssen sich räumlich so um das Atom ordnen, daß dessen, sowie ihre eigene Affinität am besten ausgenutzt wird, d. h. im Sinne von Satz I, daß das Verhältnis der freien Affinität zur gebundenen im Molekül ein Minimum wird. — III. Die Affinitätsmenge des Wasserstoffatoms ist nahezu gleich $\frac{1}{4}$ derjenigen des Kohlenstoffatoms. — IV. Addition erfolgt, ceteris paribus, an derjenigen Stelle des Moleküls, welche die größte freie Affinität aufweist. Das Gleiche gilt für die Substitution, da derselben stets Molekularaddition vorangeht.

Aus diesen Sätzen leitet der Vf. die verschiedenartige Reaktionsfähigkeit organischer Verbb. und insbesondere seine Benzolsubstitutionstheorie ab: Beim nicht substituierten Kohlenstoffatom würde die Affinität gleichmäßig auf der ganzen (kugelförmig gedachten) Oberfläche zur Verfügung stehen. Treten Substituenten an das Atom, so wird ein Teil seiner Affinität nach den Bindungsstellen abgelenkt u. gebunden, der Rest der Affinität bleibt frei, und gebundene u. freie Energie stehen in einem solchen Verhältnis, daß die Bindungsstärke dem Widerstand das Gleichgewicht hält, welchen die Affinität infolge innerer Abstoßung der Ablenkung entgegensetzt. Der frei bleibende Betrag wird um so größer sein, je größer diese Ablenkung ist (vgl. BAEYERS Spannungstheorie), u. je mehr die Affinität des C-Atoms die ihm zur Verfügung stehende Affinität aller Substituenten überwiegt; der freie Affinitätsbetrag am C-Atom wird umgekehrt um so kleiner sein, je kleiner die Ablenkung nach den Bindestellen ist, oder je mehr die dem C-Atom zur Verfügung stehende Affinität aller Substituenten diejenige des Kohlenstoffatoms überwiegt. Auf Grund dieser Anschauung verfolgt nun Vf. die Reaktionsfähigkeit verschiedener Verbindungsgruppen an einzelnen Beispielen, wie Äthylalkohol, Äthylen, Butadien, Benzol, Jodbenzol, Toluol u. a. m. Bezüglich dieser Ausführungen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 185—204. 13/9. [Juni.] Fleet, Hampshire.)

POSNER.

Alb. Vesterberg, *Versuche über Hydrolyse von Salzen in wasserhaltigem Alkohol*. Alkoholzusatz macht des öfteren schwache SS. titrierbar, wobei es ungewiß ist, ob Komplexbildung oder anderweitige Rückdrängung der Hydrolyse eintritt. Der Vf. untersucht die Hydrolyse von Anilinacetat, Anilinchlorhydrat, Harnstoffchlorhydrat, Harnstoffacetat und Phenolnatrium in verschieden starkem A. Die Versuchstemperatur ist 18°, die Methode die Best. des elektrischen Leitvermögens in ARRHENIUS-schen Gefäßen mit schwach platinieren Elektroden. Das Leitvermögen der Lösungsmittel schwankt zwischen 0,48 und $1,8 \times 10^{-6}$.

Die bekannten Formeln für das Hydrolysegleichgewicht bei Salzen, bei denen eine oder beide Komponenten schwach sind, werden rekapituliert. Die elektrische Methode eignet sich am besten für Salze starker SS. mit schwachen Basen.

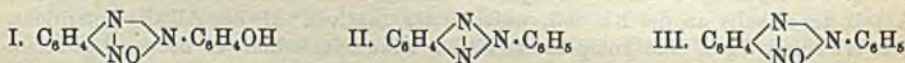
Anilinacetat: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{10}$ u. $\frac{1}{50}$ -n. Lsgg. werden in 80, 50 u. 30 volumprozentigem A. untersucht; das Leitvermögen der durch Hydrolyse entstandenen freien S. wird vernachlässigt. A_{∞} wird nach den entsprechenden Werten von Salicyl- u. Cyaneessigsäure geschätzt, der mutmaßliche Dissoziationsgrad des nicht hydrolysierten Salzes gleich dem des Na-Acetats in W. gesetzt. Der Theorie entsprechend ist der Hydrolysegrad des Anilinacetats in ein und demselben Lösungsmittel von der Verdünnung fast unabhängig; nur eine geringe Steigerung ist zu bemerken. In Alkohol-lsgg. ist die Hydrolyse ganz erheblich stärker als in W. und steigt regelmäßig mit dem Gehalt an A. Dies Ansteigen der Hydrolysenkonstante führt den Vf. zu der Annahme, daß die *KK.* der schwachen Elektrolyte durch den Alkoholzusatz verringert werden. Der Vf. bestimmt die Werte für Essigsäure, ohne die äußerste Genauigkeit anzustreben, und findet bei 18° in 80%/ig. A. $2,4 \times 10^{-7}$, in 50%/ig. A.

30×10^{-7} , in 30%ig. A. 69×10^{-7} . Das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz gilt in den untersuchten Konzentrationen ($v = 2, 10, 50$) ziemlich gut. Die angenommenen Werte für Λ_{∞} sind in den 3 W.-A.-Mischungen 64, 110 und 168.

Harnstoffacetat ist in 80%ig. A. fast vollständig hydrolysiert. (Nach Berücksichtigung des Leitvermögens der Essigsäure 99,8% in $1/10$ - u. $1/60$ -n. Lsg.). *Anilinhydrochlorid* ist in 80% A. stärker hydrolysiert als in W., Harnstoffchlorhydrat umgekehrt. Daraus folgt, daß die Reihenfolge der Stärke von Basen oder von SS. in W. und in W.-A.-Gemischen eine andere sein kann. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 2. Nr. 37. 1—18. 18/7. [9/1.*] Stockholm. Högsk. Chem. Lab.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Eug. Grandmougin, *Verwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel für organische Substanzen*. Vf. hat schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2494. 3561. 3929; C. 1906. II. 832; 1907. I. 46 und 158) über derartige Verss. berichtet. Verwandt wurde das feste entwässerte Natriumhydrosulfit konz. der B. A. S. F., das ca. 80—85% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ enthält u. gut haltbar ist. Zweckmäßig wird die Reduktion in wss., neutraler oder schwach alkalischer Lsg. vorgenommen. Ist der zu reduzierende Körper unl. in W., so arbeitet man in alkoh. Lsg., indem man unter Zusatz einer wss. Hydrosulfitlsg. kocht. Genügend fein verteilte Körper können auch in Suspension reduziert werden. In saurer Lsg. wurden keine brauchbaren Resultate erhalten.

Reduktion von Azoverbb. Es wurden dargestellt: *Amino- β -naphthol* aus Benzolazo- β -naphthol in A., *p-Aminophenol* aus Oxyazobenzol in alkal. Lsg., *p-Aminosalicylsäure* aus Benzolazosalicylsäure ebenso, *Aminonaphthol* aus Orange II. in W., *1-Amino-2-naphthol-3,6-disulfosäure* aus Ponceau 2R oder 2G oder Bordeaux S in W., *1-Amino-2-naphthol-6,8-disulfosäure* aus Orange G oder Krystallponceau, *1-Naphthol-2-amino-4-sulfosäure* aus Azorubin oder Anilino- α -naphthol- α -sulfosäure, *4-Amino-1-oxynaphthoesäure* aus Benzolazo- α -oxynaphthoesäure, *1,4-Naphthylendiamin* aus Benzolazo- α -naphthylamin u. *1,2-Naphthylendiamin* aus Benzolazo- β -naphthylamin. Bei der Reduktion von acetylierten Azoverbb. kann Verseifung eintreten, so entsteht aus Acetyl-1,2-benzolazo- α -naphthol *2-Amino-1-naphthol*, aus Acetylbenzolazo- β -naphthol *Amino- β -naphthol*. Azobenzol wird glatt zu *Hydrazobenzol* reduziert, ebenso liefert p-Äthoxyazobenzol *p-Äthoxyhydrazobenzol* neben p-Phenetidin. Während p- und m-Nitrobenzolazosalicylsäure (Alizarin gelb R und GG) normal in *Aminosalicylsäure* und Phenylendiamin zerfallen, liefert o-Nitrobenzolazosalicylsäure *Oxyphenylphentriazolcarbonsäure*. o-Nitrobenzolazophenol gibt *p-Oxyphenylazimidobenzoloyd* (I.). Aus o-Nitroazobenzol entstanden nebeneinander Anilin, o-Phenylendiamin, *Phenylazimidobenzol* (II.) und *Phenylazimidobenzoloyd* (III.).



Reduktion von Nitroverb. Nitrobenzol wird schwierig, o- und p-Nitrophenol dagegen glatt reduziert. Im allgemeinen empfiehlt sich bei Nitroverb. die Anwendung des Hydrosulfits nicht.

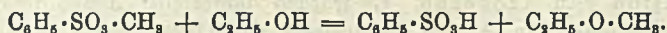
Reduktion der Nitroso- und Ketogruppe. Nitroso- β -naphthol liefert *1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure*. Benzil liefert glatt *Benzoin*, während die Reduktion des MICHLERSchen Ketons nicht gelang.

Reduktion von Chinonen. Chinon, β -Naphthochinon und Phenanthrenchinon werden glatt zu *Hydrochinonen* reduziert. Anthrachinon liefert in alkoh. Suspension glatt *Oxanthranol*. Ebenso oder in alkalischer Lsg. liefert Chinizarin *Chinizarinhydrür* (*Leukochinizarin*, II.), das demnach wahrscheinlich 1,4-Dioxyanthranol ist. Gleiche Teile von Chinizarinhydrür, Anilin und Eg. liefern bei 120

bis 125° (1 Stunde) *Chinizarinmonanilid*, $C_{20}H_{15}O_3N$. Dunkelviolette, metallisch glänzende Nadeln aus Methylalkohol. F. 153°; l. in konz. H_2SO_4 mit grüner, auf Zusatz von Borsäure blauer Farbe, wl. in Alkali und A. mit violetter, zll. in Chlf. mit blauvioletter, in Eg. mit blauer Farbe. — *Chinizarindianilid*, $C_{28}H_{18}O_2N_2$. Darst. wie beim Monanilid, aber durch dreistündiges Erhitzen u. unter Zusatz von wasserfreier Borsäure. Dunkle, kupferglänzende Krystalle aus Eg. F. 218°; l. in konz. H_2SO_4 mit blaugrüner Farbe und rotem Dichroismus; unl. in Alkali, swl. in A., zll. in Chlf. und Eg. mit rein blauer Farbe. Beide Anilide geben durch Sulferen Farbstoffe. Auch Alizarin läßt sich mit Hydrosulfit reduzieren, doch entsteht nicht Desoxyalizarin, sondern wahrscheinlich 1,2-Dioxyanthranol. Feinverteilter Indigo wird zu *Indigweiß* reduziert. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 124—42. 7/8. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechnikums.)

POSNER.

Artur Praetorius, *Über die alkoholische Verseifung der Benzolsulfosäureester*. (Forts. von Monatshefte f. Chemie 27. 465; C. 1906. II. 951.) Um die Rolle des W. bei der reinen AlkaliVerseifung festzustellen u. damit eventuell die Entscheidung zwischen den beiden von WEGSCHEIDER (Monatshefte f. Chemie 41. 52; C. 1902. II. 242) aufgestellten theoretischen Möglichkeiten herbeizuführen, wünschte Vf. den Verseifungsverlauf in Ggw. geringer Mengen W. festzustellen. In Ermanglung indifferenten Lösungsmittel mußte Methylalkohol und A. verwendet werden, welche sich wohl als Medium eignen, aber selbst mit dem Ester reagieren, z. B.:



Versuchstemperatur 50°. Konstante der *Verseifung von Benzolsulfosäuremethyl-ester durch absol. Methylalkohol* $9,84 \cdot 10^{-4}$, durch *absol. Äthylalkohol* $6,22 \cdot 10^{-4}$, von *Benzolsulfosäureäthylester durch Methylalkohol* $4,80 \cdot 10^{-4}$, durch *absol. Äthylalkohol* $2,52 \cdot 10^{-4}$.

In Methylalkohol und A. mit 0 bis ca. 10% W. verseifen die Alkohole u. das W. diese Ester entsprechend dem Massenwirkungsgesetz mit einer ihrer Konzentration proportionalen Wrkg. Zusatz von W. bis ca. 10% bringt daher hier noch keine Änderung des Mediums hervor. Der Methylester zeigt unter sonst gleichen Umständen sowohl mit den Alkoholen, als auch mit W. eine größere Reaktionsfähigkeit als der Äthylester. Die Ester werden beide von Methylalkohol rascher als vom A. verseift. Auch W. zeigt im Methylalkohol beiden Estern gegenüber größere Reaktionsfähigkeit. In einem und demselben A. ist das Verhältnis zwischen der Wrkg. des W. und des A. konstant und vom Ester unabhängig.

Die alkal. Verseifung wurde nur am Äthylester in A. studiert. Sie ist eine Wrkg. des Hydroxyl-, bezw. Äthoxyliens. Infolgedessen nimmt nur der dissoziierte Anteil des Alkalis an der Rk. teil, welcher der „aktiven“ M. des Alkalis entspricht. Das W. spielt dabei eine komplizierte Rolle. Einerseits erhöht es bei sonst gleichen Umständen die Dissoziation des Alkalis, was durch Leitfähigkeitsmessungen bei 50° dargetan wurde. Andererseits bewirkt das W. neben dieser Vermehrung der aktiven M. des Alkalis durch Änderung des Mediums Veränderungen der Geschwindigkeitskonstanten der alkal. Verseifung. Bei sehr kleinen Wasserkonzentrationen liegt die Möglichkeit einer beschleunigenden Wrkg. des W. vor, bei größeren wirkt es aber verzögernd.

Wenn man die Geschwindigkeitskonstante in 2 Faktoren, Reaktionsfähigkeit des Esters u. des Alkalis, zerlegt, läßt sich die Reaktionsfähigkeit jedes der beiden Reaktionsbestandteile in einem Gemisch zweier Medien wenigstens annähernd nach der Mischungsregel berechnen. Infolge der durch W. für die Alkaliwrkg. hervorgerufenen Änderung des Mediums ist es nicht möglich, zu entscheiden, ob das W. die Alkaliwrkg. nach dem Massenwirkungsgesetz beschleunigt oder nicht.

Experimenteller Teil. *Darst. des Benzolsulfosäureäthylesters* aus umkrystallisiertem, bei 135° getrocknetem benzolsulfosauren Na durch 4stdg. Erwärmen mit der äquivalenten Menge Diäthylsulfat auf 150°. Kp. 147°. Ausbeute ebensogut wie beim Methyl ester. — Das zuerst als Lösungsmittel verwendete Acetof erwies sich als ungeeignet, da bei erhöhtem Alkalizusatz (auch bei Tetraäthylammoniumhydroxyd) sich eine wss.-alkal. Schicht abscheidet; auch kondensierte sich bei höheren Alkalikonzentrationen das Aceton sehr merklich. Bei Anwendung von wasserfreiem Aceton und wasserfreiem Tetraäthylammoniumhydroxyd entstanden dabei im wesentlichen die Prodd. der alkal. Kondensation (Isophoron und die sogenannten Xylitöle; cf. KERP, LIEBIGS Ann. 290. 123; C. 96. I. 812; KERP und MÜLLER, LIEBIGS Ann. 299. 193; C. 98. I. 387; BREDT und RÜBEL, LIEBIGS Ann. 299. 160; C. 98. I. 384). — Die Alkohole wurden mit gebranntem Kalk getrocknet u. mit Glasperlendeplegmator destilliert. Der Wassergehalt (in Mol. pro l) wurde in der Regel durch Einwägen u. Messen des Volumens bei 50° bestimmt; als Einheit der Alkoholkonzentration wurde diejenige des absol. A. bei 50° genommen. — Das Alkali wurde durch Lösen von Na in absol. A. jedesmal frisch hergestellt, u. die absol. Äthylatlg., deren Gehalt durch Titration ermittelt, eingewogen und das Volumen der Mischung bei 50° gemessen. Die Konstanten der alkal. Verseifung stimmten innerhalb der einzelnen Versuchsreihen meist gut überein. Zum Teil zeigen sie einen steigenden, zum Teil einen fallenden Gang, woraus sich ergibt, daß der Dissoziationsgrad innerhalb einer Versuchsreihe sich wenig ändert; denn andernfalls müßten alle Konstanten entweder steigen oder fallen. (Monatshefte f. Chemie 28. 767—802. 14/8. [25/4.*] Wien. I. chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

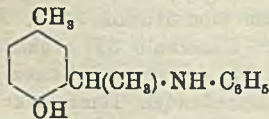
O. Anselmino, *Isomerie bei Schiffischen Basen*. Nach einer früheren Unters. des Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3989; C. 1906. I. 234) tritt das *Anil des p-Homosalicylaldehyds* in zwei Modifikationen, einer gelben u. einer roten, auf, die bei bestimmten Temperaturen oder durch Druck ineinander übergeführt werden können. Wahrscheinlich liegt eine chemische Isomerie vor. Dies wird durch Best. der physikalischen Konstanten, die Darst. von Umwandlungsprod. u. die kristallographischen Beziehungen bewiesen. — $D^{17.1}$ der gelben Modifikation 1,243; $D^{17.1}$ der roten Modifikation 1,262. — Löslichkeit in A. Unterhalb 33° erhält man dieselben Werte, einerlei, ob man von der gelben oder von der roten Substanz ausgeht, ob man Krystalle und Lösungsmittel bei der betreffenden Temperatur zusammenbringt, oder ob man von einer wärmeren übersättigten Lsg. ausgeht. Dasselbe gilt für Temperaturen oberhalb 34°. Bis 33° steigt die Löslichkeitskurve regelmäßig an, zwischen 33 und 34° hört diese Regelmäßigkeit auf, oberhalb 34° erfolgt wieder ein gleichmäßiges Ansteigen, aber in anderem Verhältnis.

Die Lösungswärme für 1 g Substanz in 100 g Bzl. beträgt für Gelb 38,05 kal., für Rot 32,23 kal.; die spezifische Umwandlungswärme des roten Körpers in den gelben beim Auflösen in Bzl. ist 5,82 kal. — Absorptionsspektrum. Eine h. Lsg. der roten oder gelben Substanz löscht violett u. teilweise grün aus von Skalentheil 19,7 ab (D-Linie = 16), eine entsprechende k. Lsg. von 18,8 ab. — Man erhält also aus beiden Körpern eindeutige Lsgg., u. zwar ist unterhalb 33° der gelbe Körper gel. und oberhalb 34° der rote.

Um verschiedene Umwandlungsprod. zu gewinnen, wurden die einzelnen Rkk. bei oder unter 20° oder über 40° ausgeführt. — Acetylierung und Benzoylierung. Acetylchlorid wirkt bei beiden Temperaturen gleichartig; es bildet sich das Hydrochlorid des Anils. Energische Einw. von Acetylchlorid spaltet das Anil unter B. von Acetanilid, des Acetats des Oxyaldehyds und der Triacetylverb. Bei der Kondensation des acetylierten Aldehyds mit Anilin werden der freie Aldehyd und Acetanilid erhalten. Acetanhydrid liefert in der Kälte Acetanilid,

beim Kochen und Fällen des Reaktionsprod. mit W. das *O-Acetat des Anils*. — Entsprechend dem Acetylchlorid gibt das Benzoylchlorid entweder das Hydrochlorid oder Benzanilid u. den benzoilierten Aldehyd. — Methylierung. Während das gelbe Prod. sich nicht methylieren läßt, liefert der rote Körper mit Dimethylsulfat und alkoh. Na-Alkoholat bei 40° den *Methyläther des o-Oxy-m-methylbenzalanilins*, der glatt aus dem methylierten Aldehyd und Anilin entsteht. — Die Einw. von Phenylisocyanat auf den gelben Körper führt zu dem früher beschriebenen Urethan; das aus dem roten Anil gewonnene Urethan ist bisher nicht analysenrein erhalten worden. — Mit Methylmagnesiumjodid setzt sich das gelbe Anil nicht um. Der rote Körper liefert in Bzl.-Lsg. mit einer äth. Lsg. des Jodids das *o-Oxy-m-methyl-α-anilinoäthylbenzol* (s. u.); die Acetylverb. des letzteren läßt sich methylieren u. liefert das gleiche Prod. wie das *o-Methoxy-m-methyl-α-anilinoäthylbenzol* (s. u.) bei der Acetylierung. Ebenso wie das rote Anil reagiert auch sein Methyläther. — Dieselben Verhältnisse finden sich beim Anil des Salicylaldehyds wieder; das nur in der gelben Form bekannte Anil reagiert nicht mit Methylmagnesiumjodid, der Methyläther glatt. — Beide Anile geben bei vorsichtiger Reduktion dieselben Prodd. und liefern identische Salze (HCl, H₂SO₄). Die Pikrate sind als Additionsprodd. dagegen bei beiden verschieden gefärbt. — Ihrer Konstitution nach scheinen alle gelben Anile gleich zu sein, wie es sich aus ihrem Verhalten bei der GRIGNARDSchen Rk. ergibt, während das rote Anil mehr mit der Konfiguration der Äther übereinstimmt. Hierfür sprechen auch die krystallographischen Unters.

o-Oxy-m-methylbenzalanilin. Gelbe Modifikation. Rhombisch-holoedrisch (F. M. Jäger). — *Rote Modifikation.* Monoklin-holoedrisch. — *Pikrate.* In der Kälte gefällt, goldgelbes Krystallpulver, in der Wärme orangerotes Pulver. Aus h. A. krystallisieren Blättchen vom F. 196°. Beim Erhitzen wird die helle Modifikation zwischen 160 u. 170° orangefarben. — *O-Acetat*, C₁₈H₁₉O₄N. Nadeln aus Lg. oder PAe., F. 101°. — *Methyläther*, C₁₈H₁₉ON. Monoklin-prismatische, weißgelbe Tafeln aus PAe., F. 70°; D. 1,166, unl. u. beständig in Alkalien; wird von SS. unter Gelbfärbung zerlegt. — *o-Oxy-m-methyl-α-anilinoäthylbenzol* (s. Formel). Monoklin-prismatische Tafeln aus Lg., F. 98°; D. 1,107. — Das aus Methylmagnesiumjodid und dem Methyläther des Anils gewonnene *o-Methoxy-m-methyl-α-anilinoäthylbenzol*, C₁₈H₁₉ON, krystallisiert aus PAe. in rhombisch-bipyramidalen Krystallen; F. 78°; D. 1,098. — Das *o-Oxy-m-methyl-α-acet-anilinoäthylbenzol*, C₆H₅(CH₃)(OH)·CH(CH₃)·N(C₂H₅O)·C₆H₅, entsteht beim Verseifen des aus Acetanhydrid und Oxymethylanilinoäthylbenzol erhaltenen Diacetats mittels alkoh. NaOH; Krystallwarzen aus Lg., F. 123°. — *Methoxy-m-methyl-α-acetanilinoäthylbenzol*, C₆H₅(CH₃)(O·CH₃)·CH(CH₃)·N(C₂H₅O)·C₆H₅, aus der vorigen Verb. durch Methylierung oder aus der zweitletzten Verb. durch Acetanhydrid; gelber Sirup.



o-Oxybenzalanilin (Salhydranilid). Rhombisch-bipyramidale gelbe Krystalle aus Methylalkohol; F. 50,5°; D. 1,087. Durch Umkrystallisieren dieser Form aus Lg. werden monoklin-prismatische Nadeln erhalten; D. 1,184. — Der *Methyläther* erstarrt in einer Kältemischung und sd. bei 330–334°. — *α-Anilino-o-äthylanisol*, C₁₅H₁₇ON, aus dem Methyläther durch Methylmagnesiumjodid; rhombisch-bipyramidale Krystalle aus PAe., F. 46°; D. 1,141. — Das *p-Methoxybenzalanilin (Anishydranilid, Anisalanilin)* scheidet sich aus Lg. in dünnen, rechteckigen Blättchen aus, die allmählich in große, monoklin-prismatische Krystalle übergeben. Der F. beider Modifikationen liegt bei 63°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3465–74. 28/9. [20/7.] Greifswald. Chem. Inst.)

F. Kunckell und A. Richartz, *Über das 1-Chloracetyl-2-chlor-4-aminobenzol und einige Derivate.* (Vgl. KUNCKELL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1702; C. 1907. I. 1742). 1-Chloracetyl-2-chlor-4-acetaminobenzol, $C_{10}H_9O_2NCl_2 = C_6H_3(CO \cdot CH_2Cl) \cdot Cl \cdot NH \cdot COCH_3$ (1,2,4), erhält man durch 3—4-stündiges Erhitzen von trockenem *m*-Chloracetanilid u. Chloracetylchlorid in CS_2 mit $AlCl_3$ u. Zers. mit HCl-haltigem Eiswasser. Krystalle aus Bzl.; F. 146—147°; ll. in A.; zll. in Bzl., Chlf.; swl. in Lg. — Die Konstitution ließ sich folgendermaßen nachweisen: Durch $\frac{1}{2}$ -stünd. Erwärmen mit $KMnO_4$ in stark verd. H_2SO_4 bei Ggw. von $MgSO_4$ entsteht *p*-Acetamino *o*-chlorbenzoesäure, $C_6H_4O_2NCl$, metallisch glänzende Blättchen aus Wasser; F. 206—207°; ll. in A. und h. W.; wl. in Bzl. und Ä. Diese Säure liefert beim Kochen mit ca. 20%ig. HCl u. Neutralisieren mit Ammoniumcarbonat die *p*-Amino-*o*-chlorbenzoesäure, $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot COOH$, gelbliche Nadeln aus W.; F. 213°. [TIEMANN gibt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 708) für diese Verb. den F. 214,5° an.] Durch Entfernen der NH_2 -Gruppe über die Diazoverb. gelangt man zur *o*-Chlorbenzoesäure, F. 137°. — Beim Erhitzen von Chloracetylchloracetaminobenzol mit HCl und Behandeln mit Ammoniumcarbonat erhält man 1-Chloracetyl-2-chlor-4-aminobenzol, $C_6H_3(CO \cdot CH_2Cl) \cdot Cl \cdot NH_2$; filzige, gelblichrote Nadeln aus W.; F. 95 bis 97°. — $C_6H_7ONCl_2 \cdot HCl$, gelbe bis gelbrote Nadeln; F. 278° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3394—97. 28/9. [10/7.] Rostock. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Marcel Godchot, *Über eine neue Bildungsweise des Phthalids.* (Vgl. EIJKMAN, Pharmaceutisch Weekblad 4. 191; C. 1907. I. 1616.) Phthalsäureanhydrid liefert bei der direkten Hydrierung nach SABATIER und SENDERENS in Ggw. von Ni bei 200° Phthalid in quantitativer Ausbeute. Eine Hydrierung bis zum Hydrophthalid gelingt nicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 829—30. 5/8. École de Pharm. Lab. v. JUNGFLIEßCH.) DÜSTERBEHN.

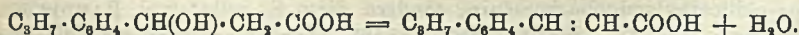
Frédéric Reverdin, *Über den Methylester der Amino-*p*-dimethylaminobenzoesäure (Fortsetzung und Berichtigung).* Das bei der Reduktion des Methylesters der Nitro-*p*-dimethylaminobenzoesäure von REVERDIN u. DÉLÉTRA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 971; C. 1906. I. 1164) erhaltene Prod. ist nicht der Methylester der Amino-*p*-dimethylaminobenzoesäure, sondern diese S. selbst (vgl. BAUDISCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4293; C. 1907. I, 556). Dementsprechend sind die Angaben über den Ester und seine Derivate zu berichtigen. — Amino-*p*-dimethylaminobenzoesäure. Blättchen, F. 152°. — HCl-Salz, F. 237°. — Das Hydrochlorid gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Na-Acetat zwei Acetylderivate, die aus A. durch fraktionierte Fällung mittels W. getrennt werden. — Das weniger l. Diacetylderivat I. kristallisiert aus A. in dicken Lamellen, schm. bei 194°; l. in k. Na_2CO_3 -Lsg. und verd. NaOH, l. in w. A., swl. in w. W. — Das in wss. A. leichter l. Acetylderivat (II), das ausschließlich bei der Acetylierung in wss. Lsg. nach HINSBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2962) entsteht, wird aus A. in Blättchen vom F. 246—247° erhalten; l. in k., verd. NaOH und Na_2CO_3 -Lsg., l. in w. A., swl. in sd. W. — Die von REVERDIN u. DÉLÉTRA beschriebene Acetylverb. vom F. 232° ist nicht rein gewesen und zu streichen. — Dinitrobenzolester der Aminodimethylaminobenzoesäure, aus der S., 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol u. Na-Acetat in A. erhalten. Gelbbraune Prismen aus Essigsäure, F. 265°. — Pikrat der S. Gelbgrüne Prismen, F. 199—200° unter Zers.



Der von REVERDIN und DÉLÉTRA beschriebene Methylester der Oxydimethyl-

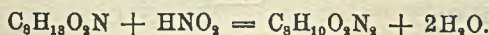
p-aminobenzoessäure ist als 3-Chlor-4-dimethylamino-1-benzoessäure (III.) erkannt worden; Blätter oder Prismen aus Essigsäure, Bzl. und A., F. 178—179°; l. in Alkalien; ll. in organischen Lösungsmitteln außer in k. Lg. — $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl})_2$. — Durch KJ wird aus dem Diazoderivat der Aminodimethylaminobenzoessäure die 3-Jod-4-dimethylaminobenzoessäure, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{NJ}$, erhalten; Nadeln aus A. oder Bzl., F. 190—191° unter Zers.; l. in Na_2CO_3 -Lsg. und verd. NaOH , fast unl. in W., l. in k. A. und Essigsäure, in h. Bzl., unl. in Lg.; gibt ein sl. Na-Salz und einen öligen Methyl-ester. — Der Methyl-ester der Aminodimethylaminobenzoessäure wird durch Erwärmen der methylalkohol. Lsg. der S. mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade oder durch Kochen des 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoessäuremethyl-esters in 50% A. mit Na-Hydrosulfit erhalten; prismatische Krystalle aus Lg., F. 56°; ll. außer in Lg., l. in sd. W. u. kalten Mineralsäuren; wird beim Kochen mit verd. HCl leicht verseift. — Acetylverb., $\text{C}_8\text{H}_8[\text{N}(\text{CH}_3)_2](\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$. Blättchen aus W., F. 103—104°; ll. in A., Essigsäure, Bzl.; kaum l. in w. Lg. — Pikrat des Esters. Gelbe Prismen aus A., F. 187°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3686—91. 28/9. [12/8.]; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 24. 248—56. 15/9. Genf. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

G. Bronstein, Über die Synthese der β -Cumenyläthylmilchsäure. Die Arbeit gehört zur Reihe der Unterss., welche von S. REFORMATSKI über die Einw. von Zink auf ein Gemisch von bromierten Fettsäureestern u. Carbonylverb. ausgeführt worden sind. — Gießt man ein Gemisch von Bromessigester und Cuminol auf ein Kupferzinkpaar, so erhält man den Ester der β -Cumenyläthylmilchsäure in einer Ausbeute von 83,5%. Er konnte nicht analysenrein dargestellt werden. Verseift man ihn durch langandauerndes Kochen mit Baryhydrat, so entsteht unter Wasserabspaltung die Cumenylacrylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$, PERKINS (Journ. Chem. Soc. London 31. 388) an Stelle der erwarteten β -Oxysäure. Die Verseifung wurde daher in der Kälte unter beständigem Schütteln mit Baryhydrat vorgenommen. Die aus dem Bariumsalz abgeschiedene β -Cumenyläthylmilchsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$, bildet lange, weiße Nadeln vom F. 95°; sie ist in Bzl., A., Ä. u. Eg. ll. — Destilliert man die β -Oxysäure mit H_2SO_4 , so entsteht unter Wasserabspaltung *p*-Cumenylacrylsäure:



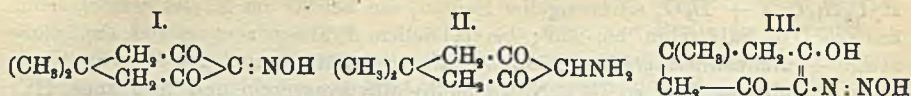
Das Bariumsalz der Oxysäure, $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3)_2 + 8,5\text{H}_2\text{O}$, bildet in h. W. ll. Nadeln. — $\text{Na}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$; hygroskopische Nadeln. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$; wl. in W.; schwärzt sich am Licht und beim Erhitzen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 578—87. 12/8. Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

Paul Haas, Isonitroso- und Nitrodimethyldihydroresorcin. Um festzustellen, ob das Einwirkungsprod. von Ammoniak auf Dimethyldihydroresorcin (Journ. Chem. Soc. London 89. 187; C. 1906. I. 1419) ein primäres oder sekundäres Amin ist, wurde es mit HNO_2 behandelt. Das hierbei entstehende violette Prod. hat nun zwar die Zus. eines Nitrosamins der Stammverb., $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, aber wesentlich andere Eigenschaften. Aus Dimethyldihydroresorcin selbst entsteht durch HNO_2 Isonitrosodimethyldihydroresorcin (I.), das ein Mon- und Dioxim liefert. Durch H_2O_2 wird die Isonitrosoverb. zu $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure oxydiert, während salpetrige Gase Nitrodimethyldihydroresorcin erzeugen. Letzteres erhält man besser aus Dimethyldihydroresorcin und salpetrigen Dämpfen. Nitro- und Isonitroderivat lassen sich zu einem Amin (II.) reduzieren, das mit HNO_2 nach der Gleichung reagiert:

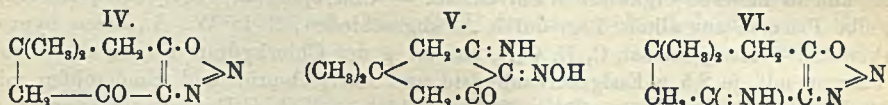


Die Umwandlung des Amins in $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (IV.) wird durch Annahme des

Zwischenprod. (III.) erklärlich. — Da nun die oben erwähnte Verb. $C_8H_{11}O_3N_2$,



durch HCl in Isonitrosodimethyldihydroresorcin übergeführt wird, muß sie die Konstitution V. haben, der entsprechend sie, im Gegensatz zur Stammverb., ein Monoxim liefert. Durch Reduktion und Einw. von HNO_3 geht sie in die Verb. VI. über,



die auf gleiche Weise auch aus dem Monoxim des Isonitrosodihydroresorcins erhalten wird; durch Hydrolyse entsteht aus ihr Verb. IV. Dem anfangs erwähnten Monamin kommt demnach die Formel VII. zu. — Bei den Isonitrosoverb. und ihren Salzen sind bei der Überführung in die Oxime große Farbenveränderungen zu beobachten.

Experimentelles. *Isonitrosodimethyldihydroresorcin*, $C_8H_{11}O_3N$, entsteht aus 20 g Dimethyldihydroresorcin, in einer Lsg. von 10 g KOH in 60 ccm W. gelöst, u. 15 g KNO_3 bei Zusatz von so viel HCl, bis eine Rk. mit Jodkaliumstärkepapier auftritt; gelbe Prismen aus W., F. 84—88° (Gasentw.), ll. in A., Ä., Chlf., zl. in W., swl. in PAe.; die Lsg. in W. ist grünlichgelb und reagiert sauer; in h. Lsgg. tritt Zers. ein; die wss. Lsg. wird durch Alkali oder $FeSO_4$ tiefblau. $K \cdot C_8H_{10}O_3N$, aus der Isonitrosoverb. bei geringem Erwärmen mit 40% ig. KOH, blaue Tafeln aus A. $NH_4 \cdot C_8H_{10}O_3N$, aus der Isonitrosoverb. beim Sättigen der Lsg. in Chlf. mit NH_3 , rotviolette Tafeln aus Bzl. + wenig Methylalkohol, F. ca. 115° (Zers.), ll. in A. u. Methylalkohol mit grüner Farbe; zers. sich beim Erwärmen der Lsgg. — *Monoxim*, $C_8H_{11}O_3N_2$, beim Zusatz von 1 Mol. NH_2OH in wss. Lsg. zu 1 Mol. Isonitrosoverb. in verd. A. unter Kühlung in einer Kältemischung, farblose Nadeln aus Ä. + PAe., F. 175—177° (Gasentw.), ll. in A., Methylalkohol, Essigester, Aceton; zl. in h. W., h. Ä., wl. in Chlf., Bzl., unl. in PAe.; die alkal. Lsg. ist gelb; die Lsg. in A. wird durch $FeSO_4$ blau. — *Dioxim*, $C_8H_{13}O_3N_2$, analog dem Monoxim unter Anwendung von 2 NH_2OH erhalten, rötlichgraue Tafeln aus verd. A., F. 200—201° (Gasentw.), ll. in k. A., wl. in h. Aceton, unl. in Essigester, W.; die alkal. Lsg. ist gelb, aus der alkoh. Lsg. fällt $FeSO_4$ einen purpurfarbigen Nd. — H_2O_2 oxydiert die Isonitrosoverb. in alkal. Lsg. zu β, β -Dimethylglutarsäure, salpetrige Gase zu *Nitrodimethyldihydroresorcin* (s. unten). Das durch Einw. von Schwefelammonium erhaltene Reduktionsprod. liefert mit HNO_3 die Verb. $C_8H_{11}O_3N_2$, die auch aus Aminodimethyldihydroresorcin (s. unten) entsteht. Die Oxydation mit Kaliumferricyanid und die Reduktionen mit Aluminiumamalgam und mit Zinn und Salzsäure ergaben keine faßbaren Prodd.

4-Nitro-1,1-dimethyldihydroresorcin, $C_8H_{11}O_4N$, entsteht beim Einleiten von salpetrigen Gasen in eine Suspension von 30 g Dimethyldihydroresorcin in 250 ccm Ä.; nach dem Wiederaufhellen der Lsg. unterbricht man das Einleiten, engt schnell mittels eines durchgeblasenen Luftstromes auf 90 ccm ein, filtriert das Prod. ab u. fällt den Rest mit PAe.; farblose Platten aus Ä. + PAe., F. 100—102° (Gasentw.), sll. in Methylalkohol, A., Essigester, Ä., Chlf., Bzl., unl. in PAe.; zll. in h. W. und Alkalien mit gelber Farbe; die wss. Lsg. wird durch $FeSO_4$ rotbraun, durch $FeCl_3$ gelbbrot gefärbt. $NH_4 \cdot C_8H_{10}O_4N$, aus der Nitroverb. beim Einengen ihrer ammoniakalischen Lsg., gelbe, rhombische Tafeln aus A. + PAe., F. 187,5—188,5° (Gas-

entw.), ll. in k. Essigester, h. A., swl. in h. Aceton, unl. in Chlf., Bzl., PAe. $K \cdot C_8H_{10}O_4N + H_2O$, citronengelbe Nadeln, die bei 80° im Krystallwasser schm., das trockene Salz schm. bei 230° ; bei schnellem Erhitzen zers. es sich explosionsartig. — *Aminodimethyl-dihydroresorcin*. Unter Schütteln und Kühlung fügt man 15 g granuliertes Zinn zu 10 g Nitrodimethyl-dihydroresorcin und 30 g konz. HCl; nach Zusatz weiterer 3 g Zinn läßt man über Nacht stehen, filtriert, verd. stark, fällt mit H_2S und engt das Filtrat auf 90 ccm ein; beim Abkühlen scheidet sich das *Chlorhydrat*, $C_8H_{10}O_4N \cdot HCl$, ab, rötlichgelbe Krystalle aus A. + Ä., ll. in W., A., unl. in anderen organischen Solvenzien. — *Chloroplatinat*, $(C_8H_{10}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbe Prismen aus alkoh. Lsg. durch Ä. abgeschieden, ll. in W., A., etwas hygroskopisch. — *Acetylderivat*, $C_{10}H_{12}O_5N$, aus 1,7 g des Chlorhydrats bei $\frac{3}{4}$ stünd. Erwärmern mit je 2,5 g Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid und Eindampfen mit Methylalkohol, Nadeln aus PAe., F. $115-116^\circ$. — *Verb.* $C_8H_{10}O_4N_2$ (IV.), aus 8 g des Chlorhydrats in 40 ccm W. und 3,5 g konz. HCl bei langsamem Zusatz von 4 g KNO_3 in 30 ccm W. unter Kühlung in einer Kältemischung bis Rk. mit Jodkaliumstärkepapier auftritt, gelbe Prismen aus PAe. + A., F. $107-108^\circ$ (Gasentw.), ll. in A., Aceton, Essigester, Chlf., Ä., Bzl., wl. in W.; die Lsg. in KOH ist gelblich; ist gegen NH_3 oder HCl beim Eindampfen der Lsgg. beständig; Ferro- oder Ferrisalz geben keine Färbung mit der alkoh. Lsg.; Oxim oder Semicarbazon konnten nicht erhalten werden.

4-*Oximino-3-imino-1,1-dimethylcyclohexan-5-on*, $C_8H_{12}O_4N_2$ (V.), aus 13 g der Base (VII.), in einer Lsg. von 9 g KNO_3 in 50 ccm W. suspendiert, bei Zusatz von 13 g konz. HCl, mit dem gleichen Volumen W. verd., unter Umrühren u. Kühlung in einer Kältemischung, bis Rk. mit Jodkaliumstärkepapier auftritt, violettblaue Schuppen aus A., welche beim Erhitzen unter Gasentw. verkohlen, unl. in den meisten organischen Fl., l. in W.; zers. sich in h. Lsgg. und beim Aufbewahren in nicht völlig reinem Zustand; die violettblaue wss. Lsg. ist neutral, wird durch Alkali nicht verändert, durch Fe-Salz azurblau; HCl führt es schnell in Isonitrosodimethyl-dihydroresorcin über. $K \cdot C_8H_{10}O_4N_2$, fuchsinfarbige Nadeln aus möglichst wenig A. und viel Chlf., F. 82° (Zers.), sehr hygroskopisch. *Oxim*, $C_8H_{12}O_4N_2$, Krystalle aus verd. A., F. $196-197^\circ$, ll. in A., Essigester, Aceton, unl. in Chlf., Ä., PAe., wl. in W.; die wss. Lsg. wird durch $FeSO_4$ rotviolett; die Lsg. in KOH ist orange-gelb. — Das Reduktionsprod. von $C_8H_{12}O_4N_2$ kann nicht isoliert werden, da es zu leicht durch Hydrolyse in Aminodimethyl-dihydroresorcin übergeht. Läßt man aber sofort nach der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unter Kühlung in einer Kältemischung so viel KNO_3 auf das Reduktionsprod. einwirken, daß eine Rk. mit Jodkaliumstärkepapier beobachtet werden kann, so erhält man die *Verb.* $C_8H_{11}ON_2$ (VI.), farblose Tafeln aus A., F. $203-205^\circ$ (Gasentw.), ll. in Aceton, A., Essigester, Ä., zl. in h. W., wl. in Chlf., unl. in PAe. *Chloroplatinat*, $(C_8H_{11}ON_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, erstarrendes Öl. Dieselbe Verb. entsteht aus dem Oxim des Isonitrosodimethyl-dihydroresorcins bei der Reduktion mit Zinn und konz. HCl; sie geht leicht in $C_8H_{10}O_4N_2$ (IV.) über. (Proceedings Chem. Soc. 23. 191-92. 13/7.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1433-48. August. London. St. Thomas-Hospital. Chem. Lab.)

FRANZ.

F. Rochussen, *Ätherische Öle und Riechstoffe*. Bericht über Fortschritte. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1400-10. 16/7. [3 5].)

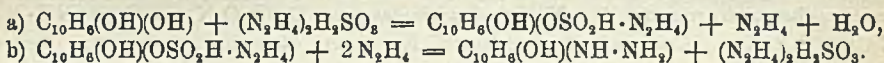
BLOCH.

Richard Meyer u. Karl Marx, *Zur Konstitution der Phthaleinsalze*. Ebenso wie aus dem Tetrabromphenolphthaleinsilber (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1437; C. 1907. I. 1414) läßt sich auch aus dem *Phenolphthalein* mittels des festen K-Salzes ein gelbgefärbter *chinoider Äther*, $C_{30}H_{12}O_2(O \cdot C_2H_5)_4$, gewinnen, der bei $98-104^\circ$ schm. und beim Umkrystallisieren sich in den beständigen, farblosen Laktoneäther

umlagert. — Die Vf. haben die *Alkalisalze des Phenolphthaleins, des Hydrochinophthaleins und des Fluoresceins* in neutraler, wss. Lsg. einem vergleichenden, spektrometrischen Studium unterworfen, indem sie die Lage und Breite der Absorptionstreifen für verschiedene Konzentrationen bestimmten. Stellt man die Wellenlängen der absorbierten Lichtarten als Funktion der Konzentration dar, so erhält man Kurven, die sich als durchaus ähnlich erweisen (vgl. Tafel im Original). Die Unterschiede im Verhalten des Fluoresceins gegenüber den beiden anderen Phthaleinen sind nicht prinzipieller, sondern gradueller Natur; den Salzen der letzteren ist ebenso wie den des Fluoresceins eine chinoide Konstitution zuzuschreiben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3603—5. 28/9. [9/8.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Hartwig Franzen, *Über das 2,3-Naphthylendihydrazin*. Bekanntlich läßt sich in Phenolen die Hydroxylgruppe durch Erhitzen mit Ammoniak oder Chlorzink-, bezw. Chlorcalciumammoniak durch die Aminogruppe ersetzen. Vf. hat nun versucht, ob sich die Hydroxylgruppe in Phenolen auch durch die *Hydrazingruppe* ersetzen läßt (vgl. Habilitationsschrift des Vfs., Heidelberg 1904; C. 1905. I. 518). Dies gelang schließlich befriedigend durch Erhitzen der Phenole mit Hydrazinsulfid bei Ggw. von überschüssigem Hydrazinhydrat. In vorliegender Arbeit wird das aus 2,3-Dioxynaphthalin darstellbare *2,3-Naphthylendihydrazin* (I.) eingehend untersucht. Die B. dieser Verb. verläuft wahrscheinlich so, daß aus Hydrazinsulfid und Dioxynaphthalin zuerst das Hydrazinsalz des sauren schwefeligen Esters des Phenols (a) und aus diesem mit Hydrazin das 3-Oxy- β -naphthylhydrazin (b) entsteht, worauf die zweite Hydroxylgruppe in analoger Weise ersetzt wird:

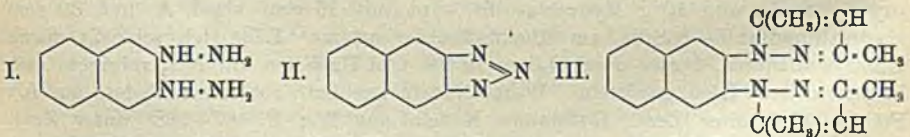


2,3-Naphthylendihydrazin, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (I.). Ein inniges Gemisch von 30 g 2,3-Dioxynaphthalin und 10 g Hydrazinsulfid wird mit 15 ccm absol. A. und 30 ccm Hydrazinhydrat 5—8 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Läßt sich schlecht durch Umkrystallisieren, besser durch Lösen in SS. und Umfällen mit NH_3 reinigen, swl. in den meisten Lösungsmitteln. Weiße Nadeln aus Bzl.; rotbraune Nadeln aus A.; F. 155—156° unter Zers. Rotbraune Nadeln aus W.; F. 167—168° unter Zers. Bräunlichgelbe Nadeln aus Amylalkohol; F. 175—176° unter Zers. Wird durch FEHLINGsche Lsg., ammoniakal. AgNO_3 und durch Quecksilberoxyd in äth. Lsg. unter Rotfärbung leicht oxydiert. Die Oxydationsprodd. sind noch nicht untersucht. Die salz- oder schwefelsaure Lsg. des Dihydrazins gibt mit NaNO_2 zuerst einen hellgelben Nd., der bald dunkelrotbraun wird, aber auch noch nicht untersucht ist. — $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$. In W. suspendiertes Dihydrazin wird durch Zutropfen von HCl gelöst und die filtrierte Lsg. in konz. HCl gegossen. Weißer, krystallinischer Nd., sl. in W., unl. in A. Hat keinen scharfen F. — $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Wird aus der wss. Lsg. mit A. gefällt. Weiße, blättrige Krystalle ohne scharfen F. Das getrocknete Salz löst sich nur schwer wieder in W. unl. in A. — Pikrat, $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_{14}\text{N}_{10}$. Nd. in alkoh. Lsg. Dunkelmessinggelbe Blättchen aus A., swl. in A. — Acetat, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Durch Zusatz von Eg. zur h. alkoh. Lösung. Bräunliche Nadeln; F. 141—142° unter Zers.; ll. in A. und W.

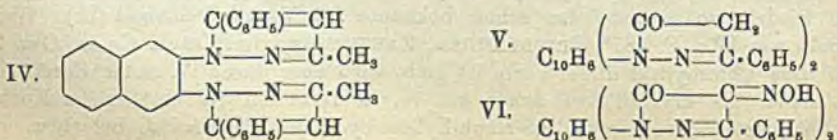
Erhitzt man 2 g 2,3-Naphthylendihydrazin mit 60 ccm 15%ig. Salzsäure 8 Stdn. zum Sieden, so entsteht das schon bekannte *2,3-Naphthylenazimid* (II.). Weiße Nadeln aus W.; F. 187° (FRIEDLÄNDER, ZARZEWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 765. Das Chlorhydrat dieser Verb. ist gelb, wird aber durch W. unter Entfärbung dissoziiert. Es krystallisiert daher aus W. in farblosen Nadeln). Beim Kochen mit Kupfervitriollsg. liefert 2,3-Naphthylendihydrazin *Naphthalin*, bei Ggw. von

konz. HCl *Dichlornaphthalin* vom F. 120°. Das Chlorhydrat des Dihydrazins liefert in wss. Lsg. mit der berechneten Menge Kaliumcyanat das *Semicarbazid des 2,3-Naphthylendihydrazins*, $C_{19}H_{14}O_2N_6 = C_{10}H_6(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. Flockiger Nd.; F. 234—235° unter Zers.; unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. in h. verd. HCl unter Bräunung. — *Phenylthiosemicarbazid des 2,3-Naphthylendihydrazins*, $C_{24}H_{22}N_4S_2 = C_{10}H_6(NH \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5)_2$. Aus 4 g 2,3-Naphthylendihydrazin u. 6 g Phenylsulfid in 25 ccm A. beim Kochen. Bräunliche Kryställchen aus A.; F. 166° unter Zers.; wl. in sd. A. — *Diacetyl-2,3-naphthylendihydrazin*, $C_{14}H_{16}O_2N_4$. Beim Eintragen des Dihydrazins in die fünffache Menge Essigsäureanhydrid unter 40°. Weiße Nadeln aus A. oder W.; F. 231° unter Zers.

Benzal-2,3-naphthylendihydrazon, $C_{24}H_{20}N_4 = C_{10}H_6(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$. Aus 10 g 2,3-Naphthylendihydrazin in 500 ccm A. durch Zutropfen von 11 g Benzaldehyd in 100 ccm A. während des Siedens oder durch Schütteln einer Lsg. des Dihydrazins in W. + S mit Benzaldehyd. Zitronengelbe Nadeln mit Bzl.; F. 205° unter Zers.; wl. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in W. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. Naphthylendiamin und Benzylamin. — *m-Chlorbenzal-2,3-naphthylendihydrazon*, $C_{24}H_{18}N_4Cl_2 = C_{10}H_6(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Cl)_2$. Aus 2,3-Naphthylendihydrazin in sd. A. mit m-Chlorbenzaldehyd in A. Gelbe Nadelchen; F. 192—193°; wl. in A. — *Acetonhydrazon des 2,3-Naphthylendihydrazins*, $C_{16}H_{20}N_4 = C_{10}H_6[NH \cdot N = C(CH_3)_2]_2$. Aus 2,3-Naphthylendihydrazin beim Übergießen mit Aceton. Weiße Nadeln aus A.; F. 145—146°; ll. in den üblichen organischen Solvenzien, unl. in W. Färbt sich an der Luft rotbraun. — *Acetophenonhydrazon des 2,3-Naphthylendihydrazins*, $C_{26}H_{24}N_4 = C_{10}H_6[NH \cdot N : C(CH_3)(C_6H_5)]_2$. Aus den beiden Komponenten in sd. A. Braungelbe Blättchen; F. 144°; wl. in A. — *Brenztraubensäurehydrazon des 2,3-Naphthylendihydrazins*, $C_{16}H_{18}O_4N_4 = C_{10}H_6[NH \cdot N : C(CH_3)(COOH)]_2$. Aus den Komponenten in sd. A. oder in k. verd. S. Gelbe Nadeln; F. 180° unter Braunfärbung; unl. in den üblichen organischen Solvenzien, ll. in Alkalien mit gelber Farbe.

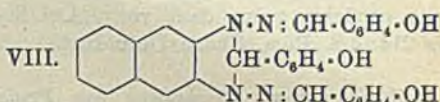
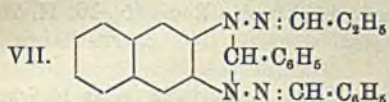


2,3-Naphthylendi-3,5-dimethylpyrazol, $C_{20}H_{20}N_4$ (III.). Aus 3 g 2,3-Naphthylendihydrazin in 20 ccm A. mit 3,5 g Acetylaceton. Gelbliche Nadeln aus Lg. oder Ä.; F. 126—127°; ll. in den üblichen organischen Solvenzien u. in verd. Säuren. — Pikrat, $C_{32}H_{30}O_{14}N_{10} = C_{20}H_{20}N_4(C_6H_3N_3O_7)_2$. In äth. Lsg. Gelbe Blättchen; F. 187—188°. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{20}N_4 \cdot 2HCl$. Durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg. Weißer Nd.; ll. in A. und verd. HCl, von W. hydrolysiert. — *Dijodmethylat*, $C_{22}H_{26}N_4J_2$. Aus 3 g 2,3-Naphthylendi-3,5-dimethylpyrazol und 10 ccm CH_2J im Rohr bei 120°. Gelbe Blättchen aus A.; F. 225°; wl. in A. — *2,3-Naphthylendi-3-methyl-5-phenylpyrazol*, $C_{30}H_{24}N_4$ (IV.). Aus 5 g 2,3-Naphthylendihydrazin in A. mit 9 g Benzoylaceton beim Kochen. Weiße Krystalle; F. 191°; zll. in A. u. Bzl., wl. in Lg. Pikrat, $C_{42}H_{30}O_{14}N_{10} = C_{30}H_{24}N_4(C_6H_3O_7N_3)_2$. In h. alkoh. Lsg. Gelbe Blättchen; F. 200°. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{26}N_4Cl_2$. Weiße Nadeln. — *2,3-Naphthylendi-3-phenylpyrazolon*, $C_{28}H_{20}O_2N_4$ (V.). Aus 10 g 2,3-Naphthylendihydrazin u.



20 g Benzoylessigester auf dem Wasserbade. Hellgelbes Pulver; swl. in allen Lösungsmitteln außer Eg. und Anilin; F. 245°. — *Isonitroso-2,3-naphthylendi-3-phenylpyrazolon*, $C_{28}H_{18}O_4N_6$ (VI.). Aus 5 g 2,3-Naphthylendi-3-phenylpyrazolon in 200 ccm sd. Eg. beim Eingießen in eine Lsg. von 10 g Natriumnitrit in 50 ccm W. Orangeroter Nd. Rotbraune Nadeln aus Bzl.; F. 222°; ll. in Ä., A., Bzl., wl. in Lg., unl. in W.

Dibenzalhydraxon des μ -Phenyl-n-diamino-2,3-naphthodihydroglyoxalins, $C_{81}H_{24}N_4$ (VII.). Erhitzt man 20 g 2,3-Naphthylendihydrazin mit 400 ccm A. zum Sieden und versetzt langsam mit 40 g Benzaldehyd in 50 ccm A., so entsteht zunächst das Benzal-2,3-naphthylendihydrazon (s. oben), das dann mit dem überschüssigen Benzaldehyd unter B. der vorliegenden Verb. reagiert. Gelbe Nadeln aus Xylol; F. 227—228° unter Zers.; unl. in W., swl. in A. und Bzl. 1 g l. in 37 ccm sd. Xylol oder in 3 l Xylol von Zimmertemperatur *Di-o-oxybenzalhydraxon des μ -o-Oxyphenyl-n-diamino-2,3-naphthodihydroglyoxalins*, $C_{81}H_{24}O_8N_4$ (VIII.). Aus 2,3-Naph-

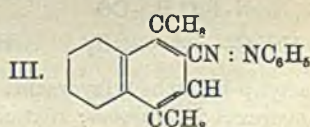
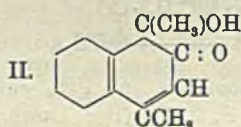
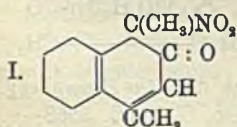


thylendihydrazin in A. mit überschüssigem Salicylaldehyd bei längerem Kochen. Zitronengelbes Krystallpulver; swl. in allen organischen Lösungsmitteln; F. 242° unter Zers.; ll. in Alkali mit gelber Farbe. — *Di-m-chlorbenzalhydraxon des μ -m-Chlorphenyl-n-diamino-2,3-naphthodihydroglyoxalins*, $C_{81}H_{21}N_4Cl_2$ (Konst. analog VIII.). Aus 9 g 2,3-Naphthylendihydrazin in 300 ccm sd. A. mit 22 g m-Chlorbenzaldehyd in 50 ccm A. Gelbes, krystallinisches Pulver; F. 218°; swl. in den üblichen Lösungsmitteln. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 205—32. 13/9. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

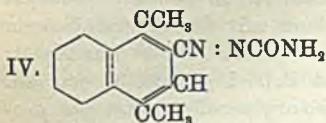
G. Bargellini, *Über das 1,2,4-Dimethylnaphthochinol*. Das von CANNIZZARO und CARNELUTTI (Gaz. chim. ital. 12. 406) aus Dimethylnaphthol durch Chromsäure in essigsaurer Lsg. erhaltene *Oxydimethylnaphthol* erwies sich identisch mit dem *Dimethylnaphthochinol*, das Vf. aus dem durch Einw. von HNO_3 auf Dimethylnaphthol erhältlichen *Dimethylnaphthochinitrol* gewinnen konnte. Danach ist die erste Chinolverb. bereits 1882 von CANNIZZARO entdeckt worden. Die Chinolformel des Oxydimethylnaphthols (Formel II.) erklärt, daß Oxydationsmittel es nicht in Chinon verwandeln können, u. läßt die Umwandlung des Oxydimethylnaphthols über das Oxim und das Nitrosoderivat in das Dimethylnaphthylamin verständlich erscheinen in Anbetracht der großen Tendenz aller Chinole, aus dem Dihydrokern in den aromatischen überzugehen.

Experimenteller Teil. *Dimethylnaphthochinitrol*, $C_{12}H_{11}O_3N$ (Formel I.). B. Zu einer Mischung von 3 g Dimethylnaphthol in 85 ccm Ä. + 85 ccm W. + 8 ccm Essigsäure fügt man allmählich im Verlauf eines Tages eine Lsg. von 9,5 g $NaNO_2$ in 30 ccm W. Gelbliche Krystalle. F. 99—100° unter Gasentw. Liefert beim Erhitzen mit einer Mischung von 5 Tln. Ä. u. 5 Tln. Essigsäure auf 60—70° am Rückflußkühler das entsprechende *Chinol* (Formel II.), F. 104—105°, das sich



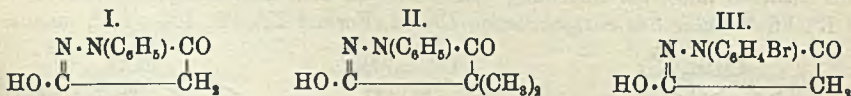
völlig identisch erwies mit dem Oxydimethylnaphthol von CANNIZZARO (vgl. auch Gaz. chim. ital. 26. I. 17 sowie BRUGNATELLI, Gaz. chim. ital. 26. I. 22). Gibt

bei ganz kurzem Erhitzen in alkoh. Lsg. mit SnCl_2 , Sn und wenig HCl *Dimethylnaphthol*. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. bildet das Chinol, gemäß den Unterss. von BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1424; C. 1902. I. 1206), statt eines Phenylhydrazons, wofür es auch von CANNIZZARO und ANDEOCCI (l. c.) gehalten wurde, das *Phenylazodimethylnaphthyl*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (Formel III.), F. 83—84°, für das auch die von CANNIZZARO gefundenen Analysenwerte gut stimmen. Analog liefert das Chinol in alkoh. Lsg. mit der wss. Lsg. der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat u. Natriumacetat ein *Dimethylnaphthylazocarbamid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ON}_3$ (Formel IV.), hellgelbes Krystallpulver (aus verd., sd. A.), F. 167—168° unter Zers., swl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., unl. in PAe., l. in HCl unter Grünfärbung, die nach einigen Minuten in Rot übergeht unter Abscheidung einer unl., flockigen, roten Substanz. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist auch zunächst grün, dann rot. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 205 bis 214. 4/8. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.



H. HÉRISSEY, *Gewinnung von Prulaurasin durch Einwirkung eines löslichen Fermentes auf Isoamygdalin*. (Vgl. BOURQUELOT u. HÉRISSEY, S. 1078.) Während die l. Fermente der Bierhefe auf Amygdalin nicht einwirken, läßt sich aus dieser Hefe ein wirksames Enzym gewinnen, wenn man sie in frischem Zustande mit 40 Tln. dest. W. verrührt, 5—6 Stdn. mit letzterem in Berührung läßt, darauf wäscht und bei 33—34° trocknet. Durch derartig präparierte Hefe oder eine wss. Mazeration derselben wird Isoamygdalin, wie Vf. gefunden hat, in d-Glucose und Prulaurasin gespalten. — Zur Darst. von *Isoamygdalin* löst man 10 g Amygdalin in 150 ccm $\frac{1}{200}$ -n. Barytwasser, zerstört das $\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch CO_2 , sobald man durch das Drehungsvermögen die völlige Umwandlung des Amygdalins in Isoamygdalin festgestellt hat (nach etwa 12 Stdn.), kocht auf, filtriert, dampft unter vermindertem Druck zur Trockne u. krystallisiert den Rückstand aus sd. 80%ig. A. um. Reines Isoamygdalin ist beständig und nicht hygroskopisch. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 198—201. 1/9. Paris. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

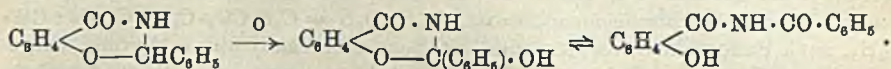
A. Michaelis und Konrad Schenk, *Über ein neues Verfahren zur Darstellung von aromatischen 3-Hydroxyl-5-pyrazolonen oder Pyrazolidonen*. Diese Verbb. lassen sich nach einem der Methode von MICHAELIS-MAYER (LIEBIGS Ann. 338. 273; C. 1905. I. 1160) ähnlichen Verf. erhalten, indem man Malonsäure oder alkylierte Malonsäuren, Acetylphenylhydrazin und PCl_5 auf einander einwirken läßt. Nach diesen Methoden können auch Derivate gewonnen werden, die in der 4-Stellung substituiert sind. — Durch Erhitzen von Malonsäure, Acetylphenylhydrazin und PCl_5 auf dem Wasserbade wird das *1-Phenyl-3-hydroxyl-5-pyrazolon* (I.) erhalten; Blättchen aus verd. A., F. 192°. — In analoger Weise geben Dimethylmalonsäure, Acetylphenylhydrazin und PCl_5 das *1-Phenyl-3-hydroxyl-4,4-dimethyl-5-pyrazolon* (II.); Krystalle aus A., F. 176°; wl. in W., ll. in A. und wss. Alkalien. — Aus



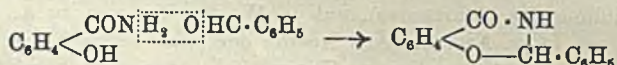
Acetyl-p-bromphenylhydrazin, Malonsäure und PCl_5 entsteht das *1-p-Bromphenyl-3-hydroxyl-5-pyrazolon*; Blättchen, F. 217°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3568—69. 28/9. [5/8.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Arthur Walsh Titherley, *Phenylbenzometoxazon und verwandte Derivate*.

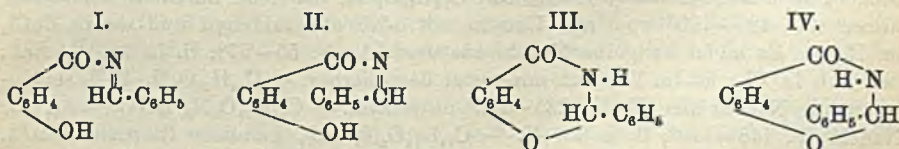
MC CONNAN und TITHERLEY (Journ. Chem. Soc. London 89. 1318; C. 1906. II. 1415) hatten die Umwandlung der *O*- in *N*-Acylsalicylamide durch die Metoxazon-tautomerie erklärt. Aber das hypothetische, cyclische Zwischenprod., das Metoxazon, ist gewöhnlich zu unbeständig, so daß bisher nur das *N*-Acetyl-2,2-phenyloxybenzometoxazon beschrieben werden konnte, ohne daß es gelang, seine Konstitution zu beweisen (vgl. auch MC CONNAN, Journ. Chem. Soc. London 91. 196; C. 1907. I. 1199). Verss. zur Herst. von Metoxazonen führten zur Darst. von *Phenylbenzometoxazon* durch Kondensation von *Salicylamid* mit *Benzaldehyd*. Dieses Metoxazon ist die Stammsubstanz der hypothetischen, cyclischen Form des *N*-Benzoylsalicylamids, in das es bei der Oxydation mit Chromsäure in Eg. übergeht:



Die Kondensation mit HCl liefert das Metoxazon in ziemlich guter Ausbeute, während bei Anwendung von Natriumacetat (CEBRIAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1592; C. 98. II. 344) *Benzalsalicylamid* als Nebenprod. entsteht. Die B. des Metoxazons muß nach dem Schema:



verlaufen, da die primäre B. des Metoxazons nicht angenommen werden kann, weil *N*-Methylsalicylamid mit Benzaldehyd nicht in Rk. tritt. Das eben erwähnte, als Nebenprod. auftretende Benzalsalicylamid kann aber nicht das Zwischenprod. sein, da es durch Natriumacetat nicht in das Metoxazon verwandelt werden kann. Andererseits wird durch Einw. von Pyridin und konz. KOH der Ring zu einem *Benzalsalicylamid* aufgespalten, das beim Erwärmen wieder in die cyclische Verb. übergeht. Es existieren demnach zwei Benzalverb., welche in der Gruppe $\cdot\text{CO} \cdot \text{N} : \text{CHR}$ stereoisomer sein müssen. Von den beiden möglichen Formeln wird I. der syn-Verb. zugeschrieben, da die Nähe des C_6H_5 in II. die Wanderung des H des $\cdot\text{OH}$ hindern würde, II. also die Formel der stabilen anti-Form ist. Nun wird ferner bei der Ringschließung ein C asymmetrisch, so daß aus den beiden Benzalverb. vier Metoxazone zu erwarten wären. Da diese Umwandlung bisher nur bei der syn-Verb. möglich war, so muß das bisher bekannte das (*d* + *l*)*syn*-Phenylbenzometoxazon sein (III. + IV.).



Experimentelles. 13,7 g *Salicylamid*, 15,6 g *Benzaldehyd* und 8,5 g gepulvertes, wasserfreies Natriumacetat werden 45 Min. lang auf 140° erhitzt; die erkaltete M. wird mit 100 ccm W. zerrieben u. mit überschüssigem, 10%ig. NaOH digeriert, wobei anti-Benzalsalicylamid und unverändertes Salicylamid gel. werden. *Phenylbenzometoxazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, bildet Nadeln aus A., F. 169° (vgl. KEANE, NICHOLLS, Journ. Chem. Soc. London 91. 264; C. 1907. I. 1262). Für die Darst. ist die Kondensation mit HCl vorzuziehen, bei welcher 15,5 g Salicylamid und 12,2 g Benzaldehyd auf 50° erwärmt und dann mit 1 ccm konz., alkoh. HCl behandelt werden. Zur Oxydation des Phenylbenzometoxazons löst man 2 g in 30 g konz. H_2SO_4 , fügt zur gelben Lsg. 3,5 g CrO_3 in 30 g Eg., wobei die Temperatur 30° nicht überschreiten soll, und gießt die M. nach 30 Min. in eiskaltes W.; das

Prod. ist *N-Benzoylsalicylamid*, Nadeln aus 90%ig. A., F. 208°. — *anti-Benzalsalicylamid*, $C_{14}H_{11}O_2N$, gewinnt man am besten beim Erhitzen von 13,7 g Salicylamid, 12 g Benzaldehyd und 12 g Natriumacetat auf 140–150°. Die erkaltete, fast feste M. wird mit w. W. behandelt und dann in ca. 100 ccm w. Chlf. gel.; diese Lsg. wird mit 10%ig., wss. NaOH ausgeschüttelt, die alkal. Lsg. auf 1500 ccm verd. und mit HCl sauer gemacht. Das Prod. ist ein amorphes Pulver, das durch Fällen aus Chlf. durch Pae. gereinigt wird, F. 170–190°, unl. in W., Pae., wl. in A., Ä., Chlf., Eg., h. Bzl. Es ist chemisch sehr indifferent; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ tiefrot; es ist ll. in k. wss. Alkali und wird durch CO_2 wieder gefällt; zerfällt beim Kochen mit Alkali in die Komponenten; reduziert $KMnO_4$ sehr schnell. — *anti-Benzalsalicylamidbenzoat*, $C_{31}H_{18}O_3N = C_6H_5CO_2 \cdot C_8H_7 \cdot CO \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, nach SCHOTTEN-BAUMANN oder mit Benzoesäureanhydrid in Pyridin dargestellt, ist ein amorphes Pulver, aus Pyridin durch A. gefällt, F. 202–220°, unl. in W., A., swl. in Ä., wl. in k. Bzl., ll. in h. Bzl., Eg., Aceton, Chlf.

syn-Benzalsalicylamid, $C_{14}H_{11}O_2N$, aus 5 g Phenylbenzometoxazon in 35 g Pyridin beim Schütteln mit 7–8 ccm 50%ig., wss. KOH in der Kälte u. Ansäuern mit HCl der auf 1600 ccm verd., wss. Lsg., weißes, amorphes Pulver, F. 140–167° (unter Rückbildung des Metoxazons), unl. in W., A., fast unl. in Ä., Eg., kaum l. in Chlf., Bzl., wl. in w. Aceton. Aus Aceton oder Bzl. scheidet sich das amorphe Pulver wieder ab; kocht man längere Zeit mit A., oder ganz kurze Zeit mit Eg., so erhält man eine krystallinische Form, F. 182°, welche weniger l. ist als die amorphe. Sie löst sich auch schwerer in NaOH als die amorphe; aus den alkal. Lsgg. fallen SS. nur die amorphe Form; $FeCl_3$ ruft tiefe Purpurfärbung hervor. Die Benzoylierung der amorphen Verb. nach SCHOTTEN-BAUMANN führt zu einer *Verb. von Phenolbenzometoxazon und O-Benzoyl-syn-benzalsalicylamid*, $C_{25}H_{16}O_6N_2 = C_{14}H_{11}O_2N + C_{11}H_5O_4N$, Nadeln aus A., F. 187°, fast unl. in k. A., wl. in Eg., ll. in Chlf.; gibt mit $FeCl_3$ keine Rk.; bei der Benzoylierung in Pyridin mit Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid entsteht neben dieser Doppelverb. eine isomere, welche in A. leichter l. ist, Prismen aus A., F. 167°. Die krystallinische *syn-Verb.* liefert nur die letztere Doppelverb. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1419 bis 1433. August. Liverpool. Univ. Organ. Lab.)

FRANZ.

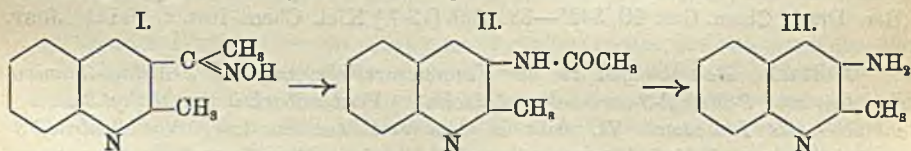
Felix B. Ahrens und August Luther, *Über o- und p-Nitro- α' -methyl- α -stilbazol*. Das *o-Nitro- α' -methyl- α -stilbazol*, $C_{14}H_{11}O_2N_2$, entsteht durch 10-stünd. Erhitzen auf 180–190° von α, α' -Lutidin mit *o*-Nitrobenzaldehyd und wenig $ZnCl_2$ im Rohr. Es bildet hellgelbe Nadeln aus verd. A.; F. 55–57°; ll. in A., Ä., Bzl.; fast unl. in W.; ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. — $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot HCl$, seidenglänzende Nadeln aus W.; F. 235–275° unter Zers. — $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot HNO_3$, hellgelbe Nadeln; F. 148–149°; ll. in w. W. — $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot HJ$, gelbliche Blättchen aus h. W.; F. 198–199°. — $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot HBr$, zu Büscheln vereinigte, gelbe Nadeln; sintert bei 210°; F. 240–241° unter Zers. — $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$, hellgelbe Nadeln; F. 147–148°. — $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, F. 191–192°. — $(C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbe Blättchen aus W. — $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot HCl \cdot SnCl_2$, schwach gelbliche Nadeln aus h. W.; F. 225–226°. — $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot HCl \cdot ZnCl_2$, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus h. W.; F. 195–196°. — $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot HCl \cdot BaCl_2$, lange, gelbe Nadeln; verkohlt bei 238°. — $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$, gelbe Nadeln aus h. W.; F. 130 bis 131°. — Pikrat, $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, flockiger Nd.; sintert bei 210°; F. 227 bis 228° unter Schwärzung. — *p-Nitro- α' -methyl- α -stilbazol* wird analog dem *o*-Derivat gewonnen. Lange Nadeln aus verd. A.; F. 131–132°. — $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot HCl$, lange, gelbe Nadeln aus saurer Lsg.; F. 221–222°. — $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot HNO_3$, helle Blättchen; F. 162–163°. — $(C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, zers. sich bei 255°, ohne zu schmelzen. —

$C_{14}H_{15}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, goldgelber, flockiger Nd.; F. 225—226°. — $C_{14}H_{15}O_2N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$, lange, gelbe Nadeln aus W.

Durch Reduzieren von *o*-Nitro- α' -methyl- α -stilbazol mit Sn und HCl und Zers. des Doppelsalzes mit H_2S erhält man *o*-Amino- α' -methyl- α -stilbazol, $C_{14}H_{14}N_2$; gelbe Nadeln; F. 136—137°; ll. in A., Ä., Bzl.; fast unl. in W. Die Base zieht aus der Luft CO_2 an. — $C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, schwach gelbliche Blättchen; F. 234—235°. — $(C_{14}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2CO_3$, entsteht beim Aufbewahren der Base an der Luft. — $C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2SnCl_2$, orangefarbene Nadeln; F. 278°. — $C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2HgCl_2$, orange Nadeln aus W.; F. 164°. — $C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, flockiger Nd. — Das diazotierte HCl-Salz gibt mit β -Naphthol in alkal. Lsg. einen Azofarbstoff $C_{24}H_{18}ON_6K$; rote Blättchen aus A.; F. 157—158°; färbt Seide und Wolle rot. — Das *p*-Amino- α' -methyl- α -stilbazol entsteht analog der *o*-Verb.; hellbraune Nadeln; F. 139—140°. — $C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, gelbbraune Nadeln; zers. sich bei 265°. — $C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2SnCl_2$; braune Nadeln; F. 188—189°. — $C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2HgCl_2$, rotbraune, glänzende Nadeln; F. 260° unter Zers. — $C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, gelbbrauner Nd. — Die Diazoverb. des HCl-Salzes gibt in alkal. Lsg. mit β -Naphthol den dunkelrotbraunen Azofarbstoff $C_{24}H_{18}ON_6Na$; Blätter vom F. 248—249°; färbt Wolle, Seide u. Baumwolle rot. — *o*-Amino- α' -methyl- α -stilbazol liefert mit der Diazoverbindung der Sulfanilsäure in alkal. Lsg. die Verb. $C_{20}H_{17}O_3N_4SNa$, einen gelbbraunen Farbstoff, der aus A. krystallisiert. — Durch Einw. von $SnCl_2 + HCl$ wird derselbe unter Aufnahme von 4 Atomen H gespalten unter B. von Sulfanilsäure und Diamino- α' -methyl- α -stilbazol, $C_{14}H_{15}N_3$; lange Nadeln aus verd. A.; F. 148—149°. — $C_{14}H_{15}N_3 \cdot 3HCl$, Nadeln; F. 249—250° unter Zers. — $C_{14}H_{15}N_3 \cdot 3HCl \cdot 3SnCl_2$; glänzende, gelbbraune Nadeln; F. 245—246° unter Zers. — $C_{14}H_{15}N_3 \cdot 3HCl \cdot 3HgCl_2$, gelbe Nadeln; F. 179—180°. — $(C_{14}H_{15}N_3 \cdot 3HCl)_3 \cdot 3PtCl_4$, flockiger Nd. — Die Tetrazoverb. der Base gibt mit β -Naphthol in alkal. Lsg. die Verbindung $Na_4C_{34}H_{23}O_4N_6S_4$; hellrote Blättchen aus A.; F. 180—181°; mit β -Naphtholdisulfosäure entsteht die Verbindung $Na_4C_{34}H_{23}O_4N_6S_4$; braunroter Farbstoff, der aus W. in Blättchen krystallisiert.

Diazotierte Sulfanilsäure liefert mit *p*-Amino- α' -methyl- α -stilbazol die Verb. $NaC_{30}H_{17}O_2N_4S$; gelbbraune Blättchen aus A.; färbt Seide, Wolle und Baumwolle gelb. — Wird die Diazolsg. von Sulfanilsäure mit *p*-Amino- α -stilbazol gekuppelt, so entsteht die Verb. $K \cdot C_{10}H_{15}O_3N_4S$, ein gelber Farbstoff. Derselbe liefert mit $SnCl_2 + HCl$ neben Sulfanilsäure Diamino- α -stilbazol, $C_{12}H_{13}N_3$; lange, gelbe Nadeln; F. 126—127°; ll. in A., Ä., Bzl.; unl. in W. — $C_{13}H_{13}N_3 \cdot 3HCl$, gelbrote, glänzende Nadeln. — $C_{13}H_{13}N_3 \cdot 3HCl \cdot 3SnCl_2$, lange, rote Nadeln; F. 240—241°. — $C_{13}H_{13}N_3 \cdot 3HCl \cdot 3HgCl_2$, glänzende, rote Nadeln aus W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3400—6. 28/9. [6/7.] Breslau. Landw.-technol. Inst. d. Univ.) JOST.

O. Stark, Über 3-Amino-2-methylchinolin. Das Oxim des 2-Methyl-3-acetylchinolins liefert beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 durch BECKMANNsche Umlagerung und Abspaltung des Acetylrestes 2-Methyl-3-aminochinolin:



Die gleiche Umlagerung ließ sich auch erreichen durch Einw. von PCl_5 in $POCl_3$, ohne daß hierbei die Abspaltung der $COCH_3$ -Gruppe eintrat. — 2-Methyl-3-acetylchinolin, $C_{12}H_{11}ON$, wurde gewonnen nach der — abgeänderten — Methode von ELIASBERG und FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1756) durch fünfständiges Erhitzen von *o*-Aminobenzaldehyd, Acetylaceton und wenig Piperidin in

A.; feine Nadeln, die, lufttrocken, bei 57—58°, im Vakuumexsiccator entwässert, bei 78—79° schm. Das Umkrystallisieren läßt sich durch Eingießen der Lsg. in wenig A. in Eiswasser bewerkstelligen. — Das *Oxim* (I.) bildet Nadeln aus Ä. vom F. 146°. Mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O und dem F. 118—120° erhält man das Produkt, wenn man die konz. alkoh. Lsg. in k. W. gießt. Beim Liegen an der Luft findet Rückbildung der wasserfreien Modifikation statt. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{14}ON_4$, kleine Nadeln aus sd. A.; F. 208°.

2-Methyl-3-aminochinolin (III.), durch dreistündiges Erhitzen des Methylacetylchinolinnoxims mit H_2SO_4 auf 170—180°, Eingießen in W. u. Behandeln mit Na_2CO_3 erhalten, bildet schwach gelbe, dicke Nadeln aus Ä. vom F. 159—160°; Kp_{765} : 278° (unter geringer Zers.); Kp_{18} : 198°; ll. in A., Bzl., Chlf.; l. in Ä., h. Lg. u. sd. W.; fast unl. in k. W. — $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl$, krystallinischer Nd., bezw. gelbweißes Krystallpulver. — $(C_{10}H_{10}N_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, goldglänzende Nadelchen; verfärbt sich stark bei 220—230°, zers. sich, höher erhitzt, ohne zu schm. — Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, Nadelchen aus sd. W.; zers. sich gegen 235°. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert das Aminochinaldin *Acetylanthranilsäure* (F. 185°), NH_3 und CO_2 . — Das *Acetylderivat des 2-Methyl-3-aminochinolins* (II.) erhält man durch zweistünd. Kochen des 2-Methyl-3-aminochinolins mit Eg. und Acetanhydrid oder durch BECKMANNsche Umlagerung aus 2-Methyl-3-acetylchinolinnoxim durch Erhitzen mit PCl_5 in $POCl_3$. Es fällt aus Ä. in dicken Warzen büschelförmig gruppierter Nadeln vom F. 164° aus. Die sauren Lsgg. des Methylacetylaminochinolins zeigen keine Fluoreszenz; dieselbe tritt erst auf, sobald Spuren hydrolytisch zerlegt sind.

Da das oben erwähnte Aminochinolin von CONRAD u. LIMPACH u. ECKHARDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 950; 21. 1980) als nicht erstarrendes Öl vom Kp. ca. 270° beschrieben war, so hat Vf., um den Widerspruch mit seinen Beobachtungen aufzuklären, die Arbeiten genannter Autoren nachgeprüft. Dabei erwies sich der von ECKHARDT für Aminochinaldin gehaltene Körper als α -Chinaldin, so daß bei der Reduktion des 2-Methyl-3-amino-4-oxychinolins mit HJ Hydroxyl- und Aminogruppe gleichzeitig eliminiert werden. Vf. bestätigt im allgemeinen die Angaben von CONRAD und LIMPACH. Er beschreibt ein Verf., um aus dem β -Phenylaminocrotonsäuremethylester in guter Ausbeute das 2-Methyl-4-oxychinolin zu erhalten. Letzteres krystallisiert mit 2 Mol. H_2O ; erhitzt man jedoch eine bei 60—65° gesättigte Lsg. zum Sieden, so scheidet sich wasserfreies Prod. ab. — 2-Methyl-3-nitro-4-oxychinolin zers. sich, je nach Erhitzungsgeschwindigkeit, bei 280—285°. — Bei der Darst. des 2-Methyl-3-amino-4-oxychinolins empfiehlt es sich, nach dem Entzinnen mit H_2S die Säure durch NaOH abzustumpfen und das Einengen im Vakuum vorzunehmen. Der F. der aus h. W. umkrystallisierten Base schwankt, je nach Art des Erhitzens, von 253—257°. — Durch 6-stünd. Erhitzen derselben auf 195° mit einer konz. Lsg. von HJ in Eg. ergab sich Chinaldin (Kp_{764} : 246 bis 248°; F. des Chloroplatinats 226°). CONRAD und LIMPACH und ECKHARDT dagegen geben für das von ihnen hierbei erhaltene Reduktionsprod. den Kp. ca. 270° an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3425—33. 28/9. [12/7.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

O. Stark, *Bemerkungen zu der Fluoreszenzerscheinung des 2-Methyl-3-aminochinolins und 2-Methyl-3-amino-4-oxychinolins. Verwendbarkeit des Methyl-3-aminochinolins als Indicator.* Vf. sieht in dem Verhalten der Lsgg. von 2-Methyl-3-aminochinolin u. 2-Methyl-3-amino-4-oxychinolin einen Hinweis auf den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Dissoziation. Während nämlich die reinen ws. Lsgg. beider Körper nicht fluorescieren, zeigen die möglichst verd. Lsgg. ihrer Salze starke Fluoreszenz. Das 2-Methyl-3-amino-4-oxychinolin, welches mit Säuren und Alkalien dissoziierende Salze bildet, fluoresziert dementsprechend in saurer u. alkal. Lsg.; das nur mit Säuren dissoziierte Salze bildende 2-Methyl-3-aminochinolin

dagegen nur in saurer Lsg. Letztere Eigenschaft läßt das 2-Methyl-3-aminochinolin als Indicator geeignet erscheinen, und der Vf. hat in der Tat, namentlich bei der Titration von NH_3 , vorzügliche Resultate damit erzielt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3434. 28/9. [12/7.] JOST.

W. H. Warren u. B. S. Weiß, *Die Pikrolonate gewisser Alkaloide*. Vff. teilen Erfahrungen mit über die Verwendung von Pikrolonsäure (1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon) als Fällungsmittel für Alkaloide. Dieser Körper ist in hervorragendem Maße dazu geeignet, weil schön krystallisierende Verbb. erhalten werden. Eine bequeme Darstellungsmethode für die Pikrolonsäure wird ebenfalls mitgeteilt. Die Verwendung als Fällungsmittel geschieht am besten in Gestalt einer gesättigten, alkoh. Lsg. In manchen Fällen empfiehlt sich ein anderes Lösungsmittel, z. B. W., Ä., Bzl., Chlf. etc., für welche ebenfalls die Lösungsverhältnisse mitgeteilt sind. Aus den Pikrolonaten lassen sich sehr leicht die reinen Alkaloide gewinnen, indem man die Ndd. mit verd. H_2SO_4 erwärmt und durch Essigäther die Pikrolonsäure entfernt. Vff. beschreiben genauer die Pikrolonate von Coniin, Nicotin, Strychnin, Brucin, Morphin, Kodein, Atropin, Chinin und Hydrastin. Im Vergleich zu Pikrinsäure erwies sich bei Coniin, Strychnin und Morphin die Fällung durch Pikrolonsäure als schärfer, während für Brucin und Kodein die Pikrinsäure ein schärferes Reagens ist. Bei Nicotin, Chinin, Atropin und Hydrastin ist die Empfindlichkeit für beide Fällungsmittel gleich. Vff. empfehlen zwecks Feststellung eines Alkaloids das Umkrystallisieren der aus wss. Lsgg. erhaltenen Ndd. aus A.

Coniinpikrolonat, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. Aus A. gelbe, große Rhomboeder, ll. in h. Ä. oder A. F. 195,5° unter Zers. Nicotinpikrolonat, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. Aus A. gelbe, lange, dünne, prismatische Nadeln, häufig zu Büscheln angeordnet. F. 213° unter geringer Sublimation und Dunkelfärbung. Strychninpikrolonat, $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. Aus W. krystallinische Blättchen, aus A. rechteckige Prismen, häufig sternförmig angeordnet. F. unregelmäßig, ungefähr 275°. Bei 256° beginnt Dunkelfärbung. Brucinpikrolonat, $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. Kubische Krystalle oder Rhomboeder. F. 256°. Bei 234° beginnt Dunkelfärbung. Swl. in A. und W. Morphinpikrolonat, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. Breite, flache Nadeln, l. in A. F. 186,5°. Kodeinpikrolonat, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. Tiefgelbe, kurze, dicke Krystalle, aus h. A. kurze Pyramiden. F. 219° unter Dunkelfärbung. Atropinpikrolonat, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. Kurze, zugespitzte Krystalle. F. 194° unter Orangefärbung. Chininpikrolonat, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. Feine Nadeln, büschelförmig angeordnet. F. 225°. Hydrastinpikrolonat, $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_5\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. Lange, gelbe, abgeplattete Nadeln. F. 220°.

Von allen beschriebenen krystallinischen Verbb. sind schöne Mikrophotogramme veröffentlicht. Mit Cocain, Aconitin und Kaffein wurden keine typischen Ndd. gewonnen. (Journ. of Biol. Chem. 3. 327—38. Sept. St. Louis. Missouri. Washington Univ. Chem. Lab. der Mediz. Abt.) BRAHM.

Charles Dhéré, *Über die Absorption der ultravioletten Strahlen durch das Adrenalin*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 719; C. 1906. I. 23.) Zwischen dem Entlader u. dem Visier des Spektrographen wurde eine Quarzwanne mit parallelen Flächen eingeschoben, eine Anordnung, welche die Prüfung verschieden dicker, genau bestimmbarer Flüssigkeitsschichten und ein Arbeiten unter Luftabschluß ermöglichte. Die Best., welche mit wss., nicht oxydierten u. durch Hindurchleiten von Luft oxydierten Adrenalinlsgg. 1:5000 in möglichst dünner u. möglichst dicker Schicht ausgeführt wurden, ergaben folgendes. Das Adrenalin ist wie das Brenzcatechin durch ein ultraviolettes Absorptionsspektrum mit einem Bande charakterisiert. Dieses Band ist im Vergleich zu dem des Brenzcatechins nach der Seite

der am wenigsten brechbaren Strahlen verschoben. Unter dem Einfluß der Oxydation breitet sich das Band aus, indem es sich mehr nach dem sichtbaren Teil des Spektrums verlängert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 834—37. 5/8. Freiburg [Schweiz]. Fak. d. Wiss.)
DÜSTERBEHN.

William J. Gies, *Weitere Beobachtungen über Protogon*. Eingehende Kritik der Arbeit von LOCHHEAD u. CRAMER (Bio-Chem. Journ. 11. 350), die darin die Ansicht vertreten haben, daß Protogon kein Gemenge, sondern eine einheitlich zusammengesetzte Substanz ist. (Journ. of Biol. Chem. 3. 339—58. Sept. [13/7.] New-York. College of Physicians and Surgeons Columbia Univ. Biolog.-chem. Lab.)

BRAHM.

Igerna B. J. Sollas, *Der Nachweis des Chitins durch dessen physikalische Konstanten*. Vf. hält die Best. der physikalischen Konstanten als ein gutes Hilfsmittel zum Nachweis der Identität des Chitins. D. von Chitin, aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellt, beträgt 1,398. Der Refraktionsindex liegt zwischen 1,550 und 1,557. Die Borsten von Lumbricus, die Larvenhaut von Pieris und anderen Lepidopteren, die Schale von Sepia zeigen, frei von Mineralstoffen und 11. organischen Substanzen D. und Refraktionsindices, die innerhalb der Grenzen obiger Chitinwerte liegen. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 474—81. 6/9. [13/6.] Cambridge. Newnham College.)

BRAHM.

R. Abegg und P. v. Schroeder, *Beiträge zur Kenntnis der Gelatinegerbung*. Vf. benutzten als Maß der Gerbung den F. der Gelatine; das Herabfließen der Gelatine wurde als F. angesehen: ein beiderseits offenes, dünnwandiges, mit einer Gelatineprobe versehenes Glasröhrchen (2,5 mm Durchmesser, 2,5 cm Länge) wurde hierfür an ein Thermometer befestigt und in ein Reagenrohr gebracht, welches in einem H_2SO_4 -Bade erwärmt wurde.

10%ige Gelatinelsg. wurde, mit 5%ig. Formalinlsg. überschichtet, 24 Stunden stehen gelassen. Die oberste, stark gegerbte Gelatineschicht schrumpfte bei 85° unter Braunfärbung, ohne zu schmelzen, zusammen; die folgenden Schichten zeigten FF. von 48 bis zu 36°, dem F. der ungegerbten Gelatine. Verss. mit Gelatinetafeln zeigten, daß ein bestimmter Gerbungszustand (wie er z. B. dem F. 48° entsprach) in Zeiten erreicht wird, die der Konzentration des Formalins nahezu umgekehrt proportional sind. Bei sehr kleinen Formalinkonzentrationen blieb die Gerbung hinter der zu berechnenden zurück. Im wesentlichen entspricht die Gerbungsgeschwindigkeit einem chemischen Vorgang erster Ordnung, bei dem die Konzentration der Gelatine, wie die einer heterogenen Phase, als konstant anzusehen ist.

Nach photographisch-technischen Erfahrungen war eine gerbende Wrkg. durch Alkohol möglich; 20 Vol.-% A. in 1%ig. Formalinlsg. verursachten keine Änderung in der Gerbwrkg. — 10%ige Kalialaunlsg. erniedrigte den F. der Gelatine auf 34°, 10%ige Chromalaunlsg. auf 32° ohne erkennbare Gerbung; diese FF. stellten sich nach kurzer Zeit ein und blieben dann unverändert. Dieselbe Erniedrigung wurde bei Verwendung eines Sodavorbades erreicht; jedoch zeigte die eintretende Festigkeit, daß eine Gerbwrkg. stattfindet. — Eisenammoniumalaun lieferte (mit und ohne Sodavorbad) eine harte, feste, aber spröde Gelatine (F. 40—38°). — Zwei aufeinanderfolgende Bäder von Kaliumdichromat und Natriumthiosulfat, ferner Pikrinsäurelsg., sowie Tanninlsg. erzielten Gerbung unter Herabgehen des F. — Eine Abhängigkeit der Beeinflussung des F. von der Gerbdauer und Gerbstoffkonzentration ließ sich auch hier konstatieren; doch wurde der Endzustand der Gerbung immer sehr schnell (in ca. 3 Minuten) erreicht.

Erniedrigung des F. wird durch indifferente Salze auch bei ungegerbter Gelatine hervorgerufen. Diese Wrkg. der Salze scheint sich der Gerbwrkg. einfach

zu superponieren; ein *Kochsalz*bad erniedrigte den F. ungegerbter Gelatine auf 33°, den F. von Gelatine, die bis zum F. 41° mit Formalin gegerbt war, auf 38°. — *Sodazusatz* bewirkt eine ganz rapide *Beschleunigung der Gerburk. von Formalin und Eisenalaun* bei gleichzeitiger Aufhebung der Schmelzbarkeit.

Die Gerbung kann durch Auswaschen ganz beseitigt werden. Da vorhandene Salze schneller ausgewaschen werden, steigen die FF. zunächst über den F. der reinen Gelatine.

Die *innere Reibung* (gemessen nach POISEUILLE-OSTWALD) *verd. Gelatinesg.* verringerte sich mit der Zeit auf Formalinzusatz, erhöhte sich bei Cr-Alaun und Kalialaun um einen der Erhöhung, die die gleiche Menge W. durch diese Salze erfährt, ungefähr gleichen Betrag, erniedrigte sich bei Kaliumdichromat ohne merklliche zeitliche Änderung. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 85—87. September. Breslau.) GROSCHUFF.

Physiologische Chemie.

E. A. Mann und W. H. Ince, *Beiträge zur Kenntnis der Giftpflanzen von Westaustralien*. Vff. teilen die Resultate von Unterss. mit zur Isolierung von Cygnin aus *Gastrolobium calycinum* und von Lobin aus *Oxylobium parviflorum*. Zwecks Gewinnung von Cygnin wurde die gepulverte Pflanze mit 76%ig., schwach essigsauerm A. extrahiert. Das Filtrat bei 50° eingedampft. Der Rückstand wird mit 1% H_2SO_4 versetzt, filtriert und mit Bleiacetat gefällt, das Blei im Filtrat durch H_2S entfernt, neutralisiert und mit Tannin gefällt. Der Nd. wurde mit frisch bereiteten Bleihydrat behandelt und unter 50° getrocknet. Nach Extraktion mit h., 70%ig. A. und Ansäuern mit HCl wurden farblose Krystalle isoliert, die keine toxische Wrkg. zeigten. In einer weiteren Versuchsanordnung wurden die Temperaturen unter 30° gehalten. Hierbei resultierten farblose, nadel-förmige Krystalle; ll. in W., swl. in A. Die Zus. war $C_{12}H_{10}O_3$; ein Zers.-Prod. des Alkaloids das durch Steigerung der Temperatur beim Umkrystallisieren entstanden war. Das freie Alkaloid ist sehr zersetzlich u. unkrystallinisch. Das Hydrochlorid, $C_{12}H_{12}N_2O_3HCl$. Nadelförmige Krystalle, nicht sehr l. in W. (1,932 g bei 15° in 100 ccm W.). Das Goldsalz, $C_{12}H_{12}N_2O_3HAuCl_4$. F. 220°. Dasselbe ist ziemlich beständig, zersetzt sich durch Licht u. Feuchtigkeit. Die Cygninsäure, $C_{10}H_{10}O_4$, wurde aus den Bleiniederschlägen gewonnen. Nach Suspension in W., Behandeln mit H_2S wurde das Filtrat mit $Ba(OH)_2$ versetzt. Der braune Nd. wurde mit A. gewaschen, durch $(NH_4)_2SO_4$ zersetzt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Es resultierte große, farblose Nadeln des Ammoniumsalzes, $C_{10}H_8O_4(NH_4)_2$. Die Cygninsäure wird durch Pb-, Ba- und Ag-Salze gefällt. Das Ag-Salz wird l. beim Erhitzen unter Spiegelbildung reduziert. Aus den alkoh. Extrakten wurde noch die Gastrolobinsäure, $C_7H_{10}O_5 \cdot H_2O$, isoliert. Bei der Entfernung von H_2S entstand ein gelber, flockiger Nd., der durch Umkrystallisieren gereinigt wurde. Schwache S., l. in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Das Silbersalz ist ein kreme-weißer Nd. Das Ammoniumsalz zersetzt sich an der Luft unter Abgabe von NH_3 . Das Na-Salz, $C_7H_{10}O_5Na_2$, ist beständiger.

Unter *Gastrolobin* verstehen Vff. eine pflanzliche Gallerte, die aus den schwefelsäurehaltigen Sirupen gewonnen wurde. Dasselbe ist l. in W. fällbar durch A., Tannin, Bleiacetat, H_2SO_4 verd. und Na_2CO_3 . FEHLINGSche Lsg. gibt keine Reduktion. Nach Entfernung des *Gastrolobin* konnte noch ein Zucker durch das Osazon nachgewiesen werden, die *Cygnose*. Die Zus. des Osazons ist $C_6H_{10}O_4(N_2H \cdot C_6H_5)_2$, dünne gelbe Nadeln, F. 179°. Der Zucker scheint optisch inaktiv zu sein, vor u. nach der Inversion. Hefe vergärt denselben nicht. Saponin,

Quercitrin und ähnliche Körper wurden nicht nachgewiesen. Über die toxischen Eigenschaften finden sich ebenfalls Angaben.

Bei der Unters. von *Oxylobium parviflorum* wurden ebenfalls Temperaturen unter 35° eingehalten u. dabei ein salzsaures Salz in feinen Nadeln erhalten. Der Körper war sehr hygroskopisch. Die wss. Lsg. zersetzt sich über 35°. Die toxischen Eigenschaften sind die gleichen, wie die durch Cygnin hervorgerufenen. Das reine Alkaloid Lobin wurde durch Eindampfen der alkoh. Lsgg. im Dunkeln schwer krystallisiert erhalten. Die Zus. ist $C_{23}H_{51}N_3O_4$. Das Goldsalz ist ein gelbes, amorphes Pulver, leicht zersetzlich durch Licht u. Feuchtigkeit. Die Zus. ist $C_{23}H_{51}N_3O_4 \cdot HAuCl_4$. Ähnlich dem Cygnin entsteht aus dem Lobin beim Erhitzen ein N-freier Körper gut l. in W., ll. in A., F. 107°, von schwachsauren Eigenschaften. Die Zus. ist $C_9H_{14}O_3$. Aus den Bleindd. ließ sich Apfelsäure isolieren. Zucker, Quercitrin u. Saponin ließen sich nicht nachweisen. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 485—91. 6/9.)
BRAHM.

J. Tarbouriech, *Die Campherbäume der Mittelmeergegend*. Vf. hat aus den frischen Blättern eines im Gewächshause des botanischen Gartens zu Montpellier gezogenen Campherbaumes Campher in einer Menge von 0,65% gewonnen. Die ungünstigen Resultate, welche in Algier mit dem Anbau von Campherbäumen erhalten wurden, finden nach TRABUT u. BATTANDIER (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 182; C. 1907. I. 1272) ihre Erklärung in dem Umstande, daß dort eine besondere Art, *Camphora inuncta* Hardy, angeflanzt wurde, welche keinen Campher erzeugt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 259—60. Mai. Montpellier. Ecole sup. de Pharm.)
DÜSTERBEHN.

Hermann Schlesinger u. **William W. Ford**, *Die chemischen Eigenschaften des Amanitotoxins*. Vf. beschreiben ein Verf. zur Reindarst. des Amanitotoxins. Dasselbe ist ll. in W., schwerer in 80% ig. A., wl. in h. absol. A., unl. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. ist optisch-inaktiv. Das Toxin ist sehr beständig und verträgt Siedehitze in alkoh. oder wss. Lsg., ohne an toxischer Wirksamkeit zu verlieren. Kochende SS. zerstören dieselbe. FEHLING'sche Lsg. wird erst nach Kochen des Toxins mit 5- oder 10% ig. HCl reduziert. Das Amanitotoxin gibt nur mit Phosphorwolframsäure eine Fällung, dagegen keine Färbungsrk., keine Biuretrk. und keine Rk. mit MILLON'S Reagens. Das Toxin scheint daher weder ein Eiweißkörper, noch ein Glucosid, noch ein Alkaloid zu sein. (Journ. of Biol. Chem. 3. 279—83. Sept. [1/7.] JOHNS HOPKINS Univ. Pharmakol. Lab.)
BRAHM.

Gabriel Bertrand und **W. Mutermilch**, *Über die Tyrosinase der Weizenkleie*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 837—41. 5/8.; Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 437—41. Aug. — C. 1907. II. 615.)
DÜSTERBEHN.

H. Hérissé, *Gegenwart von Amygdonitrilglucosid in Cerasus Padus Delarb.* Vf. isolierte aus jungen, in der ersten Hälfte des April gesammelten Zweigen von *Cerasus Padus* in der üblichen Weise durch Auskochen mit 95% ig. A. in Ggw. von $CaCO_3$ ein mit dem Amygdonitrilglucosid von E. FISCHER identisches Glucosid. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 194—98. 1/9. Paris. Lab. von BOUQUELOT.)
DÜSTERBEHN.

S. Amberg und **W. P. Morrill**, *Die Ausscheidung von Kreatinin bei neugeborenen Kindern*. Vf. folgern aus ihren Verss., daß Kreatinin im Harn von Brustkindern ein normaler Bestandteil ist. Der Kreatininkoeffizient beträgt nur annähernd ein Drittel wie bei Erwachsenen. Unter Berücksichtigung des relativen

Gehaltes an Muskelsubstanz beim Erwachsenen und beim Kinde glauben Vf. zu der Ansicht hinneigen zu dürfen, daß die Kreatininausscheidung ein wichtiges Merkmal des endogenen Eiweißstoffwechsels ist. (Journ. of Biol. Chem. 3. 311—20. Sept. [21/6.] JOHNS HOPKINS Univ. Pharmakol. Lab.) BRAHM.

Oscar Loew, *Bemerkung zur Giftwirkung von Hydroxylamin und Hydrazin*. Die Behauptung RACIBORSKIS (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1906. 733; C. 1907. I. 1504), daß Hydroxylamin- und Hydrazinsalze für Pilze keine Gifte seien, ist nicht einwandfrei bewiesen; ebensowenig ist der Satz des Vfs. umgestoßen worden, daß alle Substanzen, welche leicht mit Carbonylverb. reagieren, Gifte für alles Lebende seien. (Chem.-Ztg. 31. 912. 14/9.) FRANZ.

Medizinische Chemie.

A. Fraenkel, *Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Carl Voit: „Über die Eiweißersetzung bei Atemnot“*. In Bezugnahme auf eine Arbeit von C. VOIT (Ztschr. f. Biologie 49. 1; C. 1907. I. 1553) weist Vf. darauf hin, daß auf Grund seiner Unterss. (A. FRAENKEL u. J. GEPPERT: „Über die Wirkungen der verd. Luft auf den Organismus“, Berlin 1883) an der Tatsache, daß verminderte Sauerstoffaufnahme verstärkten Eiweißzerfall, u. zwar unabhängig von abnormer Muskelleistung und Einflüssen der Ernährung, zur Folge hat, nicht der leiseste Zweifel besteht. (Ztschr. f. Biologie 50. 163—67.) RONA.

Ivar Bang, *Untersuchungen über das Verhalten der Leberdiastase bei Pankreasdiabetes*. Im Anschluß an die Unterss. über den Glykogenumsatz in der Kaninchenleber (S. 312) untersuchte Vf. das Verhalten bei Pankreasdiabetes. Es konnte nachgewiesen werden, daß bei Pankreasdiabetes nicht der Glykogenumsatz, sondern hauptsächlich die Glykogenbildung entweder aufgehoben oder stark vermindert ist. In Verbindung mit diesen Unterss. wurden Verss. über eine eventuelle Zuckerbildung aus Aminosäuren und Fett in der Leber angestellt. Keine Probe ergab einen vermehrten Zuckergehalt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 320—23. August. Lund. Univ. Physiol.-chem. Lab.) BRAHM.

F. H. Thiele, *Cystinurie und Diamine*. Vf. schließt aus seinen Unterss. bei Cystinurie, daß die Aminosäuren durch intestinalen Schleim denitrifiziert werden. Ferner herrscht bei Cystinurie ein Mangel an Fermenten, die Schwefel entfernen, an denitrifizierenden Fermenten, oder ein Mangel an beiden vor. Dieser Defekt scheint in den Geweben vorzuherrschen. Die Denitrifikation der Thioaminosäuren tritt erst nach Entfernung des S ein. (Journ. of Physiol. 36. 68—79. 27/8. London. Univ. College. Patholog. Lab.) BRAHM.

A. Barillé, *Künstliche Fällung von Calciumoxalatkrystallen in einem Harn (bei Gelegenheit eines Falles von simulierter Oxalurie)*. In einem Falle von simulierter Oxalurie enthielt der Harn (1600 ccm in 24 Stunden, D. 1,021) pro l: 1,90 g S. (als P_2O_5), 19,50 g Harnstoff, 2,11 g Phosphate (als P_2O_5), 8,10 g Chloride (als NaCl), einen Nd. von Calciumoxalat, aber weder Eiweiß, noch Zucker. Das Calciumoxalat bestand in der Hauptsache aus regelmäßigen, briefkuvertähnlichen Oktaedern, weniger aus prismatischen, rosettenförmig angeordneten, an Dicalciumphosphat erinnernden Krystallen. Bei einer wahren Oxalurie ist die Harnausscheidung eine geringere, die D. höher, der Harnstoff- und Phosphatgehalt größer. Außerdem enthält der pathologische Harn Schleim, welcher ein rasches Absetzen des Calciumoxalats verhindert.

Wie direkte Verss. gezeigt haben, gelingt es nur dann, eine Oxalurie vorzutäuschen, wenn eine stark verd., 0,5—1⁰/₁₀₀ig., überschüssige Ammoniumoxalatlg. vorsichtig auf den erkalteten Harn geschichtet, nicht gerührt und die freie S. des Harns zuvor durch verd. Natronlauge oder NH₃ nahezu vollständig neutralisiert wird. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 153—57. 16/8. [31/7.*]) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Charles Palache, *Mineralogische Notizen*. Es werden beschrieben: 1. Krystalle von *Zoisit*, die bei Chester, Mass., mit Tremolit u. Diopsid vergesellschaftet augenscheinlich in einem metamorphen Kalkstein vorkommen. 2. *Phenakit*, der sich bei Gloucester, Mass., zusammen mit Sphalerit, Pyrit, Mangansiderit, Hämatit, Quarz, Chlorit, Albit und Kaolin als Umwandlungsprod. von Danalith in einem Granitbruch fand. 3. *Chalmersit* von der Morro Velho-Mine in Brasilien (Achsenverhältnis 0,5725 : 1 : 0,9637). (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 249—58. Sept. Harvard Univ.) ETZOLD.

W. F. Hillebrand u. W. T. Schaller, *Die Quecksilberminerale von Terlingua, Texas; Kleinit, Terlinguit, Eglestonit, Montroydit, Kalomel, Quecksilber*. Die Mineralien sitzen teils auf einer weichen, erdigen, grauen oder rötlichen, etwas Ca-Carbonat enthaltenden M., teils auf sklenoedrischem Calcit. Bezüglich des geologischen Auftretens vergl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 16. 251; C. 1903. II. 1083, eine erste Beschreibung wurde von MOSES (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 16. 253; C. 1903. II. 1083) gegeben. — 1. *Kleinit* wurde bereits von SACHS (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 1091; C. 1906. I. 781, sowie Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1906. 200) beschrieben. Von dieser Beschreibung weichen folgende Angaben der Vf. ab: D. 7,975—7,987. Die unten (I.) stehende Analyse gibt die bei der Unters. dunkler Krystalle gefundenen Durchschnittszahlen und führt nach längerer Diskussion zu keiner bestimmten Formel (vielleicht NHg₂Cl·¹/₃H₂O). — *Mondroydit*, rhombisch, 0,6375 : 1 : 1,1977, Härte 2—3, vollkommene Spaltbarkeit nach {010}, die langen Nadeln sind sehr biegsam, Analyse 2. — 3. *Terlinguit*, monoklin, 1,6050 : 1 : 2,0245, $\beta = 74^{\circ} 23'$, Krystalle, aber auch die erdige Gangmasse imprägnierendes Pulver, grüne Farbe, gelber Strich, ganz oder fast durchsichtig, lebhafter Diamantglanz, vollkommene Spaltbarkeit nach {101}, Analyse 3. — 4. *Eglestonit*, Farbe sehr wechselnd, nach Analyse 4 ist die Formel Hg₂Cl₂O oder Hg₂O·2HgCl. — Außer den genannten Mineralien fand sich noch *Kalomel* in bis 1,5 cm großen Krystallen und gediegen *Quecksilber*. Letzteres bildete auf allen Mineralien, abgesehen vom Kleinit, Tropfen oder in denselben Einschlüsse, trat aber außerdem auch mit pulverigen Oxychloriden gemischt als zähe, graue oder grüne Paste auf.

	Hg	Cl	O	SO ₄	N	H ₂ O	Summe
1.	85,86	7,30	—	3,10	2,57	1,03	99,86
2.	92,74	—	7,49	—	—	—	100,23
3.	88,61	7,83	3,75	—	—	—	100,19
4.	89,73	8,12	1,80	—	—	—	99,65.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 259—74. September. U. St. Geol. Survey. Washington.) ETZOLD.

G. F. Kunz u. H. S. Washington, *Bemerkung über die Gestalt der Arkansas-Diamanten*. Seit dem 1. Aug. 1906 sind in dem Peridotitstock von Murfreesboro,

Pike County, Arkansas, über 140 Diamanten gefunden worden. Die meisten Steine sind weiß, ganz rein, daneben finden sich aber auch gelbe, graue bis vollkommen schwarze, der schwerste wog 6,5 Karat. Die gewöhnliche Form ist der Achtundvierzigflächner, daneben treten aber auch Gestalten auf, die an Spinellzwillinge oder an die Calcitzwillinge von Cumberland erinnern. Mehrere Male konnten Einschlüsse von Hämatit, einmal solche von Rutil (?) beobachtet werden. Die meisten Steine lagen an der Oberfläche, einer aber wurde direkt dem Peridotit entnommen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 275—76. Sept. New-York.) ETZOLD.

Conyat, *Der Cölestin von Mokattam bei Cairo*. Vf. gibt das Achsenverhältnis 0,78105 : 1 : 1,28148, beschreibt die einzelnen Krystalotypen und spricht die Vermutung aus, daß die Färbung durch Flüssigkeitseinschlüsse, winzige Spältchen oder durch organische Substanz bedingt wird, denn es fand sich weder Fe_2O_3 , noch Al_2O_3 , sondern nur etwas CaO als Verunreinigung. D. 4,01. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 504—7. [9/9*].) HAZARD.

O. Tietze, *Die Phosphatlagerstätten von Algier und Tunis*. Vf. beschreibt die einzelnen Vorkommnisse geologisch, entnimmt aus der Literatur zahlreiche Analysen und fügt statistische Mitteilungen bei. Die technisch wichtigen Lagerstätten sind Flöze von einigen bis 30, ja bis 100 m Mächtigkeit auf dunklen, größtenteils wohl kretazeichen Grenzmergeln und unter Kalken mit Gastropoden, auf die Nummulitenkalke des unteren Eocän folgen. Die Flöze bestehen aus wenige cm bis 3 oder 4 m mächtigen eigentlichen Flözen und mit ihnen wechsellagernden phosphathaltigen Mergeln und Kalken mit Feuersteinen. Die Farbe ist grau, braun bis schwarz. Alle Phosphate werden durch das Trocknen leicht zerreiblich und geben beim Schlagen mit dem Hammer einen starken Geruch nach Erdöl. In dem diatomeenreichen Gemenge rundlicher oder eckiger Körnchen liegen größere tierische Reste, Kalkknuern, Gipskrystalle und ganze Gipsbänke. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 229—51. 27/8.) ETZOLD.

A. S. Eve und D. Mc Intosh, *Der Gehalt an Radium in typischen Gesteinen in der unmittelbaren Nähe von Montreal*. STRUTTS Unterss. haben bewiesen, daß die typischen Gesteine verschiedenster Herkunft einen mittleren Radiumgehalt von $1,4 \cdot 10^{-12}$ g im g besitzen (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 150; C. 1906. II. 1137), während nach RUTHERFORD ein Gehalt von $0,05 \cdot 10^{-12}$ g genügt, die Temperatur der Erde zu erklären. Da nun STRUTT kein einziges Mineral aus Amerika untersucht hat, so bemühen sich die Vff., diese Lücke auszufüllen, und analysieren eine Anzahl der verschiedensten Gesteine aus der Umgegend von Montreal. Je 100 g wurden fein pulverisiert, mit Na_2CO_3 und K_2CO_3 geschmolzen und mit W. ausgelaugt. Der Rückstand wurde mit Flußsäure gelöst, zur Trockne eingedampft und wiederum mit der oben genannten Mischung aufgeschmolzen. Aus der Gesamtsg. wurde nach längerem Stehen die Emanation ausgetrieben und im Elektroskop untersucht. In naher Übereinstimmung mit den Ergebnissen von STRUTT wurde in 9 Fällen ein mittlerer Gehalt von $1,1 \cdot 10^{-12}$ g Ra gefunden. Weitere Verss. zeigten, daß durch bloßes Erhitzen des festen Minerals nur ein Bruchteil der gesamten Emanation, je nach dem Mineral 10—80% ausgetrieben werden können. Für genaue Messungen muß man sich also der umständlichen Methode des Aufschließens bedienen. (Philos. Magazine [6] 14. 231—37. August. [Mai.] MC GILL Univ. Montreal.) SACKUR.

F. Henrich, *Beitrag zur Kenntnis der fossilfreien Taunusgesteine*. Vf. konnte im fossilfreien Taunusgestein Cu, Sn, Co und Ni nachweisen. Er erreichte dies

dadurch, daß er reichliche Mengen (15 g) mit kohlensaurem Natriumkalium aufschloß, die Kieselsäure abschied und in die h., salzsaure Lsg. H_2S einleitete. In dem entstandenen Nd. wurden dann die angeführten Elemente voneinander getrennt und in der Boraxperle nachgewiesen. Cu wurde elektrolytisch auf Platin niedergeschlagen und dadurch auch quantitativ zu 0,0013% bestimmt. Ni wurde nach Abscheidung des Co u. Fe dadurch nachgewiesen, daß sich nach Eindampfen mit ammoniakalischer Lsg. von α -Dimethylglyoxim dessen rotes Nickelderivat gebildet hatte. Zirkon ließ sich chemisch nicht auffinden, Vf. hält für möglich, daß es u. Mk. mit Zinnstein verwechselt worden ist. *Nachweis der Borsäure*: 15 g Gestein wurden mit kohlensaurem Na aufgeschlossen, der wss. Auszug mit HCl neutralisiert und eingedampft, die sich dabei abscheidende Kieselsäure wurde abfiltriert. Die eingedampfte M. wurde mit W. ausgezogen, der Auszug filtriert und wieder eingedampft. Der mit HCl angesäuerte Rückstand wurde mit viel A. verrührt u. nach 24 Stunden filtriert. Ein winziges Stückchen gelbes Curcuminpapier wurde dann in einem Porzellantiegel mit einem Teil des Filtrats übergossen, ein Tropfen HCl und ein Tropfen alkoh. Lsg. von krystallisiertem Curcumin zugesetzt und das Ganze im Wasserbade eingedampft. Die Ränder des Filtrierpapiers sowie der Tiegel färbten sich dabei bräunlich, wie es bei gleicher Behandlung durch schwache Boraxlsg. geschieht. Das braungewordene Filtrierpapier wurde zum sicheren Nachweis der Borsäure u. Mk. bei 100-facher Vergrößerung und Kondensorbeleuchtung mit einem Tropfen 13%iger Sodalg. angefeuchtet u. färbte sich dabei blau, blaugrau, violett und schließlich bräunlich, genau wie Papier, das in Boraxlsg. gelegen hatte. Nach dieser Methode kann man schon in 500, ja in 100 ccm Wiesbadener Kochbrunnenwasser die Borsäure leicht und sicher nachweisen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 253—56. 27/8. Wiesbaden.)

ETZOLD.

M. Rakusin, *Optische Untersuchung der Naphtha von der heiligen Insel*. Die Unters. wurde im Auftrage des geologischen Komitees in St. Petersburg ausgeführt. Vf. zeigt, daß diese Naphtha von derselben Herkunft ist, wie die anderen Naphthasorten des Bakuschen Rayons, d. h. zu ihnen in genetischer Beziehung steht. Sie dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts und ist sehr reich an „kohligen Substanzen“; D^{15} , 0,9438. Die optische Undurchlässigkeit beträgt $\frac{1}{8}\%$. — Die folgende Tabelle der Naphthafractionen gibt eine Vorstellung von dem technischen Wert der Naphtha:

Fraktionen	Ausbeute	D^{15} .	Farbe	Rk. mit CH_2COOH	Drehung in Ventzkegraden bei einer Röhrenlänge von		
					200 mm	100 mm	50 mm
1. Von 230–270°	2,86%	0,8520	gelblich	deutlich	+0,5°	—	—
2. „ 140–200° ¹⁾	10,54 „	0,8857	gelb	„	+0,5°	—	—
3. „ 200–230° ¹⁾	14,61 „	0,9078	dunkelgelb	„	—	+0,6° × 2	—
4. „ 230–250° ¹⁾	7,31 „	0,9250	orange	„	—	—	0,6° × 4
5. „ 250–270° ¹⁾	7,92 „	0,9273	orangerot	„	—	—	0,9° × 4
6. Rückstand	56,18 „	0,9761	schwarz	„	—	—	—
7. Verlust	0,58 „	—	—	„	—	—	—

¹⁾ Bei 25 mm.

(Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 39. 566—73. 10/8. Moskau.)

LUTZ.

M. Rakusin, *Optische Untersuchung der Berekeischen Naphtha*. Die Naphtha hat eine D^{15} , 0,8732 und die optische Undurchlässigkeit von $\frac{1}{4}\%$. Sie ist also

reicher an „kohligen Substanzen“ als die Naphtha von Balachany. Vf. bestätigt die Ansicht von CHARITSCHKOW, daß alle Naphthasorten des Kaukasus Abkömmlinge der GROSNYschen Naphtha sind, und daß zwischen allen ein genetischer Zusammenhang existiert. — Die Naphthafractionen drehen den polarisierten Lichtstrahl nach rechts, u. diejenigen, welche einen Kp. über 200° haben, enthalten Cholesterine. Die Unters. der einzelnen Destillate ergab die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate:

Fraktionen	Ausbeute	D ¹⁵ .	Färbung	Rk. mit CCl ₃ COOH	Drehung in Ventzkegraden bei einer Röhrenlänge von			
					200 mm	100 mm	50 mm	
1. Von 85–120°	2,88%	0,7287	} farblos	—	—	—	} geringe Drehung	
2. „ 120–210°	20,00 „	0,7985		—	—	+0,1° × 2		—
3. „ 210–250°	11,54 „	0,8148		—	—	+0,1° × 2		—
4. „ 250–275°	6,73 „	0,8488	gelblich	} Spuren einer Färbung dunkelrosa rot	—	—	<+0,1° × 4	
5. „ 275–290°	9,01 „	0,8557	gelb		—	—	+0,2° × 4	
6. „ 190–260° bei 40 mm . .	11,92 „	0,8901	farblos	rot	—	—	+0,3° × 4	
7. Rückstand . .	37,31 „	0,9397	schwarz	—	—	—	—	
8. Verlust . . .	0,61 „	—	—	—	—	—	—	

Der technische Wert der Naphtha erhellt aus den vorstehenden Ziffern. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 574—78. 10/8. Moskau.) LUTZ.

C. Engler und H. Sieveking, *Die Radioaktivität der Mineralquellen*. (Chem.-Ztg. 31. 811—13. 17/8. — C. 1907. I. 1219.) SACKUR.

C. Runge, *Über die Radioaktivität der Luft auf dem offenen Meere*. Auf einer Reise von Hamburg nach Algier wurde am Maste ein 18 m langer, auf ein sehr hohes negatives Potential aufgeladener Draht befestigt. Nach 30 Stunden wurde er auf einen kleinen Rahmen aufgewickelt und seine Aktivität mit dem Elektroskop untersucht. Er war stark aktiv, doch kann die Ursache der Aktivität nicht in Radiumemanation allein gesehen werden, weil noch eine merkliche Aktivität vorhanden war, nachdem alle von Ra herrührende induzierte Aktivität vollständig hätte zerfallen sein müssen. Auch mit der Zerfallsgeschwindigkeit der durch Thorium induzierten Aktivität sind die erhaltenen Zahlen nicht gut zu vereinigen. Zur Kontrolle wurden später analoge Unterss. im Laboratorium mit Radiumemanation gemacht; der Vergleich ergab, daß auf dem Meere noch eine andere Quelle der Radioaktivität vorhanden sein muß, deren Abklingungskurve, logarithmisch aufgetragen, etwa der Abklingungskurve der durch Ra erzeugten induzierten Aktivität parallel ist, vorher aber steiler und nachher flacher verläuft. Dieses Ergebnis wurde an verschiedenen Stellen des Meeres, auch in der Nähe der Küste bestätigt. Auf dem Hainberge bei Göttingen dagegen wurde nur eine Aktivität des Drahtes konstatiert, die sich völlig durch Radium- und Thoriumemanation erklären läßt. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 211—29.) SACKUR.

Henry S. Washington, *Die catalonischen Vulkane und ihre Gesteine*. Die Unters. der der Quartärperiode angehörigen Lavaströme und Aschenkegel in der jetzigen Provinz Gerona im nordöstlichen Spanien hat ergeben, daß dieselben

keine besondere petrographische Mannigfaltigkeit aufweisen. Es wurden Feldspatbasalte, Nephelinbasanite und Limburgite beschrieben und analysiert. Chemisch ergab sich dieselbe Einförmigkeit, bemerkenswert ist nur der auffallend hohe Gehalt an TiO_2 (3,83—4,92%), wie er nur von wenig anderen Orten bei ähnlichen Gesteinen bekannt ist. Auch NiO war stets vorhanden u. stieg bis zu 0,14% an. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 217—42. Sept. Locust, N.-J.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

G. Mars, *Ein Carbidbestimmungsapparat für Stahl und Eisen*. Vf. beschreibt einen App. zur quantitativen Best. des in technischen Eisenkohlenstofflegierungen enthaltenen Eisencarbids, der im Gegensatz zu dem von MYLIUS, FÖRSTER und SCHÖNE (Ztschr. f. anorg. Ch. 13. 38; C. 96. II. 860) benutzten Apparat gestattet, diese Best. einfach u. schnell unter Luftabschluß auszuführen. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 113—15. Abt. 4 [Metallographie].) RÜHLE.

H. Procter Smith, *Analyse von Generatorgas für den Maschineningenieur*. Die chemische Analyse von Generatorgas, d. h. der Prozentgehalt an CO , H_2 etc. genügt dem Ingenieur nicht zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit seines Gases. Vielmehr muß er die totale Verbrennungswärme des Gasgemisches kennen. Es ist nun leicht, diese auszurechnen, wenn man den Volumen-Prozentgehalt mit der Verbrennungswärme der Volumeneinheit jedes der einzelnen Gase multipliziert und dann die Einzelwerte addiert. Der Vf. teilt die Zahlenwerte dieser Reduktionsfaktoren mit, so daß mit ihrer Hilfe jeder Ingenieur aus der chemischen Analyse den Brennwert seines Gases berechnen kann. (Chem. News 96. 101. 30/8.) SACKUR.

A. Di Donna, *Über die Bestimmung der organischen Stoffe im Meerwasser und in viel Chloride enthaltenden Wassern und über eine Modifikation der Kubel-Tiemannschen Methode*. Bei den zur Best. der organischen Substanz im Meerwasser am meisten verbreiteten Methoden von KUBEL-TIEMANN, SCHULZE, TIDY-FRANKLAND braucht man eine Menge der KMnO_4 -Lsg., die mit der Menge der vorhandenen oxydierbaren organischen Stoffe nicht im Verhältnis steht. Der raschen Entfärbung des KMnO_4 folgt nämlich die B. eines rotbraunen, durch weiteren Zusatz von verd. H_2SO_4 (1 : 3) l. Nd., wodurch der Verbrauch an KMnO_4 bedeutend gesteigert wird. Diese Störung der Rk. ist den Chloriden zuzuschreiben; tatsächlich bringt eine Lsg. von chemisch reinem NaCl in dest. W. (durch Dest. mit einer alkal. Lsg. von KMnO_4 erhalten) dieselbe Wrkg. hervor wie das Seewasser. Die Entfärbung des KMnO_4 hängt von der Wrkg. der H_2SO_4 auf den Gehalt an Chloriden im W. ab, der vom Gehalt an organischen Stoffen scharf zu unterscheiden ist. — Um nun eine möglichst einwandfreie Methode zu erhalten, muß das Chlor vorher aus dem W. mittels Ag_2SO_4 ausgeschieden werden; Ag_2SO_4 stellt Vf. aus einer Lsg. von AgNO_3 her.

Man bestimmt zuerst den Chlorgehalt im W. mittels einer 4,794 g AgNO_3 im l. enthaltenden Lsg. (wovon 1 ccm genau 1 mg Cl entspricht), rechnet die mg Cl in HCl um (Multiplikation mit 1,0282) und multipliziert nochmals mit 4,2806, so erhält man die zur Ausscheidung des Cl als AgCl nötige Menge Ag_2SO_4 . Im übrigen verfährt man so (KUBEL-TIEMANN), daß man 5 ccm verd. H_2SO_4 und 10 ccm einer Lsg. von KMnO_4 hinzufügt, 10 Minuten auf einem Asbeststeller kocht, 10 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Oxalsäurelsg. hinzufügt und mit der Lsg. von KMnO_4 titriert. Auf diese Weise fand Vf. im W. des Hafens von Neapel am Morgen und Abend einen Gehalt an organischen Stoffen im l. von 8,6—9,09 mg (O-Verbrauch), in einer von Ver-

unreinigungen einigermaßen entfernten Lage (400 m vom Strande) 3,35 mg (O-Verbrauch). (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 516—20. 10/7. Neapel. Univ. Hygien. Inst. von VINZENZ DE GIAXA.) BLOCH.

R. Luther und Th. F. Rutter, *Zur jodometrischen Bestimmung von Chloraten*. Vanadinverb. beschleunigen die Rk. frischen Chlorats und Jodids in saurer Lsg. katalytisch außerordentlich stark. Man kann darauf unter Anwendung von vierwertigem Vanadin (Vanadylsulfat, VOSO_4) eine *jodometrische Best. der Chlorsäure* gründen. Wird z. B. eine abgewogene Menge KClO_3 mit überschüssigem KJ und H_2SO_4 versetzt, eine kleine Menge Vanadinverb. zugegeben, das Gemisch in geschlossenen Gefäß oder im Meßkolben mit gut eingeschlifftem Stöpsel 15 Minuten auf etwa 100° erhitzt, nach Abkühlung auf ein bestimmtes Volumen verd. und je 10 ccm mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat titriert, so wird die theoretisch berechnete Menge gefunden. Bei kleinen Chloratmengen müssen die Lsgg. vorher durch Auspumpen von Luft befreit werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 521—22. 10/7. [Januar.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Mikrochemischer Nachweis von sehr geringen Mengen Brom*. Die Bromverb. bringt man in trockener Form oder als konz. Lsg. (1—2 ccm) in einen kleinen Kolben, dessen Hals mit einem eingeschlifften Stopfen, welcher in eine nach unten gebogene, fein ausgezogene Röhre endigt, verschlossen werden kann. In den Kolben gibt man einige Tropfen konz. H_2SO_4 und gesättigter CrO_3 -Lsg., legt vor die Abzugsröhre ein sehr kleines Reagensröhrchen, beschickt dieses mit 1—2 Tropfen einer frisch bereiteten Anilinslg. und erhitzt den Inhalt des Kolbens einige Minuten zum Sieden. Das sich entwickelnde Brom wird vom Anilin absorbiert und dieses in Tribromanilin verwandelt, welches sich u. Mk. in Form eines Haufwerkes von sehr kleinen, dünnen Prismen, welche in ihrem Aussehen an Bakterien erinnern, zu erkennen gibt. Bisweilen finden sich u. Mk. auch größere Prismen oder lange Nadeln, aber stets ist das oben geschilderte, im Original durch eine Figur veranschaulichte Bild einer starken Kolonie von Einzelbakterien im Gesichtsfeld sichtbar. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 316—17. 15/8.) DÜSTERBEHN.

H. Cormimbœuf, *Bestimmung des wirklichen Jods im Rohjod oder sublimierten Jod*. Das nachstehend beschriebene Verf. ermöglicht die Entfernung von Cl u. Br, ist aber etwas umständlich. 3 g Jod bringt man in 25 ccm W., setzt portionsweise 1 g zuvor mit Ä. gewaschene Eisenfeile hinzu, rührt, bis eine farblose oder schwach grüne Fl. entstanden ist, filtriert in einen 250 ccm-Kolben hinein, wäscht das Filter aus und füllt das Filtrat bis zur Marke auf. 50 ccm der Fl. bringt man in einen 100 ccm-Kolben, setzt 0,5—1 g reine, trockene, zuvor in etwas W. gel. Soda hinzu, füllt mit W. bis zur Marke auf u. filtriert. 50 ccm des deutlich alkal. reagierenden Filtrats säuert man mit HNO_3 an, gibt $\frac{1}{4}$ Vol. Ammoniakfl. hinzu, filtriert wenn nötig und fällt das Jod durch AgNO_3 aus. Das Gewicht des AgJ gibt, mit 0,540 und darauf mit 10 multipliziert, die in der analysierten Probe enthaltene Menge an wahren Jod an. Zur Best. des event. vorhandenen Chlors neutralisiert man die ammoniakalische Mutterlauge durch HNO_3 und fällt mit AgNO_3 aus. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 307—8. 15/8.) DÜSTERBEHN.

H. Pellet, *Das Glühen des Bariumsulfats*. (Vgl. S. 183.). Zu der Mitteilung von TRUCHOT (S. 634) bemerkt Vf. folgendes. Erhitzt man die Muffel vorher auf die gewünschte Temperatur, welche ein rasches Trocknen gewährleistet, so hat man die Umwandlung des Bariumsulfids in Hydrat nicht zu befürchten, u. durch etwas längeres Glühen geht das event. entstandene Sulfid in Sulfat über. Sollte bei



größeren Mengen von BaSO_4 ein graugefärbtes Prod. entstehen, so beendige man das Glühen nach Zusatz einiger Tropfen rauchender oder gewöhnlicher HNO_3 , welche einen Tropfen H_2SO_4 enthalten. — Daß es auch bei der Best. der unl. gemachten *Kieselsäure* unzuweckmäßig ist, das Filter vor dem Glühen zu trocknen, wird dem Vf. von anderer Seite bestätigt. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 318 bis 320. 15/8.) DÜSTERBEHN.

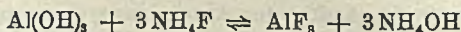
M. Emm. Pozzi-Escot, *Neue, sehr empfindliche Methode zum qualitativen Nachweis von Nickel*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß das Nickelmolybdat in einer wss., neutralen oder schwach sauren, genügend überschüssiges Alkalimolybdat enthaltenden Lsg. unl., das Kobaltmolybdat dagegen sl. ist. Man löst die Sulfide des Co und Ni, wie sie im Laufe der qualitativen Analyse erhalten werden, oder einfach die Salze dieser beiden Metalle in Königswasser, neutralisiert die Lsg. nahezu durch ein Alkali, gibt einen großen Überschuß von gesättigter Ammoniummolybdatlsg. hinzu u. erwärmt unter Rühren auf 70° . In Ggw. von Co nimmt die Lsg. eine Rosafärbung an, in Ggw. von Ni erscheint augenblicklich oder nach einigen Minuten ein grünlichweißer, krystallinischer Nd., bzw. eine Trübung. Bei Abwesenheit von Ni bleibt die Fl. absolut klar. Zn, Cd, Mn etc. geben ebenfalls Ndd., müssen daher vorher entfernt werden. — Ni läßt sich auf diese Weise noch in Ggw. einer 500-fachen Menge Co mit Sicherheit nachweisen. Einzig und allein in der Form von Kobaltaminsalzen wird auch das Co durch Alkalimolybdate gefällt, doch lassen sich die Kobaltaminsalze sehr leicht in Kobaltsalze verwandeln. — Dieses neue Verf. kann auch zum mikrochemischen Nachweis von Ni dienen; das Zinkmolybdat ist dem Nickelmolybdat sehr ähnlich, die Cd- u. Mn-Molybdate können dagegen mit dem Ni-Molybdat nicht verwechselt werden. Letzteres erscheint in der Form kleiner, viereckiger Blättchen. — Die reinen Kobaltsalze des Handels enthielten, in der angegebenen Weise geprüft, eine sehr geringe Menge Ni. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 435—36. [19/8.*]) DÜSTERBEHN.

Hermann Grossmann und Bernhard Schück, *Die Bestimmung des Nickels als Nickeldicyandiamidin und seine Trennung von Eisen und Aluminium*. (Vgl. S. 742.) Die früher beschriebene Ni-Best. kann dahin vereinfacht werden, daß das *Nickeldicyandiamidin* selbst in wasserfreier Form gewogen werden kann, indem man es in einem Porzellan-Goochtiiegel filtriert und bei 115° bis zur Konstanz trocknet. Das wasserfreie Salz ist fleischfarben. — Die Trennung vom Eisen wird in gewöhnlicher Weise durch Abscheidung als Nickeldicyandiamidin bewirkt, nachdem das Fe durch Zusatz von Weinsäure vor der Fällung durch Alkali geschützt worden ist. Für die darauffolgende Best. des Fe ist es von Wichtigkeit, daß die anwesende Menge Weinsäure nicht zu groß ist, da es dann durch Aufkochen der verd. alkal. Weinsäurelsg. quantitativ als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ niedergeschlagen werden kann. Die komplexen Nickelalkalitartrate werden durch Dicyandiamidinsalz quantitativ gefällt. Für die Durchführung der Trennung wird folgender Weg vorgeschlagen: Zur konz. Ni-Fe-Lsg. wird auf 0,2 g der Metalle 0,5—1 g Seignettesalz gegeben und darauf das Ni gefällt. Das Filtrat wird aufgekocht, das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ noch einmal in Mineralsäure gelöst und mit NH_3 gefällt. Die Trennung vom Aluminium erfolgt genau ebenso. Zur Best. des Al muß aber die Weinsäure nach dem Eindampfen mit konz. H_2SO_4 und etwas rauchender HNO_3 zerstört werden. (Chem.-Ztg. 31. 911—12. 14/9.) FRANZ.

F. Willy Hinrichsen, *Über Phosphorbestimmung in Calciumcarbid*. Bei dem Verfahren von LUNGE und CEDERCREUTZ (Ztschr. f. angew. Ch. 10. 651; C. 97. II. 1058) kommen gelegentlich Explosionen beim Durchleiten des C_2H_2 durch die

Lsg. des Na-Hypochlorits vor, und, was wichtiger ist, es wird auch nicht der gesamte im C_2H_2 enthaltene P zurückgehalten. Zum Teil tritt der P nämlich als Bestandteil gewisser flüchtiger organischer Verbb. auf, die durch das Na-Hypochlorit nicht zers. werden. Da zur Zeit über die Bedeutung dieser organischen P-Verbb. für die Entzündlichkeit und Giftigkeit des C_2H_2 , nichts Näheres bekannt ist, empfiehlt Vf., bei Carbidunterss. das Verf. von LIDHOLM (Ztschr. f. angew. Ch. 17. 1452; C. 1904. II. 1341) anzuwenden, bei dem auch der in organischer Bindung vorhandene P mit bestimmt wird. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 110—12. Abt. 5 [allgem. Chemie].) RÜHLE.

F. Willy Hinrichsen, *Über die Bestimmung von Aluminium in Mineralien.* Die Fällung von $Al(OH)_3$ mittels NH_3 wird durch Fluor, das durch das Abrauchen des Silicates mit Schwefelsäure-Flußsäure in das Reaktionsgemisch gelangt, beeinträchtigt. Es bildet sich hierbei NH_4F , das auf $Al(OH)_3$ nach der Gleichung:



lösend wirkt. Bei Ggw. genügender Mengen NH_4F (z. B. auf 0,1566 g Al_2O_3 , 0,600 g NH_4F) kann die Fällung des Al als $Al(OH)_3$ völlig verhindert werden. Durch das gleichzeitige Auftreten eines Doppelsalzes ($NH_4)_2AlF_6$ ist die Unters. dieses Vorganges sehr erschwert. Es fragt sich nun, ob im Laufe der Analyse die B. von NH_4F in dem Maße erfolgen kann, daß bei Al-Bestst. in Silicaten beim Abrauchen mit Schwefelsäure-Flußsäure so erhebliche Fehler entstehen können, wie sie Vf. bei Parallelbestst. durch Aufschließen der Silicate mit $NaKCO_3$ erhalten hat. Zu dem Zwecke wurde ein Gemisch von H_2SO_4 und HF nach Zusatz wechselnder Mengen von Al_2O_3 bis zur Entw. von SO_3 -Dämpfen erhitzt und dann in der Fl. der Gehalt an Fluor nach SAHLBOM und HINRICHSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2609; C. 1906. II. 1459) bestimmt. Es zeigte sich, daß bei Anwendung von etwa 0,3 g Al_2O_3 bereits mehr als 0,1 g Fluor, entsprechend 0,2—0,3 g NH_4F , zurückgehalten werden, die nach den Verss. des Vfs. in der Tat recht erhebliche Verluste an Al_2O_3 bedingen können. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich auf die B. von schwer zersetzbarem AlF_3 zurückzuführen. Die Fällung der Al_2O_3 mit NH_3 nach dem Abrauchen der Substanz mit Schwefelsäure-Flußsäure gibt daher nur dann richtige Ergebnisse, wenn die Fl. vorher zur Trocknis eingedampft und der Rückstand schwach geglüht wird, wobei AlF_3 in Al_2O_3 übergeht. Der Tiegel ist hierbei bedeckt zu halten und allseitig gleichmäßig zu erhitzen, damit sublimierendes AlF_3 sich nicht als solches kondensieren kann, sondern sogleich in Oxyd umwandeln muß. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 136—45. Abt. 5 [allgem. Chemie].) RÜHLE.

F. Willy Hinrichsen und **O. Bauer**, *Zum mikrochemischen Nachweis von Schwefel, Selen und Tellur im Kupfer.* Zum Nachweis von Selen-, Tellur- und Schwefelkupfer in Cu geben HEYN und BAUER (Metallurgie 3. 73. [1906.] „Kupfer und Schwefel“) folgende Rkk. an: Die Späne der Legierung werden mit einer Lsg. von 10 g KCN in 100 g W. im Probirröhrchen übergossen und schwach erwärmt. Dann werden einige cem A. und weiter eine Lsg. von Cd-Acetat (25 g in 200 g konz. Essigsäure auf 1 l mit W. aufgefüllt) hinzugefügt. Ist im Cu Kupfersulfür vorhanden, so entsteht sofort ein gelber Nd. Bei Ggw. von Se im Cu entsteht unter gleichen Verhältnissen ein orangerot gefärbter Nd. Ist Te vorhanden, so bildet sich beim Übergießen der Späne mit KCN-Lsg. eine rote Färbung und nach Zusatz von A. und Cd-Acetat ein grauschwarzer Nd. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Se und Te im Cu bilden sich beide Ndd. übereinander.

Die Vff. geben für diese 3 Rkk. die theoretische Erklärung. 1. Nachweis

von S. Kommt festes Schwefelkupfer mit KCN-Lsg. zusammen, so löst sich das Sulfid gemäß seiner Löslichkeit auf, und es tritt, da diese äußerst gering ist, vollständige Spaltung des gel. Anteiles in die Ionen Cu'' und S'' ein. Erstere bilden aber mit den CN-Ionen sofort komplexe Cu-CN-Ionen, so daß weitere Anteile des festen Schwefelkupfers in Lsg. gehen können; dies wiederholt sich, bis sämtliches Schwefelkupfer gel. ist. In der Lsg. sind dann neben K' - und CN' -Ionen komplexe Cu-CN-Ionen und S'' -Ionen vorhanden, von denen letztere bei Zusatz von Cd-Acetat durch den Nd. des gelben Schwefelcadmiums nachgewiesen werden. — 2. Der Nachweis von Se ist auf Grund ähnlicher Vorgänge zu erklären. In beiden Fällen macht A. die Rk. deutlicher. — 3. Nachweis von Te. Zunächst tritt derselbe Lösungsvorgang wie beim Sulfid und Selenid ein. In Lsg. befinden sich K' -, CN' - und Te'' -Ionen neben komplexen Cu-CN-Ionen. Die K' - und Te'' -Ionen bilden Kaliumtellurid, das zum größten Teile unter Abspaltung von Tellurwasserstoff hydrolytisch gespalten ist; letzterer wieder zers. sich unter dem Einflusse des im W. gel. O oder des O der Luft unter Abscheidung elementaren Te, das sich in den noch vorhandenen Tellurionen unter B. von Polytellurionen auflöst. Solche Polytelluridlgg. sind rotviolett gefärbt. Sie entfärben sich aber bald beim Schütteln an der Luft unter Abscheidung von Te in Form grauer Schuppen. Zusatz von A. und Cd-Acetat ist also zum Nachweis des Te im Cu nicht erforderlich. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 119—21. Abt. 5 [allgem. Chemie] u. Abt. 4 [Metallographie].) RÜHLE.

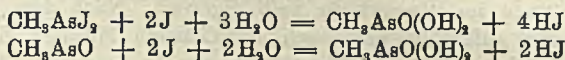
F. Willy Hinrichsen, *Über die maßanalytische Bestimmung von Titan*. Der Vf. benutzt die Wrkg. des FeCl_3 , sich mit TiCl_3 nach $\text{TiCl}_3 + \text{FeCl}_3 = \text{TiCl}_4 + \text{FeCl}_2$ umzusetzen (vgl. KNECHT, HIBBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1549; C. 1903. II. 145), zur Best. des vierwertigen Titans, welches letztere er zur dreiwertigen Stufe zuvor reduziert. Er nimmt die Reduktion mit 50%ig. Zink-Magnesium in der Wärme in stark salzsaurer Lsg. vor, wobei die Rk. in weniger als einer Stunde beendigt ist. Er erhitzt also in einem mit Bunsenventil versehenen Erlensmeyerkölbchen, bis alles Zink-Magnesium aufgebraucht ist, und titriert unmittelbar im Kölbchen mit FeCl_3 -Lsg. nach Zusatz von einigen Tropfen Rhodankaliumlgg. als Indicator. Die Anwesenheit von Fe stört die Best. des Ti nicht. — Zur Ermittlung des Fe-Gehaltes neben Ti kann man unmittelbar nach dem ROTHESchen Schüttelverf. der salzsauren Lsg. das Fe mittels Ä. entziehen und Fe und Ti für sich titrieren oder das indirekte Verf. von GALLO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 325; C. 1907. I. 1600) benutzen, in einem Teile der Fl. Fe und Ti nach der Reduktion durch Titrieren mit KMnO_4 , in einem anderen das Ti nach obiger Methode bestimmen; bei Ggw. von Al schüttelt man zunächst das FeCl_3 mit Ä. aus, stellt sodann das Gesamtgewicht der Oxyde von Al und Ti nach der Fällung mit NH_3 fest und titriert das Ti in einem anderen Teile der Lsg. mit FeCl_3 . — Die salzsaure Lsg. läßt sich bequem durch Fälln der beim Aufschluß mit KHSO_4 erhaltenen schwefelsauren Salze mit NH_3 in der Kälte und Lösen der Hydroxyde in konz. HCl gewinnen. (Chem.-Ztg. 31. 738. 24/7.) BLOCH.

P. Heermann, *Zinngehalt und Volumengewichte reiner Chlorzinnlösungen*. Vf. teilt eine Tabelle zur Ermittlung des Zinngehaltes aus den Bé.-Graden mit. Zur Ermittlung der Werte diente das durch wiederholtes Ausfrieren aus W. gereinigte Salz $\text{SnCl}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. (Chem.-Ztg. 31. 680. 6/7.) BLOCH.

René Duchemin und Gaston Criquebeuf, *Volumetrische Bestimmung der gebundenen organischen Säuren*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 831—33. 5/8. — C. 1907. I. 1601.) DÜSTERBEHN.

Domenico Ganassini, *Über den chemisch toxi-kologischen Nachweis von Blausäure*. (Vergl. Vf., Boll. della società med.-chirurgica di Pavia; C. 1904. II. 718; Boll. Chim. Farm. 43. 715; 44. 519. 558; 45. 745; C. 1904. II. 1663; 1905. II. 1036; 1906. II. 1783.) Vf. bespricht noch einmal eingehend die Ver-ss. und Folgerungen von DE DOMNICIS (Boll. Chim. Farm. 44. 337. 737; 45. 367; C. 1905. II. 265; 1906. I. 66; II. 620) und teilt schließlich noch eigene Tiervers. mit, die wiederum seine Ansicht bestätigen, daß die subcutan eingeführte Blausäure auch nicht zum Teil durch die Lungen ausgeschieden wird. (Boll. Chim. Farm. 46. 318—21. April. 351—55. Mai. 496—501. u. 538—41. Juli 1907. [1/10. 1906.] Pavia. Physiolog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. Bougault, *Bestimmung des Methylarsiniodids und -oxyds*. (Vgl. S. 1116.) Wie das Methylarsenik, wird auch das Methylarsiniodid und -oxyd durch Jod zu Methylarsinsäure oxydiert. Diese Rkk.:



verlaufen quantitativ und augenblicklich u. können daher zur jodometrischen Best. der beiden Verbh. dienen. In gleicher Weise dürften auch die Homologen des Methylarsiniodids und -oxyds reagieren. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 193 bis 194. 1/9.) DÜSTERBEHN.

Carlo Conti, *Anwendung der Reaktion von Cyankalium auf Kupfersalze in alkalischer Lösung zur Bestimmung von Glucose*. Zur Erleichterung u. Beschleunigung der Best. der Glucose mit FEHLINGScher Lsg. benutzt Vf. die Eigenschaft des KCN, die alkal. Lsgg. der Cu-Salze unter B. des Doppelsalzes, $\text{Cu}(\text{CN}) \cdot 2\text{KCN}$, zu entfärben. Die betreffende Lsg., zweckmäßig 5%ig., muß farblos sein u. wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit stets frisch bereitet werden. Man bestimmt zunächst, wieviel ccm der Cyanidlsg. erforderlich sind, um vollständig 1 ccm der FEHLINGSchen Lsg. zu entfärben, wobei man zweckmäßig ein konisches Bechergläschen benutzt. Man stellt sich dann eine etwa 1%ig. Lsg. der Glucose her, gießt in eine bestimmte Zahl von ccm des Reaktivs ein bekanntes Volumen der Zuckerlsg., die es nicht völlig reduzieren kann, kocht einige Minuten, läßt abkühlen, bringt auf ein bestimmtes Volumen, filtriert, nimmt vom Filtrate eine Menge, die 1 ccm des Reaktivs entspricht, und bestimmt dann die Menge der zur Entfärbung erforderlichen Cyanidlsg. Die Differenz zwischen der zuerst und der jetzt angewandten Menge stellt die Menge des reduzierten Kupfers dar. Sind z. B. zur Entfärbung von 1 ccm Reaktiv 3 ccm u. bei der zweiten Best. 2 ccm der KCN-Lsg. erforderlich; hat man ferner 5 ccm des Reaktivs und 1 ccm der Zuckerlsg. angewandt, u. entspricht 1 ccm der zur Entfärbung von 1 ccm des Reaktivs erforderlichen KCN-Lsg. 0,005 Glucose, so hat man: $3 \times 5 = 15$ ccm KCN = 0,025 Glucose, bezw. $2 \times 5 = 10$ ccm KCN; Differenz daher 5 ccm KCN, die nach der Gleichung: $15 : 0,025 = 5 : x$; $x = \frac{0,025 \times 5}{15} = 0,008 = 0,08\%$ Glucose ergeben. Bei sehr gefärbten Zuckerlsgg. wird man sie natürlich erst entfärben müssen. (Boll. Chim. Farm. 46. 609—10. August. [14/5.] Livorno. Militärhospital.) ROTH-Cöthen.

J. G. Slobinski, *Die Zuckerbestimmung in getrockneten Schnitzeln*. Man hat zu unterscheiden zwischen den gewöhnlichen Trockenschnitzeln, herrührend vom Diffusionsverf., den Zuckerschnitzeln, vom STEFFENSchen Verf., und den Melasseschnitzeln, erhalten durch Vermengen gewöhnlicher Trockenschnitzel mit Melasse. Sie sind sowohl voneinander, als auch unter sich sehr verschieden

hinsichtlich ihres Futterwertes; ihr wertvollster Bestandteil ist der Zucker, für dessen Best. ein genaues und handliches Verf. noch nicht vorliegt. Die genaue Kenntnis des Zuckergehalts der Trockenschnitzel ist aber für die Betriebskontrolle in den Zuckerfabriken wichtig. Vf. hat deshalb vergleichende Unterss. über die Best. des Zuckergehalts in Trockenschnitzeln mit 4 Verff. ausgeführt; die zu den Verss. verwendeten Schnitzel waren nach dem STEFFENSchen Verf. erhaltene Zuckerschnitzel; sie wurden zunächst etwas getrocknet und dann zu Pulver zermahlen, wodurch eine genauere Probeentnahme und schnellere Ausführung der Extraktion oder Digestion ermöglicht wurde. Die geprüften Verff. sind: 1. Das Verf. des doppelten Volumens. 2. Alkoholische Extraktion. 3. Wässrige Extraktion. 4. Das vom Vf. abgeänderte FRÜHLINGSche Verf.

1. *Zuckerbestimmung in Trockenschnitzeln nach dem Verf. des doppelten Volumens.* Es werden $\frac{1}{4}$ (6,5 g) und $\frac{1}{2}$ (13,0 g) Normalgewicht der Schnitzel bei 20° in Maßkolben von 200 ccm mit Bleiessig versetzt, mit W. bis nahe an die Marke aufgefüllt und 1 Stunde im Wasserbade heiß digeriert. Nach dem Abkühlen wird bei 20° zur Marke aufgefüllt und nach sorgfältigem Mischen filtriert und im 400 mm-Rohr polarisiert. Ist a die Polarisation der $\frac{1}{4}$, b der $\frac{1}{2}$ Normalgewichtsmenge und M das Volumen des unlöslichen Rückstandes (Markssubstanz), so ist: $b : 2a = (200 - M) : (200 - 2M)$. Hiernach berechnet sich: $M = 100 \frac{b - 2a}{b - a}$, u. der wirkliche Zuckergehalt: $Z = b \cdot \frac{100 - M}{100}$, oder $= a \cdot \frac{200 - M}{100}$.

2. *Zuckerbestimmung in Trockenschnitzeln nach dem Verfahren der alkoholischen Extraktion.* $\frac{1}{4}$ -Normalgewicht wird im SOXHLETSchen App., nach vorherigem Aufquellen mit A. und Versetzen mit Bleiessig, mit 60%ig. A. extrahiert, und zwar um die Extraktion zu beschleunigen und der teilweisen Zers. des Zuckers vorzubeugen, im Vakuum (620 mm Hg-Säule). Der Extrakt ist im 200 ccm-Maßkolben aufzufangen, bei 20° zur Marke aufzufüllen u. nach dem Filtrieren zu polarisieren. — 3. *Zuckerbestimmung in Trockenschnitzeln nach dem Verf. der wässrigen Extraktion.* Die Extraktion wird wie unter 2., nur mit destilliertem W., ausgeführt. — 4. *Zuckerbestimmung in Trockenschnitzeln nach dem abgeänderten Frühlingischen Verf.* $\frac{1}{2}$ -Normalgewicht wird in einem Kolben mit 15 ccm Bleiessig versetzt und 185 ccm W. durch Abwägen hinzugefügt; der verschlossene Kolben wird 2 Stunden geschüttelt. Polarisiert wird im 400 mm-Rohr; das Ergebnis ist zu verdoppeln. Der so erhaltene verdoppelte Wert P für die Polarisation der Trockenschnitzel ist aber etwas geringer als der wirkliche Wert des gesuchten Zuckergehalts Z , infolge des Wassergehalts W der Trockenschnitzel u. der durch die Lsg. des Zuckers bedingten Volumenvergrößerung. Es berechnet sich Z aus P mit Hilfe der Formel:

$$Z = \frac{P}{200} \left(200 + \frac{13 W}{100} + \frac{13 P}{160} \right),$$

deren Ableitung im Original nachzulesen ist. Der bei allen 4 Verff. verwendete Bleiessig wurde in stets gleichen Mengen verwendet, u. zwar auf 1 Normalgewicht Schnitzel 30 ccm, auf $\frac{1}{2}$ — 15 und auf $\frac{1}{4}$ — 7,5 ccm; ein etwaiger Einfluß des Bleiessigs auf die Genauigkeit der Analyse war somit — relativ — ausgeschaltet.

Die Ergebnisse der Verss. sind: 1. Die wss. Extraktion gibt etwas kleinere Werte als die alkoh., vielleicht weil der Kp. des wss. Extrakts etwas höher liegt als der des alkoh., u. somit bei jenem eine etwas weitergehende Zers. des Zuckers eingetreten sein kann als bei diesem; es kann aber auch der in den Schnitzeln anscheinend vorhandene linksdrehende Körper durch A. weniger als durch W. ausgelaugt werden. Hieraus folgt, daß die alkoh. Extraktion genauere Werte als die wss. gibt. — 2. Die wss. Digestion des $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ Normalgewichts gibt bei Be-

rücksichtigung des Volumens der Marksubstanz zu niedrige Werte für den Zuckergehalt, weil in den Poren der Schnitzel Luftbläschen zurückbleiben; da ihre Menge sehr verschieden sein kann, schwanken die nach diesem Verf. erhaltenen Werte stark. Wird aber nach der Digestion die Luft aus den Schnitzeln mit der Luftpumpe abgesaugt, so ergeben sich bei der Polarisation Werte, die den bei der Extraktion mit A. erhaltenen entsprechen. — 3. Die nach dem abgeänderten FRÜHLINGSchen Verf. erhaltenen Werte fallen im allgemeinen mit den bei der alkoh. Extraktion erhaltenen zusammen.

Die Best. des Gewichtes, des Volumens und der D. der Marksubstanz geschah mit den Rückständen von der alkoh. und der wss. Extraktion der Schnitzel, indem jene zunächst bei 110° unter Luftleere von 600 mm getrocknet u. nach dem Wägen in einen austarierten Kolben gebracht wurden; die Abnahme des Fassungsvermögens desselben entspricht dem Volumen der Rückstände. Im Durchschnitt aller, zum Teil von Gartz ausgeführten Bestat. beträgt das:

	bei Zusatz von Bleiessig	ohne Zusatz von Bleiessig
Gewicht der Marksubstanz .	15,61 g = 60,0%	11,34 g = 43,6%
Volumen „ . . .	7,87 ccm	7,03 ccm
Spez. Gew. „ . . .	1,98	1,61

Die Zahlen beziehen sich auf das Normalgewicht (26 g) Zuckerschnitzel bei Auslaugung. Über eine andere Art der Best. des Gewichtes der Marksubstanz ist das Original nachzulesen.

Aus der Marksubstanz der Schnitzel können neben verschiedenen N-haltigen Substanzen auch linksdrehende Metapektinate und rechtsdrehende Parapektinsäure in Lsg. gehen; letztere wird durch Bleiessig gefällt, kann also auf die Polarisation keinen Einfluß ausüben, erstere dagegen werden hierdurch nicht gefällt, vermögen also unter Umständen (h. Extraktion u. Ggw. von Bleiessig) eine geringe Verringerung der Polarisation herbeizuführen.

Von den geprüften Verff. hat sich nun die alkoh. Extraktion unter Luftleere (550—620 mm Hg-Säule) am besten bewährt. Vf. gibt eine genaue Beschreibung des Verf. (s. o.) u. erläutert die Apparatur durch eine Abbildung. Wird das Normalgewicht (26 g) an Schnitzeln verwendet, der Extrakt auf 200 ccm aufgefüllt und im 400 mm-Rohr polarisiert, so gibt der hiernach gefundene Wert unmittelbar den Prozentgehalt der Schnitzel an Zucker an. Das Verf. ist indes für die Fabrikpraxis zu umständlich; hierfür ist das abgeänderte FRÜHLINGSche Verf. (s. o.) am geeignetsten, das leicht anwendbar und genau ist, da weder das Volumen der Marksubstanz, noch das der Luft dabei von Einfluß ist. Um die Berechnung der Ergebnisse zu erleichtern, hat Vf. die verschiedenen Werten von W u. P entsprechenden Werte der beiden Formelglieder in 2 Tabellen zusammengestellt.

Gewöhnliche Trockenschnitzel (13 g), die im Durchschnitt 5% Zucker enthalten, kann man, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, in einem Kolben von 206 ccm Inhalt (6 ccm entsprechen etwa dem Markvolumen von 13 g solcher Schnitzel unter Berücksichtigung des Volumens des Bleiessigniederschlags und der Luft) digerieren; die Polarisation im 400 mm-Rohr gibt dann verdoppelt die Zuckerprocente an. Für Zuckerschnitzel, deren Zuckergehalt bis auf 40% steigen kann, ist dagegen eine solche angehärtete Best. im 204 ccm-Kolben (4 ccm entsprechen etwa dem Markvolumen von 13 g solcher Schnitzel wie oben) wegen der erheblichen Fehler, die hierbei entstehen können, für die Fabrikpraxis nicht empfehlenswert. Nimmt man an, daß die Menge des unl. Rückstandes um 2 ccm nach oben und unten um die Durchschnittswerte von 6 und 4 ccm schwanken kann, so wird hierdurch im ersten Falle nur ein Fehler von $\pm 0,05\%$, im zweiten dagegen

von $\pm 0,4\%$ Zucker bedingt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 869—93. September. Berlin. Inst. f. Zucker-Ind.) RÜHLE.

C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs, *Über die Farbenreaktionen der Lignocellulosen*. Zweck der Unterss. ist, festzustellen, ob die Rkk. der Lignocellulose mit Phloroglucin und Basen (Dimethyl-p-phenylendiamin) für den eigentlichen Lignonkomplex oder für die Nebenprodd. charakteristisch sind. — Die Hauptrk. zwischen der Lignocellulose und Phloroglucin ist quantitativ und unabhängig von der Farbenrk. Letztere ist auf ein assoziiertes Nebenprod. zurückzuführen und stellt nur die Wrkg. eines Teils des gesamten Phenols dar, welches sich synthetisch verbindet. — Bei den Rkk. mit Basen ist der Umfang, in welchem die Umsetzung sich vollzieht, eine Funktion der Reaktionsbedingungen, ähnlich wie bei der Verb. der Lignocellulosen mit Farbstoffen.

Einw. des Phloroglucins auf die Lignocellulosen. Die Grenze der B. eines gefärbten Körpers wird bereits bei einer weniger als 1% der Lignocellulose betragenden Phloroglucinmenge erreicht. Bei der weiteren Vereinigung der beiden Komponenten entsteht eine durch Waschen mit W. nicht wieder zerlegbare Substanz. Zur Ermittlung der maximalen Absorption des Phloroglucins gestalteten die Vf. dessen Umsetzung mit Furfurol bei Ggw. von 12% ig. HCl zu einer einfachen, volumetrischen Methode aus (vgl. folgendes Ref.). Holzschliffpapier gibt mit Phloroglucin noch in Lagg. 1 : 30 000 eine sichtbare Färbung u. kann infolge dessen als sehr empfindlicher Indicator dienen. — Das Verhalten chlorierter und acetylierter Jutfaser bei der Phloroglucinabsorption läßt darauf schließen, daß die Konstitution des Lignonkomplexes in der Jute weder bei der Chlorierung, noch bei der Acetylierung eine wesentliche Veränderung erleidet. Das Verschwinden der Farbenrk. steht im Einklang mit der Anschauung, daß diese auf ein Nebenprod. aus der Furfurolreihe zurückzuführen ist, das sich infolge der Ggw. einer freien CHO-Gruppe mit der Acetylgruppe vereinigen kann. — Die synthetische Phloroglucink. der Lignocellulose steht mit der typischen Chinongruppe des Lignons im Zusammenhang. Zu der Menge der Furfurol liefernden Bestandteile der Lignocellulose besteht keine Beziehung.

Rkk. der Lignocellulose mit Basen. Untersucht am Beispiel des *Dimethyl-p-phenylendiamins*. Es handelt sich nicht um Rkk. der eigentlichen Lignocellulosen, sondern aldehydartiger Nebenprodd., bzw. derjenigen Gruppen, die zum Übergang in Aldehyd geneigt sind. Die sich schließlich einstellende Verteilung der Base zwischen Lignocellulose und Lsg. stellt ein durch Konzentration etc. bedingtes Gleichgewicht dar. — Die Rk. mit *Phenylhydrazin* zeigt den allgemeinen Typus, nur findet in der 1. Phase eine vollkommene Absorption statt. Die reagierenden, aldehydischen Bestandteile sind die gleichen wie bei der Färbung mit Phloroglucin, denn die Lignocellulosen färben sich nach der Behandlung mit Phenylhydrazin erst dann wieder mit Phloroglucin, wenn sie zuvor einer langen Einw. der das Phenol enthaltenden sauren Fl. ausgesetzt werden. Die Phenylhydrazone sind widerstandsfähiger als die mit Mono- und Diaminbasen erhaltenen, durch SS. u. Basen leicht wieder spaltbaren Derivate. — Durch die unter teilweiser Bleichung erfolgende Vereinigung der Lignocellulosen mit *Hydroxylamin* wird die Fähigkeit zur B. von Färbungen mit Anilin oder Diaminen aufgehoben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3119—26. 20/7. [10/6.]) BLOCH.

C. F. Cross, E. J. Bevan u. J. F. Briggs, *Lignon-Phloroglucidbildung ohne Farbenreaktion. Quantitative Bestimmung des Holzschliffs*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Die quantitativ verlaufende Hauptrk. liefert einen genaueren Maßstab für die Best. der Lignocellulose als die Farbenrk. — Man digeriert die Lignocellulose 16 Stdu.

mit einer n. Lsg. von Phloroglucin in HCl bei gewöhnlicher Temperatur und bestimmt das überschüssige Phloroglucin. Zur Kontrolle bestimmt man auch die Gewichtszunahme der Fasersubstanz; das bei der Rk. abgespaltene W. kommt nicht in Betracht. — Die Best. des verbrauchten Phloroglucins erfolgt durch Rücktitration mit Furfurol- oder Formaldehydlsg. bei ca. 70°. Gleichzeitig titriert man eine aliquote Menge der ursprünglichen Phloroglucini-lsg. unter denselben Bedingungen. Die Titrationsmethode ist also empirisch und setzt keine stöchiometrisch bestimmte Verb. von Aldehyd und Phenol voraus. — Erforderliche Lsgg.: 2,5 g Phloroglucin in 500 ccm HCl (D. 1,06); 2 g Furfurol oder 2 ccm 40%ig. Formaldehyd in 500 ccm HCl (D. 1,06). Als Indicator dient halbleimtes Zeitungspapier. (Chem.-Ztg. 31. 725—27. 20/7.)
BLOCH.

Huguet, *Die Analyse des Harns*. Allgemeine Bemerkungen über die Eigenschaften und Zus. des Harns, über den Umfang der einfachen Harnanalyse vom Typ PR und die Art und Weise, wie dem Arzt die Analysenresultate mitzuteilen sind. Die Analyse vom Typ PR soll umfassen: eine Best. des Extraktes, der N-Substanzen, der Mineralsubstanzen, der ternären Substanzen, der D., der Oberflächenspannung, der Farbe, der Acidität, des Zuckers u. des Eiweißes, sowie eine kryoskopische und mkr. Unters. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 313—16. 15/8.)

DÜSTERBEHN.

E. Rupp u. K. Seegers, *Über Indicatoren zur Titration von Chinabasen*. Im Verlaufe einer Arbeit, welche den planmäßigen synthetischen Aufbau von Indicator-substanzen bestimmt abgestuften Aciditätsgrades zum Gegenstand hatte, und über welche an anderer Stelle berichtet werden wird, haben Vff. die dargestellten Polyhalogen- u. Nitrophenolphthaleine und Phthaleinazokombinationen auch an Chinin-lsgg. durchgeprüft u. zu Hämatoxylin in Vergleich gesetzt. Die Ergebnisse waren folgende. Das Hämatoxylin als *Indicator für Chininbasen* ist in allen Fällen, wo es sich um farblose oder annähernd ungefärbte Lsgg. handelt, mit Vorteil durch *Dinitrophenolphthalein* oder praktischer u. einfacher durch *p-Nitrophenol* ersetzbar. In Fällen, wo stärker gefärbte Lsgg. vorliegen, vermag *Tetrachlortetrabromphenolphthalein* gute Dienste zu leisten. Die Indicatoren werden in 1%ig. alkoh. Lsg. angewandt, von der im ersten Falle ca. 10—20, im letzteren Falle ca. 20—30 Tropfen verwendet werden. Die Umschlagsfarbe in alkal. Lsg. ist gelb bei den beiden Nitrokörpern, blau bei dem Halogenphthalein. Die Titrationsgemische sind so weit mit A. zu versetzen, daß keinerlei Alkalöidausscheidungen auftreten, durch welche der Indicator größtenteils mit niedergerissen u. infolgedessen unempfindlich gemacht wird. Die Chinaalkaloide verhalten sich diesen Indicatoren gegenüber wie einsäurige Basen. (Apoth.-Ztg. 22. 748—50. 4/9. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

J. Rothe, *Zur quantitativen Untersuchung von organischen Stoffen auf Metalle*. Ist Verflüchtigung von Mineralbestandteilen beim Veraschen zu befürchten, empfiehlt es sich, eine gröblich zerkleinerte trockene Probe der zu untersuchenden Substanz — Fll. sind zuvor zur Trocknis zu verdampfen — in einem Ruudkolben mit 10 bis höchstens 15 ccm rauch. HNO₃ (leicht entzündliche Stoffe sind zuvor mit der vierfachen Menge HNO₃ von der D. 1,4 zu befeuchten) und 2 ccm konz. H₂SO₄ für je 1 g der trockenen Probe je nach deren Menge und Beschaffenheit 1—2 Stdn. auf dem Sandbade mäßig zu erhitzen, so daß eine stetige lebhaft Entw. von Gasen stattfindet. Erst dann wird stärker erhitzt, so daß sämtliche HNO₃ entweicht, zum Schluß über freier Flamme bis zum starken Sd. der H₂SO₄. Nach dem Erkalten der dunkel gefärbten H₂SO₄ werden wieder 5—10 ccm rauch. HNO₃ zugefügt und mäßig wie zuvor erhitzt, bis die Fl. hell geworden ist; dann ist die Temperatur

wieder bis zum Sd. der H_2SO_4 zu steigern. Sollte diese hierbei wieder dunkel gefärbt werden, so ist das Erwärmen mit 5 ccm rauch. HNO_3 zu wiederholen. Wirkt die H_2SO_4 weiterhin störend, so kann sie, ohne Verflüchtigung von Metallen befürchten zu müssen, fast völlig abgeraucht werden. Die letzten Reste von Stickoxyden gehen beim Verdünnen des Rückstandes mit W. u. kurzem Aufkochen fort. Das Verf. hat sich bei der Unters. von Kautschuk, Leder, Leim, Holz, Stärke, Milch usw. und selbst von paraffinhaltigem Material bewährt. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 105—6. Abt. 5 [allgem. Chemie].) RÜHLE.

F. Willy Hinrichsen, *Über die Prüfung von Tintensteinen auf Gift- und Säurefreiheit*. Da in erster Linie auf Hg u. As Rücksicht zu nehmen ist, geschieht die Zerstörung der organischen Substanz nach dem von ROTHE (s. vorsteh. Ref.) ausgearbeiteten Verf. Nach erfolgter Oxydation wird die Lsg. bis fast zur Trockne verdampft, der Rückstand in W. gel. und wie üblich auf Metalle geprüft. Zur qualitativen Unters. der durch Auflösen der Tintensteine in W. erhaltenen Tinte auf V. freier S. wird ein Tropfen der Fl. auf Lackmuspapier gebracht u. sogleich wieder abgespritzt. Ein roter Ring um den Fleck zeigt Ggw. von S. an, die quantitativ mittels $CaCO_3$ im MOHR'schen App. zu bestimmen ist. Eine Ausnahme machen die Eisengallustinten, für die noch kein Verf. zur Best. des Gehaltes an freien SS. bekannt ist; schätzungsweise kann man hierfür einen Anhalt gewinnen mittels der Tüpfelrk. auf Indicatorpapier, wenn nacheinander mehrere Indicatoren verwendet werden, wie die Unterss. von FRIEDENTHAL (Ztschr. f. Elektrochem. 10. 113; C. 1904. I. 748) u. SALM (Ztschr. f. Elektrochem. 10. 341; C. 1904. II. 61) gelehrt haben. Statt die Tüpfelrk. auszuführen, ist es nach KEDESDY zweckmäßiger, einen mit dem betreffenden Indicator getränkten Streifen Filtrierpapier in die Fl. zu tauchen; in der obersten Zone der aufgesaugten Fl. ist der durch die S. verursachte Farbumschlag deutlich sichtbar. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 122—23. Abt. 5 [Allgem. Chemie].) RÜHLE.

Technische Chemie.

L. Moynot, *Die Industrie des elektrolytischen Ätznatrons*. Bericht über die Entw. und den gegenwärtigen Stand dieser Industrie. (Moniteur scient. [4] 21. II. 586—95. Sept.) DÜSTERBEHN.

Eduards Jordis, *Über die Darstellung krystallisierter Natriumsilicate*. Die beiden Patentschriften von W. N. BACON (Belg. Patent Nr. 192 592) und AUGUSTE HENRI VERRIER (Franz. Patent Nr. 373 884) enthalten Angaben und Verff., die entweder schon lange bekannt oder vom Vf. mitgeteilt sind (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1697—1701; C. 1906. II. 1549). Das Verf. des Vf. beruht darauf, daß im Wasserglas der Überschuß an Kieselsäure als Solbildner wirkt und so gestattet, kieselsäurereiche Lsgg. herzustellen, aus denen bei genügender Zufuhr des anderen Bestandteils des Natrons das krystallisierte Silicat direkt entsteht, ohne daß man vorher einzudampfen braucht. Wenn es gelingt, einen indifferenten Stoff als Solbildner zu finden, so müßte es möglich sein, von irgend einem Prod. eine Lsg. in irgend einem Komponentenverhältnis herzustellen u. dann durch geeignete Zufuhr weiterer Mengen des anderen Komponenten, genau so wie beim Natriumsilicat, das gewünschte Erzeugnis auszufällen. Insofern hat das Verf. allgemeinen Wert. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1410—12. 16/8. [22/6.] Erlangen.) BLOCH.

F. Rothenbach, *Schnellessigfabrikation*. Vortrag über Neuerungen auf diesem Gebiet. (Dtsch. Essigind. 11. 205—8. 21/6. [9/6.*] München.) BLOCH.

S. Fokin, *Über den Prozeß der Oxydation trocknender Pflanzenöle*. (Vorläufige Mitteilung.) Der Prozeß der Oxydation von Leinöl in Ggw. von Katalysatoren dauert 2—3 Stdn. anstatt 4—5 Tage. Vom Vf. sind bis jetzt 15 Metalle untersucht, die man je nach ihrer Aktivität in folgender Weise einteilen kann:

1. Co, Mn, Cr, Ni (Fe, Pt, Pd); 2. Pb, Ca, Ba; 3. Bi, Hg, U, Cu, Zn.

Als wirksam erweist sich der Sauerstoff der höchsten Peroxydform des Metalles. — Der Oxydationsprozeß verläuft sowohl für die Öle als für ihre freien Fettsäuren nach der logarithmischen Formel: $K = 1/t \ln \frac{a}{a-x}$ und kann an der Hand der Gewichtszunahme dünner auf Glasplatten auftragener Öl- oder Firnissschichten verfolgt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst proportional der Kubikwurzel der Katalysatorkonzentration. — Die Absorption von Sauerstoff ist bei $1/5$ —20 Atm. proportional dem Druck. — Mit dem Ansteigen der Temperatur wächst die Reaktionsgeschwindigkeit gemäß der SPRINGSchen Regel. — Die Erscheinung der Polymerisation, welche den Oxydationsprozeß begleitet, ist am deutlichsten am Olivenöl zu bemerken. — Der Einfluß der Zähigkeit des Mittels wird nach der Gleichung: $dx/dt = k(a-x)$ bestimmt. — Schließlich konnte der Vf. konstatieren, daß als Material zur Bereitung gekochter Öle auch weniger trocknende Öle, wie Hanf-, Sonnenblumen-, Mohnöl etc. dienen können. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 609—15. 12/8. [10/2.] Charkow.)

LUTZ.

L. Pelet u. L. Grand, *Über den Einfluß von Salzen auf den Färbungsvorgang* (S. 1028). Da die Fällung kolloidaler Lsgg. durch Zusatz polyvalenter Ionen mit entgegengesetzter Ladung beschleunigt wird, untersuchten Vff., wie die Färbung von Wolle mittels *Krystallponceau*, resp. *Methylenblau*, sowie von calcinierter *Kiesel-säure* mit *Methylenblau*, *Kohle* mit *Krystallponceau*, durch Salze (Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 , BaCl_2 , PtCl_4 , resp. PtCl_6H_2) beeinflusst wird, und fanden Resultate, wie sie erwartet werden müssen, wenn der Färbevorgang als Kolloidfällung aufgefaßt wird. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 83—84. September. Lausanne. Lab. f. industr. Chemie d. Univ.)

GROSCHUFF.

A. H. Church, *Konservierung von historischen Gebäuden und Fresken*. In den modernen Großstädten werden die Gebäude hauptsächlich durch Schwefelsäure angegriffen, die der Verbrennung der Kohle entstammt. Diese verwandelt den zum Binden der Bausteine benutzten Kalk in den wenig haltbaren Gips. Zur Wiederherstellung schadhafte gewordener Fassaden empfiehlt es sich daher, diese mehrfach mit Barytwasser zu besprengen, da $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sich mit Gips unter B. von Bariumsulfat und Kalk umsetzt. Der Kalk verbindet sich mit der Kohlensäure der Luft zu Carbonat und bindet aufs neue. Nach dieser Methode sind schon gute Erfolge erzielt worden. Zum Schutz gegen Feuchtigkeit kann man die Steine mit Ceresin, einem hochschmelzenden Paraffinwachs, überziehen.

Zur Konservierung von Fresken kann man kein so allgemein anwendbares Rezept angeben, da die Wandgemälde häufig eine ganz verschiedene Technik besitzen. Der Vf. beschreibt einige von ihm mit Erfolg angewendete Verff. Die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Chem. News 96. 102—6. 30/8. [12/4.*] Vortr. vor der Royal Institution.)

SACKUR.

M. Leidesdorf, *Über Kunstseide*. Vortrag mit besonderer Betonung der technischen Seite dieses Gebietes. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 10. 146—49. 1/6. [13/4.*] Wien.)

BLOCH.

A. Fliegner, *Versuche an der Leuchtgasfernleitung zwischen Rohrschach und St. Gallen*. Die Leuchtgasfernleitung zwischen Rohrschach und St. Gallen überwindet beträchtliche Höhendifferenzen. Deswegen war es notwendig, eine Reihe von Verss. anzustellen, ob die Fernleitung unter höherem Druck die Heiz- und Leuchtkraft, sowie die physikalischen Eigenschaften des Gases beeinflußt. Auf die Einzelheiten und die Ergebnisse, die nur technisches Interesse besitzen, kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 629—36. 665—74. 765—67. 13/7. 20/7. 17/8.) SACKUR.

Johannes Paessler, *Über Valonea-Extrakt*. Extrakte von Valonea werden nur ausnahmsweise hergestellt, wahrscheinlich, weil ihre Herst. mit noch nicht völlig überwundenen Schwierigkeiten verbunden ist; es wird von ihnen verlangt, daß sie Gerbstoff und Nichtgerbstoffe etwa in dem gleichen Verhältnisse besitzen wie die Valonea selbst, daß sie möglichst wenig Unlösliches enthalten, u. daß sie sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht auflösen und auch bei Herst. starker Brühen nur wenig Salzbildung zeigen. Außerdem soll ein Valoneaextrakt dem Leder die gleiche Farbe erteilen, die bei Verwendung der Valonea selbst erzielt wird. Da diese bisher zumeist als Streumaterial in der Unterledergerberei dient und zur eigentlichen Extraktgerbung nicht verwendet wird, hat sich ein Bedarf an Valoneaextrakt noch nicht fühlbar gemacht. Ein aus Kleinasien in Stücken von etwa Haselnußgröße oder als Pulver eingeführter, fester Valoneaextrakt zeigte nach der Unters. des Vfs. folgende Zus.: Gerbende Substanz 68,0%, Nichtgerbstoffe 24,3%, Unlösliches 0,2%, W. 7,5%; er entspricht also, soweit aus der Analyse ersichtlich ist, den oben aufgestellten Anforderungen. Ein durch die Unters. festgestellter, geringer Gehalt an Unlöslichem läßt aber noch keinen Schluß auf die Löslichkeitsverhältnisse bei Herst. sehr starker Brühen zu, wie sie in der Gerberei erforderlich sind. Hierbei können nämlich, wahrscheinlich durch Abscheidung schwerer l. Gerbstoffes, beträchtliche Mengen Satz entstehen. Da aber ein Extrakt um so wertvoller ist, je weniger er davon abscheidet, diesem Punkte bisher aber wenig oder gar nicht Beachtung geschenkt worden ist, so sollten sich die Unterss. von Extrakten auch nach dieser Richtung hin erstrecken und Vereinbarungen über einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Löslichkeitsverhältnisse bei deren Verwendung geschaffen werden.

Zu dem Zwecke hat Vf. mit dem Valoneaextrakte verschieden starke Brühen hergestellt wie folgt: Je 15, 30, 50, 75, 100 u. 150 g davon wurden in 1 l W. gel., und zwar in einer Versuchsreihe derart, daß die abgewogenen Mengen im Literkolben mit je 800 ccm W. von gewöhnlicher Temperatur übergossen und 2 Stdn. lang damit geschüttelt wurden; in einer anderen Versuchsreihe wurden sie mit W. von etwa 60° versetzt u. dann bis zur völligen Lsg. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Auffüllen zur Marke wurde filtriert, die D. der Filtrate festgestellt und

Ansatzmenge in l l	Gelöst vom Gesamtlöslichen	Ungelöst	Gerbende Substanz in % des Extraktes	Gerbende Substanz in % der durch Ana- lyse ermittelten
g	%	%		
15	98,5	1,5	66,3	97,5
50	96,5	3,5	64,8	95,3
150	95,1	4,9	63,5	93,4

in aliquoten Mengen (entsprechend etwa 1—1,5 g Gesamtlöslichem) davon der Abdampfprückstand bestimmt. Die so erhaltenen Mengen des Löslichen wurden in % des durch die Analyse ermittelten Gesamtlöslichen ausgedrückt. Da ferner anzunehmen ist, daß der Satz im wesentlichen aus schwerlöslichem Gerbstoff besteht, empfiehlt es sich, die prozentische Ausnutzung des Gerbstoffs auch sowohl auf den durch die Analyse ermittelten Gerbstoffgehalt, wie auf den Extrakt selbst zu be-

rechnen. Die Ergebnisse der bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Unterss. sind in obiger Tabelle im Auszuge angegeben.

Die Löslichkeit und damit die Ausnutzung des Gerbstoffs ist nach den Verss. um so geringer, je höher die Brühenstärke ist; durch Anwendung höherer Temperaturen gestalten sich die Verhältnisse nicht wesentlich anders. Orientierende Verss. in der gleichen Richtung mit anderen Gerbstoffextrakten zeigen, daß die Löslichkeitsverhältnisse beim Valoneaextrakt günstige sind im Vergleich zu anderen.

Die aus dem Valoneaextrakt hergestellten Brühen erfahren beim Stehenlassen eine ziemlich erhebliche Verminderung der gerbenden Stoffe u. des Nichtgerbstoffs u. eine Zunahme des Unlöslichen, wie dies Vf. früher (Deutsche Gerber-Ztg. 1904. Nr. 60—64; Collegium 1904. 277; C. 1904. II. 1078) auch für die durch direkte Auslaugung der Valonea erhaltenen Brühen nachgewiesen hat. Im Anschlusse an seine Unterss. über Valoneaextrakt macht Vf. noch Vorschläge für eine zur Ermittlung der Löslichkeitsverhältnisse von Gerbextrakten im allgemeinen dienende Arbeitsweise. Hiernach ist soviel des Extraktes zu lösen, als nach der Analyse 5, 12,5, 25 und 37,5 g Gesamtlöslichem entspricht. Diese Lsgg. sind auf 250 ccm aufzufüllen und das eine Mal bei gewöhnlicher Temperatur, ein anderes Mal bei 80—100°, wie oben angegeben, zu bewirken. Zur Best. des Gesamtlöslichen bei den einzelnen Konzentrationen sind soviel ccm Lsg. zu verwenden, daß der Trockenrückstand bei allen etwa der gleiche ist, um gleichmäßige Trocknung zu gewährleisten, und 1—1,5 g beträgt. (Deutsche Gerber-Ztg. 1907. Nr. 189—93; Collegium 1907. 309—13. 31/8. 317—21. 7/9. Freiberg i. Sa. Lab. d. Deutschen Vers.-Anst. f. Lederind.)

RÜHLE.

Patente.

Kl. 12q. Nr. 186885 vom 1/11. 1903. [2/7. 1907].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines trockenen, fast geruchlosen Produktes aus Holzteer*. Ein festes, fast geruchloses Kondensationsprodukt aus Holzteer erhält man, wenn man Chlormethylalkohol oder dessen höhere, aus Oxymethylenchloriden bestehende Fraktionen auf denselben einwirken läßt; die zuerst sehr heftige Rk. wird zweckmäßig durch Kühlen etwas gemäßigt und dann auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das mit W. gewaschene Kondensationsprod., welches in der Dermatologie Verwendung finden soll, ist ein braunschwarzes, fast geruchloses, in W., verd. SS. und kaustischen Alkalien, sowie in Petroläther unl. Pulver; wl. ist es in Ä. und in Bzl., löslicher in absol. A., ll. in Chlf., Aceton, Essigäther und Eg. Durch seine Alkaliunlöslichkeit ist es von den Prodd. der Patente 184269 (vgl. S. 367) u. 161939 (vgl. C. 1905. II. 863) unterschieden.

Kl. 12q. Nr. 187495 vom 21/8. 1904. [16/7. 1907].

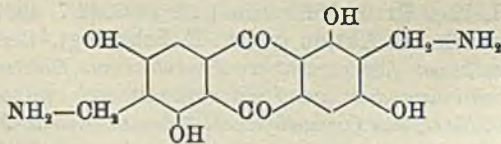
(Zus.-Pat. zu Nr. 171939 vom 26/3. 1904; vgl. frühere Zus.-Patt. 176018 u. 176019; C. 1906. II. 1787 u. 1788.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Oxybenzanthronen*. Entsprechend dem Verf. des ersten Zusatzpat. 176018 lassen sich nun auch Oxyanthrachinone, wie Monoxyanthrachinon, Alizarin, Chinizarin, sowie die höher hydroxylierten Anthrachinone und deren Derivate, insbesondere die Hydroderivate, wie β -Oxyanthranol, Leukochinizarin etc., mit Glycerin zu neuen Körpern kondensieren, die ihrer empirischen Zus. nach entsprechend dem Benz-

anthron (Pat. 176018) etc. als „*Oxybenzanthron*“ zu bezeichnen wären. Die Kondensation wird zweckmäßig in schwefelsaurer Lsg. vorgenommen u. verläuft am besten bei den Hydroderivaten der Oxyanthrachinone. Man erhält auf diese Weise dieselben Kondensationsprodd. wie bei Anwendung der Oxyanthrachinone selbst, doch ist es vorteilhaft, bei letzteren der Schmelze Reduktionsmittel, wie Eisensulfat, Anilinsulfat, Zink, Zinn etc. zuzusetzen. — *Kondensationsprod. aus 1-Oxyanthrachinon* u. *Glycerin*, aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 179,5°, welche sich in konz. Schwefelsäure gelb mit moosgrüner Fluorescenz lösen; in k. verd. Natronlauge wl., leichter in h., und zwar mit gelber Farbe. — *Kondensationsprod. aus 2-Oxyanthranol* (erhalten aus 2-Oxyanthrachinon durch Reduktion mit Zinkstaub in verd. Ammoniak) und *Glycerin*, (*2-Oxybenzanthron*), aus A. u. Xylol gelbe Kryställchen, F. 291°, l. in konz. Schwefelsäure gelb mit moosgrüner Fluorescenz, in verd. Natronlauge ebenfalls gelb mit grüner Fluorescenz. — *Kondensationsprod. aus Alizarin und Glycerin*, aus A. ledergelbe Krystalle, l. in konz. Schwefelsäure rotgelb mit grünbrauner Fluorescenz, in verd. Natronlauge gelbbraun mit stark grüner Fluorescenz; färbt gebeizte Faser gelb an. Die neuen Kondensationsprodd. sollen als *Ausgangsmaterialien zur Darst. neuer Anthracenfarbstoffe* dienen, bezw. selbst als *Farbstoffe* Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 188189 vom 19/8. 1906. [6/9. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Anthrachinonreihe*. Läßt man auf *Anthrachryson Formaldehyd* in Ggw. von *Ammoniak* oder von primären oder sekundären Aminen der Fettreihe einwirken, so erhält man stickstoffhaltige Derivate von ausgesprochen basischem Charakter, welche vermutlich durch Wechselwirkung von 1 Mol. Anthrachryson, 2 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Ammoniak, bezw. Amin unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstehen. Aus dem chemischen Verhalten der Reaktionsprodd. ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit für das mittels Ammoniak erhaltene Prod. nachfolgende Konstitution:



Die bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Reaktionsprodd. scheiden sich meist in prächtigen Krystallen aus, z. B. dasjenige aus Anthrachryson, *Diäthylaminlösung* und Formaldehyd gewonnene in Form eines Breies bläulich schillernder, orangeroter Krystalle; ähnlich ist der Verlauf bei der Verwendung von *Ammoniak*, *Monomethylamin*, *Monoäthylamin*, *Dimethylamin*, *Benzylamin*. In ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften stimmen alle diese Prodd. miteinander überein. Sie stellen orangerote Krystallpulver dar, unl. in W., kaum l. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, in der Wärme ziemlich reichlich l. in hochsd. Lösungsmitteln, z. B. in Chlorbenzol, aus welchen sie prächtig krystallisieren. In verd. Ätzalkalien lösen sie die Verbb. mit orange gelber, in verd. Salzsäure mit gelber Farbe; aus letzterer Lsg. wird durch einen Überschuß von Salzsäure das *salzsaure Salz* in gelben Krystallen gefällt. In konz. Schwefelsäure lösen sich die Verbb. mit orange gelber, in schwach rauchender (20%) Schwefelsäure mit roter Farbe. Sämtliche sind nicht unzersetzbar schmelzbar. Sie sollen als *Ausgangsmaterial zur Herst. von Anthrachinonfarbstoffen* Verwendung finden.