Chemisches Zentralblatt.

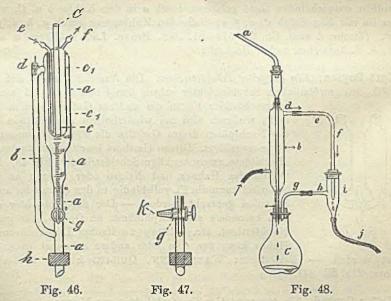
1907 Band II.

Nr. 19.

6. November.

Apparate.

Josef Habermann, Über einige neue Laboratoriumsapparate. 1. Über einen Hilfsapparat zur Erzielung konstanter Temperaturen in Trockenschränken. Bei Anwendung des App. muß die Heizflüssigkeit des Dampftrockenschrankes ein aus mindestens 2 Fll. mit verschiedenen Kpp. bestehendes homogenes Gemisch sein; mit einem dafür gut geeigneten Gemisch aus gewöhnlichem Amylalkohol u. hochgradigem Spiritus konnte Vf. höchstens innerhalb 2° schwankende Temperaturen von 83—123° erzielen. Es wurde in Verbindung mit einer Trockentrommel nach SCHWACKHÖFER (erhältlich bei LENOIR & FORSTER, Wien) ein der Fig. 46 ähnlicher App. gebraucht, nur daß an Stelle des sich zweimal verengernden Rohres a mit der Kühlvorrichtung c, c¹ ein einfaches, oben offenes Trichterrohr zu setzen ist; auch fällt der Ansatz d fort; g ist ein Zweiweghahn, dessen Konstruktion sich aus Fig. 47



ergibt. — Nachdem der Dampftrockenschrank mit dem entsprechenden Fl.-Gemisch beschickt ist, wird der App. mittels des Korkstopfens h in der sonst für den Rückflußkühler bestimmten Öffoung des Trockenschrankes angebracht; auf das oben offene Trichterrohr befestigt man mittels Korkstopfens einen Soxhletkühler. Nach dem Anheizen stellt man den Hahn g so, daß das Trichterrohr als Sammelgefäß für die aus dem Soxhletkühler abtropfende Fl. dient. Zeigt das in den Trockenschrank eingesenkte Thermometer die gewünschte Temperatur an, entfernt man die Heizflamme kurze Zeit, läßt die sich angesammelte Fl. aus dem Trichterrohr durch entsprechende Hahnstellung aus k (s. Fig. 47) ab, gibt dann dem Hahn die dritte

XI. 2.

107

Stellung, so daß bei neuerlichem Anheizen die Fl. ohne Unterbrechung zur Heizflüssigkeit des Trockenschrankes zurückfließen kann; diese behält nun den gleichen Kp. und der Trockenraum dadurch die gleichbleibende gewünschte Temperatur. — Vf. gibt, um die Verwendbarkeit des App. zu zeigen, eine Versuchsreihe an. — Zu beziehen ist dieser und der folgende App. von LENOIR & FORSTER in Wien.

2. Über einen neuen Aufsatz für fraktionierte Destillation. Um die Unterbrechung des Siedens bei der fraktionierten Dest. zu vermeiden, beschreibt Vf. den in Fig. 46 abgebildeten App.; a ist eine Röhre, die in ihrem oberen weiten Teil den Rückflußkühler c, c₁, e u. f umschließt; b verbindet das Innere des unter dem Zweiweghahn g gelegenen Teiles mit dem oberen von a und erhält vorteilhaft die Form des mit Pt-Netzen versehenen Linnemannschen Fraktionieraufsatzes; der Ansatz d dient zur Einführung eines Thermometers. Durch entsprechende Hahnstellung kann jede beliebige Fraktion, ohne das Sieden zu unterbrechen, aus k (s. Fig. 47) abgelassen werden; die Teilung von a ermöglicht die Abmessung des Volumens. — Für höher, über 140° siedende Flüssigkeitsgemische gibt Vf. eine andere Modifikation an, deren Länge reduziert ist, und mit der Fll. bis Kp. 180° bequem destilliert werden können.

3. Über eine Verbesserung des Mitscherlichschen Apparates zur Prüfung auf Phosphor in Vergiftungsfällen. Um sich gegen übelriechende Gase, wie sie sich z. B. bei der Prüfung von Leichenteilen auf P nach MITSCHERLICH entwickeln, zu schützen, empfiehlt Vf. die aus Fig. 48 ersichtliche Anordnung. Die sich aus dem Kochkolben entwickelnden Gase gelangen durch a in den Kühler b u. C; von da werden sie mit dem durch d, e, f aussließenden Kühlwasser durch g, h, i, j fortgeführt. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 574—81. 26/8. Brünn. Lab. f. allgem. u. analyt. Chemie a. d. deutschen techn. Hochschule.)

Kurt Beysen, Ein doppelter Scheidetrichter. Die Ausschüttlungen mit leichteren Fll. im gewöhnlichen Scheidetrichter zeigen den Übelstand, daß man die



Fig. 49.

ausgeschüttelte Fl. in ein anderes Gefäß ablaufen lassen muß, wodurch sich bei wiederholtem Ausschütteln durch das Nachspülen dieses Gefäßes die Flüssigkeitsmenge unnötig vergrößert. Diesen Umstand beseitigt der nachstehend abgebildete zweischenklige Scheidetrichter, Fig. 49, Durch Öffnen des Hahnes und Neigen oder Saugen au einem Schenkel kann die Fl. vollständig in den einen oder anderen Schenkel gebracht werden. — Der Scheidetrichter eignet sich besonders zur Morphinbest. im Opium, zur genauen Milchfettbest. etc. Mittels zweifacher Durchbohrung des Hahns kann der eine oder andere Schenkel nach unten

entleert werden. — Verfertiger: WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin NW. (Pharmaz. Ztg. 52. 841. 5/10.)

BLOCH.

Victor Conrad, Ein transportabler Tropfenkollektor zur Messung des luftelektrischen Potentialgefälles. Flammenkollektoren und radioaktive Kollektoren haben ihre großen Nachteile, trotz mancher an ihnen angebrachten Verbesserungen. Ein Flüssigkeitskollektor muß wenig Fl. verbrauchen, eine kurze Ladezeit haben und das Feld wenig stören: Durch Einengen der Austrittsöffnung und Erhöhung des Druckes durch Blasen mittels eines Handgebläses kann der Flüssigkeitsverbrauch herabgesetzt werden, da beide Änderungen den Tropfendurchmesser verkleinern. 4 ccm pro Minute genügen. Der vom Vf. konstruierte Kollektor + Elektroskop haben zusammen eine Kapazität von 70 ccm und laden sich in ca. 15 Sekunden zum vollen Potential auf. Auf einem Stativ sitzt ein vollständig isoliertes Ebonit-

rohr auf, durch das mittels eines laugen Schlauches und eines Handgebläses Luft in den Zylinder aus Magnalium geblasen wird. Der Zylinder sitzt gut isoliert auf dem Rohr auf; die Luft tritt mittels eines Schlauches und einer komplizierten, mittels Bernstein isolierten Kappe von oben in den Zylinder ein und preßt das gut filtrierte W. durch eine angeschraubte, horizontale, gestielte Düse in einem feinen Strahl aus. Durch Auswechslung der Düsen kann man die Ausflußmeugen bezw. die Ladezeiten ändern. Bezugsquelle SPINDLER und HOYER, Göttingen. (Physikal. Ztschr. 8. 672—74. 15/10. [Aug.] Wien. K. K. Zentralanstalt für Metereologie.)

W. A. ROTH-Greifswald.

R. V. Stanford, Einfuche Modelle tetraedrischer Kohlenstoffatome. Ein Stück geeignetes Holz wird zunächst zu einem langen Stück von dreieckigem Querschnitt (Seitenlänge 2 cm) zugeschnitten, die eine dreieckige Begrenzungsfläche geebnet und im Abstand von 1,63 cm von dieser Fläche eine Linie ringsherum gezogen. Nachdem der Mittelpunkt der dreieckigen Begrenzungsfläche markiert ist, werden durch Abschneiden des Holzes von der gezogenen Linie aus zu dem markierten Mittelpunkt hin drei Seiten des Tetraeders hergestellt und das Tetraeder an der ringsherum gezogenen Linie von dem Holzstück abgesägt. Die Affinitäten werden durch eingetriebene dünne Stahldrähte von 3 cm Länge dargestellt. Die Verb. verschiedener Atome zum Molekül geschieht mit Hilfe von Korkstückchen. (Chem. News 96. 164. 4/10.)

Allgemeine und physikalische Chemie.

Walter Peters, Zur Valenzfrage. Abgesehen vom periodischen System ist noch kein Vers. gemacht worden, die Valenz eines Elementes zu anderen Konstanten in Beziehung zu setzen. Innerhalb eines Moleküls wirken sich 2 Kräfte entgegen, nämlich die Affinität, die beim absoluten Nullpunkt allein vorherrschend wird, und die intramolekularen Geschwindigkeiten der Atome, die mit der Temperatur wachsen. Durch das Gleichgewicht dieser beiden Kräfte ist die Valenz der betreffenden Atome bedingt. Dadurch wird erklärt, daß die Valenzzahl durch Erniedrigung der Temperatur und Erhöhung des Druckes wächst. Aus dieser Anschauung wird abgeleitet, daß 2 ideale Gase, die bei gleicher Atomzahl gleiche Molekularwärme und gleiche Poissonsche Koeffizienten besitzen, auch die gleiche Valenzsumme besitzen müssen. Dieser Satz wird an einer Tabelle bestätigt. (Ztsehr. f. Elektrochem. 13. 657—59. 4/10. [12/9.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.)

M. Centnerszwer u. A. Kalnin, Die gemeinsame kritische Kurve der Lösungen in Pentan. (cf. Centnerszwer und Pakalneet, Ztschr. f. physik. Ch. 55. 303; C. 1906. I. 1687.) Vff. wollen weiteres Material sammeln, um über den Einfluß der Konzentration, der Natur der gelösten Substanz und der Natur des Lösungsmittels auf den Verlauf der Grenzkurve Aufschluß zu erlangen. Vff. bestimmten mit dem Altschulschen App. die kritischen Drucke und kritischen Temperaturen von Isopentan (aus Pentan "Kahlbaum" fraktioniert) und den Legg. von Phenanthren, Triphenylmethan, α -Naphthalindibromid, Bensil, Anthracen, α -Naphthylamin, Diphenylamin in Isopentan. Alle Legg. in Pentan haben ebenfalls eine gemeinsame, durch die Gleichung: $\pi = \pi_o + A(\vartheta - \vartheta_o)$ auszudrückende kritische Kurve (π der kritische Druck der Leg., π_o des Lösungsmittels, ϑ und ϑ die entsprechenden kritischen Temperaturen). Die Konstante A (der Richtungskoeffizient der Kurve) ist unabhängig sowohl von den Konzentrationen der Leg., wie auch von der Natur der gelösten Substanz. Der kritische Druck ist für alle Legg. in

einem u. demselben Lösungsmittel eine eindeutige lineare Funktion der kritischen Temperatur. Diese Beziehungen gelten bis in ziemlich hohe Konzentrationen; ja es macht den Eindruck, als wenn ihre Genauigkeit mit der Konzentration zunehme. Die Konstante A beträgt für Pentan 0,33; ϑ₀ 187,8°; π₀ 32,9 Atm.; molekulare Erhöhung des kritischen Drucks in Pentan 135; molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur 455. (Ztschr. f. physik. Ch. 60 441—50. 24/9. [Mai.] Riga. Phys.-chem. Lab. des polytechn. Inst.)

G. Carrara, Elektrochemie der nicht wässerigen Lösungen. Die verd. wss. Legg. stellen einen Idealzustand dar, bei dem man von der Wrkg. des Lösungsmittels fast ganz abstrahieren kann, ein extremer Fall, wie er bei keinem andern Lösungsmittel vorliegt. Über die anderen Lösungsmittel läßt sich fast noch nichts zusammenfassendes aussagen. Die dissoziierende und assoziierende Kraft eines Lösungsmittels ist keine konstante Größe, sondern hängt auch von dem gel. Körper ab, wie an einigen Beispielen gezeigt wird. Physikalische Konstanten und chemische Affinitäten spielen beim Lösungsvorgang in gleicher Weise mit. Nur der Parallelismus zwischen DEK. u. Dissoziationsvermögen scheint allgemein zu sein. Der Parallelismus zwischen Assoziation und dissoziierender Kraft ist weniger deutlich, die Ausnahmen sind zahlreich. BRÜHLS Medialenergie wird besprochen u. WALDENS Unterss. mit dem "Normalelektrolyten" Tetraäthylammoniumjodid. Alles in allem sind die chemischen Vorgänge beim Auflösen und die Eigenschaften der gel. Körper lange Zeit nicht genügend beachtet worden. Die Existenz von Hydraten in Lsg. wird besprochen, wie sie aus kryoskopischen und elektrolytischen Verss. hervorgeht. Die Verb. des Lösungsmittels mit den Ionen scheint ganz allgemein zu sein. Nicht immer aber ist Wärmeentw. beim Lösen (also Verb. zwischen Lösungsmittel und gel. Stoffe) mit starker Dissoziation verbunden, wie z. B. beim Mischen von W. u. A. keine nennenswerte Dissoziation auftritt. WERNERS Gedanke, daß nur solche Salze dissoziiert werden können, deren Metall sich mit Molekeln des Lösungsmittels vereinigen könnte, ist zu einseitig auf das Kation zugeschnitten. BRUHLs Ansicht, daß Lösungsmittel mit polyvalenten Atomen große dissoziierende Kraft besitzen, ist in ihrer letzten Fassung zu unbestimmt. Schwer zu erklären ist die Tatsache, daß auf zwei Stoffe, die in einem Lösungsmittel gleich stark dissoziiert sind, ein anderes Lösungsmittel so wirkt, daß der eine stark assoziiert, der andere stark dissoziiert. Vielleicht kann man folgendes annehmen: Die Polymerisation resultiert aus der Kombination von mehreren Molekeln des gel. Körpers mit einer oder mehreren des Lösungsmittels. Wenn aber eine Verb. von mehreren Molekeln des Lösungsmittels mit dem positiven oder negativen Teil des gel. Körpers zustande kommt, hätte man eine Prädisposition zur Dissoziation. Über die Größe der Dissoziation entscheidet dann die DEK. Die chemische Affinität zwischen den beiden Körpern bildet die Ionen, die DEK. und die Hülle von Molekeln des Lösungsmittels konserviert sie im Ionenzustand!

Man kommt also auf die alte Vorstellung zurück, daß eine Lösung eine labile Verbindung ist.

Die Ionen, die die Lösungsmittel selbst bilden, werden besprochen u. die nicht sehr zahlreichen Arbeiten über das Leitvermögen reiner Fll. In manchen nicht wss. Lösungsmitteln können Substanzen Ionen bilden, von denen man es nicht vermutet, wie Br, JCl, Triphenyl u. a.

So oft man das FARADAYsche Gesetz in wss. und nichtwss. Lsgg. nachgeprüft hat, hat es Stich gehalten, falls sekundäre Rkk. ausgeschlossen waren. Nur die blaue Lsg. von Na in fl. NH₅, die ein von der Konzentration fast unabhängiges Leitvermögen und einen positiven Temperaturkoeffizienten hat, muß noch näher untersucht werden (metallische Leitung?). Nicht so klar liegen die Verhältnisse

mit der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und dem Grenzwert des molekularen Leitvermögens, da die Best. dieses Wertes stets eine große Extrapolation bedingt. Bei der großen Verschiedenheit der inneren Reibung der Fl. schwanken die Werte von A_{∞} außerordentlich stark (ca. 250—2!). Über die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes liegen nur widersprechende Angaben vor. Einige Überführungszahlen sind bestimmt; in vielen Fällen scheint die Gegenwart von Komplexionen die Verhältnisse zu komplizieren. Das gilt in noch höherem Maße von den Molekulargewichtsbestst., die häufig den Resultaten der Leitvermögensbestst. direkt widersprechen. Die vielen vorliegenden Arbeiten werden kurz rekapituliert. Die vielen widerspruchsvollen Resultate lassen sich aber erklären, wenn man die oben ausgeführte Hypothese des Vf. zugrunde legt, die Molekeln, Ionen u. Komplexe nebeneinander annimmt.

Da man den osmotischen Druck der Ionen in den seltensten Fällen kennt, kann man kaum entscheiden, ob der Lösungsdruck von der Natur des Lösungsmittels unabhängig ist. Eine Abhängigkeit würde der NERNSTschen Theorie nicht widersprechen. Die einschlägigen Arbeiten werden rekapituliert. Alles in allem scheint es, daß die osmotische Theorie auch auf die Ketten von nicht wss. Lsgg. anwendbar ist. In bezug auf die Polarisation scheinen ebenfalls dieselben Gesetze zu gelten, wie für die wssg. Lsgg. Bekanntlich lassen sich unedle Metalle aus manchen nichtwas. Lagg. bequem abscheiden. Zwischen der Reaktionsfähigkeit u. der Dissoziation besteht ein deutlicher Parallelismus; doch existieren gewisse, bisher nicht erklärte Ausnahmen. Die Reihenfolge der Stärke von SS. und Basen kann in nicht wss. Lsgg. eine andere sein als in wss. Es scheint Rkk. zu geben, die ohne Anteilnahme von Ionen zustande kommen. Doppelte Umsetzungen gehen in allen Lösungsmitteln in analoger Weise vor sich. Die physikalischen Eigenschaften der Lagg, acheinen stets additive Eigenschaften der Ionen zu sein; wenigstens ist ein deutlicher Parallelismus vorhanden, wenn auch nicht immer ein quantitativer Zusammenhang.

Der Vf. schließt, daß zwischen wss. Lsgg. und anderen Lsgg. kein wesentlicher Unterschied besteht, wenn auch in nichtwss. Lsgg. die verschiedensten Komplikationen auftreten. (Gaz. chim. ital. 37. I. 525-61. 20/6. 1907. [März 1906.] Mailand. Lab. f. Elektroch. d. Techn. Hochsch.)

W. A. Roth-Greifswald.

Kurt Arndt, Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze. Gegen den Einwand von RICHARD LORENZ (S. 962), man könne aus der Beobachtung, daß der Dissoziationsgrad des Metaphosphats unabhängig von der Verdünnung ist, folgern: der Elektrolyt ist zu 50% oder 0,1% dissoziiert, macht Vf. geltend, daß der Zerfall von NaPO, in Na und PO, durch Verdünnung vergrößert werden muß, also auch der Dissoziationsgrad a. Dieser ist aber als konstant befunden worden. Der einfachste Ausweg aus diesem Zwiespalt erscheint hiernach in der Annahme zu bestehen, daß der Elektrolyt schon bei der höchsten gemessenen Konzentration bereits zerfallen ist. Wenn LORENZ ferner behauptet, bei völliger Dissoziation müsse die innere Reibung der Leitfähigkeit η umgekehrt proportional sein und für alle Salze λη denselben Zahlenwert haben, so wird dadurch ein engerer Zusammenhang zwischen Reibung und Leitfähigkeit angenommen, als im allgemeinen zulässig ist. Vf. verweist auf die Unterschiede bei Messung der Leitfähigkeit (ausschließlich Reibung zwischen Anionen und Kationen) und bei Messung der Reibung mit mechanischen Mitteln (Reibung zwischen Anionen und Anionen, Kationen und Kationen, Anionen und Kationen), durch den dieser engere Zusammenhang unwahrscheinlich wird. (Ber. Disch. Chem. Ges. 40. 3612-14. 28/9, [27/7.] Charlottenburg.) MEUSSER.

Guido Szivessy, Über die Widerstandsänderung von Metalldrählen durch Sauer-

stoffokklusion. Drähte aus Silber u. Platin erhalten beim Glühen im Sauerstoffstrom einen größeren elektrischen Widerstand. Die Änderung beträgt beim Ag 0,3—0,6°/0, beim Pt bis zu 3,8°/0; Drähte aus Palladium oder Gold dagegen behalten ihre konstante Leitfähigkeit. (Ann. der Physik [4] 23. 963—74. 24/9. [13/8.] Stuttgart. Physik. Inst. Techn. Hochschule.)

Richard Lorenz und A. Mohn, Der Neutralpunkt der Wasserstoffelektrode. Schon NERNST hat darauf hingewiesen, daß eine direkte Best. der elektromotorischen Kraft von Wasserstoff gegen reines Wasser nicht möglich ist. Indirekt läßt sich diese graphisch aus der EMK. der Wasserstoffelektrode in verd. SS. und Alkalien verschiedener Konzentration extrapolieren, indem man die Konzentrationen (der Ionen) als Abszissen, die Potentiale als Ordinaten in ein Koordinatensystem einträgt. Auch kann man den Mittelwert der EMK. aus einer verd. sauren und einer gleich konzentrierten alkal. Lsg. ("korrespondierende" Lsgg.) nehmen.

Vff. maßen nach der Kompensationsmethode eine Reihe von Ketten der Form:

S. und Alkali wurde in vier Konzentrationen: 1,0, 0,1, 0,01, 0,001 angewendet. Die Eliminierung der Flüssigkeitspotentiale geschah teils durch Rechnung, teils durch Zwischenschalten oder Hinzufügen von KCl (Methode von LUTHER und NERNST). Die für die Verschiedenheit des Dissoziationsgrades in den korrespondierenden Lsgg. an den Mittelwert ihrer EMK. anzubringende Korrektion betrug höchstens 0,001 Volt und wurde deshalb nicht berücksichtigt. Die verschiedenen Messungen stimmten gut überein. Der Neutralpunkt der Wasserstoffelektrode (= Potential einer Wasserstoffelektrode von 1 Atm. Druck an platiniertem Platin in reinem W.) gegen die Dezinormalelektrode (nach der Berechnungsweise von LUTHER mit negativem Vorzeichen) betrug danach: Pt $\begin{vmatrix} H_2 \\ 1 \\ Atm. \end{vmatrix}$ $H_2O = 0,75$ Volt. (Ztsehr. f. physik. Ch. 60, 422—30, 24/9. Zürich. Polytechnikum. Lab. f. physik. Chemie und Elektrochemie.)

K. E. F. Schmidt, Über elektrische Schwingungen, welche durch eine Wasserstofffunkenstrecke erregt sind. Läßt man die Erregerfunken nicht in Luft, sondern in Wasserstoff übergehen, so sind die Schwingungen viel konstanter und reproduzierbar, vorausgesetzt, daß der Druck des Wasserstoffes konstant bleibt. Im Großen empfiehlt sich die Methode nicht, weil die Wasserstofffunkenstrecke Schwingungen von weit stärkerer Dämpfung gibt, als eine Luftfunkenstrecke. (Physikal. Ztschr. 8. 617—18. 1/10. [Juli.] Halle a. S.-Cröllwitz. Phys. Versuchsstat.) W. A. Roth-Greifswald.

James Russell, Die Superposition von mechanischen Schwingungen (elektrischen Wellen) und Magnetisierung und umgekehrt bei Eisen, Stahl und Nickel. Mechanische Schwingungen verstärken unter allen Umständen die Induktion; elektrische Wellen haben die gleiche Wrkg. (Philos. Magazine [6] 14. 468—76. Oktober.)
SACKUR.

Rudolf Ditmar, Die Absorption von Gasen durch Kautschukschlauch. (Vorläufige Mitteilung.) Wenn ein Kippscher App. durch einen langen Kautschukschlauch mit einer H₂SO₄-Waschflasche verbunden wird, so kann man beobachten, daß nach dem Schließen des Hahnes am Kippschen App. die H₂SO₄ in der Waschflasche beträchtlich nach dem App. zu steigt. Da dieses Phänomen nicht beobachtet werden kann, wenn die Waschflasche durch ein angeschmolzenes Rohr mit dem App. verbunden ist, so wird CO₂ entweder absorbiert oder diffundiert durch den

Schauch. Durch diese Beobachtung veranlaßt, hat Vf. Verss. mit verschiedenen Gasen ausgeführt. Ein langer roter Kantschukschlauch von unbekannter Zus. wurde mit einem Glasmantel umgeben, durch den das gleiche oder andere Gase geleitet werden konnten, u. die Versuchsanordnung so getroffen, daß der Druck im Schlauche gemessen werden konnte. Die Verss. haben folgendes ergeben: 1. Luft übt Druck im Schlauche aus, wenn dieser mit Luft umgeben ist. — 2. CO₂ wird absorbiert, und zwar stärker, wenn der Schlauch außen mit Luft umgeben ist. — 3. H₂ wird gleichfalls absorbiert, wenn sich außen Luft befindet, aber in geringerem Grade, als CO₂. — 4. H₂ übt Druck aus, wenn der Schlauch von H₂ umgeben ist. — 5. GO₂ wird absorbiert, wenn sich außen H₂ befindet, aber in geringerem Grade, als wenn außen Luft ist. — 6. H₂ wird absorbiert, wenn außen CO₃ ist. Bei einer zweiten Versuchsreihe mit einem Paraschlauche von bekannter Zus. zeigte sich, daß CO₃ sowohl absorbiert wird, wenn Luft, als auch, wenn CO₃ sich außen befindet.

Die Resultate der ersten Versuchsreihe sind sehr auffallend und können noch nicht in befriedigender Weise erklärt werden. Vf. beabsichtigt, das Problem weiter zu untersuchen. (The India Rubber Journal 34.85—86 u. 197—98. Sep. vom Vf.)

ALEXANDER.

Gwilym Owen und A. L. Hughes, Erzeugung von Kondensationskernen bei der Abkühlung von Gasen auf tiefe Temperaturen. Bei starker Abkühlung von Gasen tritt an einem bestimmten Punkte eine starke B. von Kondensationskernen ein; diese kritische Temperatur ist um so tiefer, je kleiner der Gasdruck ist. Für quantitative Verss. wurde ein geeignet konstruierter, auf beliebige Temperaturen u. Drucke zu bringender App. mit einer WILSONschen Expansionskammer verbunden. Nach der Abkühlung wurden die Gase stets auf 15° gebracht u. 11/2 Minute später auf ihre Kondensationsfahigkeit untersucht. Die Anzahl der Kerne wächst stark mit der Temperaturdifferenz, bis zu welcher die Gase unterhalb derjenigen kritischen Temperatur abgekühlt wurden, bei der die Kernbildung eben merklich wird, ein Maximum wird bei vollständiger Verflüssigung erreicht; dagegen ist die Zeit der Abkühlung ohne Einfluß. Die Kerne bleiben längere Zeit bestehen, nach 10 Minuten ist noch fast keine Verringerung ihrer Anzahl zu bemerken. Sie besitzen eine beträchtliche Größe, da schon bei geringer Expansion (auf das 1,1-fache Volumen) Nebelbildung erzeugt wird. Die kritische Temperatur wurde für Luft bei verschiedenen Drucken gefunden zu:

mm 101 80 41
$$t^{\circ}$$
 -140 -145 -160

Ähnliches ergab sich für Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff u. Kohlensäure. Die kritische Temperatur liegt bei den verschiedenen Gasen um so tiefer, je tiefer ihr Kp. ist. Die Möglichkeit, daß die Ggw. von W.-Dampf oder anderen Verunreinigungen die Kernbildung erklären kann, erscheint ausgeschlossen. Es ist anzunehmen, daß die Molekeln eines Gases sich schon vor der eigentlichen Verflüssigung zu größeren Aggregaten zusammenschließen, u. daß diese Komplexe auch bei höherer Temperatur eine gewisse Beständigkeit besitzen. (Philos. Magazine [6] 14. 528—38. Oktober. [1/8.] George Holt Physical Lab. Univ. of Liverpool.)

C. Fredenhagen, Über reine Temperaturstrahlung. Erwiderung auf die Entgegnungen von Paschen (S. 661) und Wood (S. 1385). Paschen hat die prinzipielle Berechtigung des Einwandes des Vfs. (S. 572 und Physikal. Ztschr. 8. 89; C. 1907. I. 1239) anerkannt, daß nur bei ganz homogener Temperatur von reiner Temperaturstrahlung gesprochen werden könne. Auch bei den Verss. der zweiten Publikation Paschens müssen in dem erhitzten Rohr ganz erhebliche Temperaturdifferenzen bestanden haben. Paschens Verss. können also, dieser Temperatur-

inhomogenitäten wegen, nicht als Beweis für die Existenz einer selektiven Temperaturstrahlung angesehen werden. Woods Ansicht, daß eine Vergrößerung der Dicke der leuchtenden Schicht das Spektrum kontinuierlicher macht, ist wenig wahrscheinlich. Nach der herrschenden Ansicht sollte man bei der Woodschen Versuchsanordnung das Gegenteil von dem erwarten, was Wood beobachtet hat (je dünner die Schicht, desto kontinuierlicher das Spektrum). Nach der Ansicht des Vfs. sind Banden Folgen von Luminescenzvorgängen. Da sich deren Intensität mit der Größe der Temperaturschwankungen steigert, erklärt die Ansicht des Vfs. den Woodschen Befund besser als die herrschende Theorie. Ob den Vf. bei seinen eigenen Verss. falsches Licht getäuscht hat, werden neue Verss. ergeben. (Physikal. Ztschr. 8. 679—81. 15/10. [11/8.] Leipzig. Theoret.-physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifsw.

C. D. Cooksey, Über die Korpuskelstrahlung, die in verschiedenen Metallen durch Röntgenstrahlen erzeugt wird. Die Versuchsanordnung war eine Differentialmethode, indem 2 Ionisierungskammern von der erregenden Röntgeuröhre bestrahlt wurden, u. die eine mit der Metallplatte, deren Sekundärstrahlung gemessen werden sollte, verschlossen wurde. Die Einzelheiten der Apparatur, die alle möglichen Fehler sorgfültig ausschloß, müssen im Original nachgelesen werden (Abbildung). Als Sekundärstrahler dienten Blei, Silber, Nickel, Zinn, Zink u. Kupfer. Die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen konnte aus ihrer Absorption in Aluminium berechnet werden, welches selbst keine merklichen Sekundärstrahlen abgibt. Es ergab sich, daß das Durchdringungsvermögen der Sekundärstrahlen mit dem der Primärstrahlen wächst. Harte Röntgenstrahlen erzeugen in allen Metallen, mit Ausnahme von Ni, Sekundärstrahlen von nahezu gleichem Durchdringungsvermögen, bei weichen Primärstrahlen dagegen variiert dasselbe mit der Natur des Metalles und ist für Blei am kleinsten. Nur die durch harte Primärstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen sind homogen, und ihre Absorption folgt demnach dem Exponentialgesetz, die der anderen dagegen nicht. Die Auzahl der Korpuskeln, die bei gleicher Absorption der Primärstrahlen von den verschiedenen Metallen fortgeschleudert werden, wächst mit der D. des Metalles; nur Ag verhält sich abweichend, da es ein im Verhältnis zu seiner D. zu großes Strahlungsvermögen besitzt.

Thomson ist der Ansicht, daß die Energie der Sekundärstrahlung nicht der Primärstrahlung, sondern der inneren Energie der getroffenen Atome zuzuschreiben ist. (Conduction of electricity through Gases, 2. ed. 320.) Damit ist es schwer zu vereinbaren, daß das Durchdringungsvermögen der Sekundärstrahlen mit dem Durchdringungsvermögen der Primärstrahlen, aber nicht mit ihrer Energie wächst. (Amer. Journ. Science, Silliman [4] 24. 285—304. Oktober. [Juli.] Sheffield Scientific School of Yale Univ. New-Haven.)

W. H. Bragg, Über die Eigenschaften und die Natur verschiedener elektrischer Strahlungen. Der Vf. vergleicht in einer ausführlichen Abhandlung die verschiedenen elektrischen Strahlungen u. ihre Wrkgg. Das Gemeinsame einer jeden Ionisation scheint zu sein, daß stets von den getroffenen Molekeln δ -Strahen mit nahezu gleicher Geschwindigkeit fortgeschleudert werden. Es ist schwer, diese u. andere Eigenschaften der X- und γ -Strahlen zu erklären, wenn man diese Strahlen als eine Ätherwellen auffaßt. Vielmehr scheinen sie zum größten Teil aus Schw...men neutraler Partikeln zu bestehen. Die einzelnen Gründe, die diese Ansicht stützen, können im Referat nicht in Kürze wiedergegeben werden. (Philos. Magazine [6] 14, 429—49. Oktober.)

K. Kof u. H. Haehn, Über die Erzeugung von Bildern auf photographischen Platten durch Einwirkung der Dämpfe gelösten Quecksilberchlorids und ein Fall von

Reaktionsstrahlung. Legt man auf ein Becherglas, das eine 0,01—6% ig. Lsg. von Quecksilberchlorid in W., A., Bzl. oder Toluol enthält, über einen Glasstreifen eine photographische Platte, so erhält man nach 3 Min. beim Entwickeln ein schwarzes Bild des Glasstreifens im weißen Felde. Es wird gezeigt, daß die Stärke des Effekts von der Entfernung der Platte von der Lsg. abhängt, und daß es sich um eine Wrkg. der Quecksilberchloriddämpfe handelt, gegen die die Platte sehr empfindlich ist. Legt man statt der Platte ein befeuchtetes Filtrierpapier über das Becherglas, so läßt sich die Menge des auf dem Filtrierpapier in 30 Min. kondensierten HgCl₂ durch Colorimetrie mittels H₂S schätzen. Danach ergibt sich, daß zur Erzeugung eines sichtbaren Bildes genügend ist, daß sich pro qem Fläche 0,000 000 0011 g HgCl₂ kondensieren. Es läßt sich in der Tat die photographische Platte zum Nachweis von Spuren von HgCl₂ (von 0,000 005 g an) in dieser Weise verwenden.

Die Vff. fassen diesen durch die Mercurichloriddämpfe hervorgerufenen Platteneffekt als eine negative Katalyse auf. Die der Einw. von HgCl₂ ausgesetzten Flächen der Platte erleiden eine Entwicklungsverzögerung; die Entw. der Quecksilberchloridbilder beansprucht in der Tat etwa doppelt soviel Zeit, als die eines Lichtbildes. PRECHT u. OTSUKI (Ztschr. f. physik. Ch. 52. 236; C. 1905. II. 291) haben gezeigt, daß auch die Wasserstoffsuperoxydbilder durch Dampfspuren der Lsg. entstehen, u. zwar beschleunigt das Wasserstoffsuperoxyd die Entw., es wirkt als positiver Katalysator. Der Effekt einer 1½-stündigen Exposition einer 3% ig. H₂O₂-Lsg. wird durch darauffolgende 4-stündige Exposition einer 2% ig. HgCl₂-Lsg. völlig kompensiert u. umgekehrt, so daß dann kein Bild entsteht. Auch Lichtbilder werden durch nachfolgende Exposition mit einer HgCl₂-Lsg. wieder aufgehoben. Die Dämpfe von wss., konz., arseniger Säure wirken ähnlich aber bedeutend schwächer als HgCl₂. Die Dampfwirkung der Mercurichloridlsg. läßt sich verhindern, indem man die Mercurichloridlsg. mit NaCl sättigt, so daß das Quecksilber nur in Form des komplexen Salzes in der Lsg. vorhanden ist.

Reduziert man in einem Becherglase 4,2 g HgCl₂ mit 3,8 g Zinnchlorür und legt eine Platte mit Glasstreifen über das Becherglas, so erhält man schon in 5 Min. ein scharfes Bild auf der Platte. Die Bestandteile der Reaktionsmischung für sich bleiben wirkungslos. Es dürfte sich wohl nicht um eine "Reaktionsstrahlung" handeln, da die Wrkg. ausbleibt, wenn man die Dämpfe über der Reaktionsflüssigkeit während der Exposition absaugt. Erst weitere Verss. können eine Erklärung des Effekts bringen. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 367—83. 6/8. Königsberg. Pharm.-chem. Lab. der Univ.)

J. G. Davidson, Einige Wirkungen des ultravioletten Lichtes. Positive und negative Ionen umgeben sich mit neutralen Molekülen, so daß sie leicht wieder auseinander kommen. Das geschieht namentlich, wo die Ionenkomplexe sehr groß sind, wie in Flammengasen. In trockenen, staubfreien Gasen lagern sich wenig Moleküle an die Ionen an, so daß ihre Wiedervereinigung eine vollständige ist. Ein Platindraht wird, in eine Flamme gehalten, stark aktiv, über eine Flamme gehalten, schwächer. Die Aktivität bleibt praktisch konstant, während der Draht unter der Wrkg. des ultravioleiten Lichtes mehrere Stunden negative Elektrizität abgibt, falls er nur vorher genügend erhitzt war. Dann fällt die Aktivität rasch ab. In staubfreier Luft auf bewahrt, verliert der Draht keine Aktivitüt, wohl aber, wenn er elektrisch auf ca. 300° erhitzt wird, oder wenn elektrolytisch Sauerstoff an ihm entwickelt wird. Dies ist die beste Art, einen Draht zu entaktivieren. inaktiver Draht wird aktiv, wenn man ihn in Luft elektrisch auf Rotglut erhitzt. In Luft, die durch Radiotellur oder Röntgenstrahlen stark ionisiert ist, wird ein Draht nicht aktiv. Drähte, deren Aktivität einem Alkalimetall oder einem okkludierten Gas zuzuschreiben ist, weisen zwischen 100 und 200° ein ausgesprochenes Minimum der Aktivität auf. (Physikal. Ztschr. 8. 658-59. 1/10. [11/7.] Univ. von Californien.)

W. A. Roth-Greifswald.

H. Dember, Versuche über das lichtelektrische Verhalten von Metallen beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand. Zu den Verss. diente Natrium, Kalium u. eine Legierung dieser beiden Metalle. Die Metalle wurden im äußersten Vakuum durch eine Nernstlampe bestrahlt und der lichtelektrische Strom durch ein D'Arsonvalgalvanometer gemessen. Bei Natrium war der Hallwachseffekt zwischen 20 u. 110°, also bis oberhalb des F., völlig unabhängig von der Temperatur, oberhalb dieser Temperatur war er kleiner, wahrscheinlich weil die Oberfläche des Metalles blanker und besser reflektierend wurde. Ebenso blieb bei K und der Na-K-Legierung die Stärke des Lichtstromes beim Erhitzen über den F. konstant. Im Vakuum bringt also eine Änderung des Aggregatzustandes keine Änderung der lichtelektrischen Erscheinung hervor. Ebensowenig wurde im Vakuum eine Ermüdung beobachtet. (Ann. der Physik [4] 23. 957—62. 24/9. [15/7.] Dresden. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.)

H. Ambronn, Über den Pleochroismus in Metallspiegeln. Pleochroismus tritt an dünnen Metallflächen auf, falls die die Schichten zusammensetzenden Teilchen annähernd gleichsinnig orientiert sind, also z. B. beim Abstäuben oder Zerstäuben von Metalldrähten, bei der Einlagerung von Metallen in anisotropes Gewebe und bei der Deformation von an sich isotropen Körpern, auf deren Oberfläche oder in deren Gefüge Metallteilchen abgelagert sind: Z. B. auf dünnem Glas oder Celluloid abgelagerte und dann ausgezogene Metallspiegel, nach SIEDENTOFF gefärbte und dann deformierte Steinsalzflächen, mit kolloidalem Au oder Ag gefärbte, dann gespannte Gelatinestreifen. — Der Vf. hat aus sehr dünnen AgNO₃-Schichten stark pleochroitische Krystalle erhalten, welche wahrscheinlich eine labile Silbermodifikation darstellen. Dünne Ag-Schichten verdampfen sehr rasch in der Flamme. — Die Anordnung der Metallteilchen in jenen anisotropen, pleochroitischen Spiegeln wird der Anordnung der "krystallinisch-flüssigen" Molekeln in "Schwärmen" entsprechen (cf. Bose, S. 1373). (Physikal. Ztschr. 8. 665—68. 15/10. [9/11.] Jena.) W. A. Roth-Greifswald.

C. E. Guye und L. Zebrikow, Über die Potentialdifferenz des Gleichstromlichtbogens zwischen Metallelektroden. (Physikal. Ztschr. 8. 703-4. — C. 1907. II. 1302.) W. A. Roth-Greifswald.

George Flowers Stradling, Die physiologischen Strahlen, die n₁-Strahlen, die schweren Emissionen nebst anschließender Bibliographie. Vf. gibt eine ausführliche, chronologische Zusammenstellung der gesammelten Tatsachen seit Entdeckung der n-, bezw. n₁-Strahlen durch BLONDLOT und der physiologischen Strahlen durch CHARPENTIER. Anschließend findet sich eine sehr ausführliche Literaturzusammenstellung. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. Franklin Inst. 164. 57—74. Juli. 113—30. Aug. 177—99. Sept. [11/10.] 1906.)

BRAHM.

E. Pauli, Über die Abhängigkeit der Wärmeleitung einiger Gase und Dämpfe von der Temperatur. Ein in einer kälteren Umgebung befindlicher Körper gibt seine Wärme durch eine Gas- oder Dampfschicht hindurch auf dreierlei Weise ab, nämlich durch Wärmeleitung, Strahlung u. Strömung des Mediums. Die letztere kann man durch Anwendung kleiner Drucke praktisch ausschließen, schon bei 20 mm ist sie zu vernachlässigen. Der Anteil der Strahlung kann eliminiert werden, indem man den Körper in zwei verschieden großen Hüllen sich abkühlen läßt, da die Strahlung in beiden Fällen gleich groß ist. Nach diesem Prinzip wurde die Leit-

fähigkeit für Wärme von Äthylalkohol, Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Äthylamin, Wasserdampf, Ammoniak, Luft u. Kohlendioxyd bestimmt. Das mit dem betreffenden Dampf gefüllte Glasgefäß enthielt in der Mitte ein Thermometer und wurde in erwärmtem Zustande in ein Bad gebracht, dessen konstante Temperatur niedriger als die des Thermometers war. Aus der Abkühlungsgeschwindigkeit konnte dann die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden. Als Temperaturbäder wurden siedendes W. und Eis benutzt.

In der folgenden Tabelle enthält die erste Spalte das Wärmeleitvermögen k bei 7,5° verglichen mit dem der Luft = 1, und die zweite das Verhältnis $\frac{k_{100}}{k_0}$.

Stoff	$k_{7,5} \frac{k_{100}^{0}}{k_{0}^{0}}$	Stoff	K _{7,5}	$\frac{k_{100}^{0}}{k_{0}^{0}}$
Luft		Kohlensäure	1 3000	1,418
Ammoniak	. 0,914 1,439	Äthylalkohol		1,576
Äthylamin	. 0,590 1,611	Äthyläther	0,542	1,632
Wasserdampf	. 0,708 1,369	Schwefelkohlenstoff	0,293	1,516

Die Verss. stimmen mit den älteren Angaben von WINKELMANN, 1876, befriedigend überein. (Ann. der Physik [4] 23. 907—31. 24/9. [9/7.] Jena. Phys. Inst.)
SACKUR.

- L. Holborn, Über die Bestimmung von Schmelzpunkten mit dem Thermoelement. Das von Loebe beschriebene Verf. (S. 1212) ist nicht neu, sondern schon von Holborn u. Wien benutzt worden (Ann. der Physik [3] 47. 132.) (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 646—47. 27/9. [13/9.].)
- E. Beckmann u. G. Lockemann, Über Molekulargewichts- und Leitfähigkeitsbestimmungen in Nitrobenzol. 1. Kryoskopische Bestimmungen in Nitrobenzol. Nitrobenzol ist in hohem Maße hygroskopisch (cf. Hansen, Ztschr. f.
 physik. Ch. 48. 593; C. 1904. II. 430). Leitet man andauernd trockne Luft (das
 Trocknen der Luft muß mit frischer KOH und frischer P₂O₆ geschehen) hindurch,
 steigt der Gefrierpunkt um ca. 0,4° an. Die bisher angenommene Gefrierkonstante 70
 bezieht sich nur auf feuchtes Nitrobenzol; bei trockenem erhöht sich der Wert auf
 mehr als 80 [höchster Wert, beobachtet mit Jod (= J₂) 84,69; mit Benzil 81,40].
 Aus der Wasseraufnahme erklärt sich auch das Herabgehen der von BECKMANN
 und Augustin (Diss., Leipzig 1898) mit Benzil bestimmten Werte von 81 auf 72.
- 2. Prüfung der dissoziierenden Kraft des Nitrobenzols und Bestimmung der Leitfähigkeit nach Einleiten von Chlorwasserstoff. Trotz der sehr hohen DE. wirkt Nitrobenzol nicht dissoziierend. Nach Verss von. E. Beckmann und A. Augustin wird Benzoesäure in Nitrobenzol völlig zu Doppelmolekülen (Mol.-Gew. 259 statt 122), Zimtsäure etwas (Mol.-Gew. 185 statt 148) assoziiert.

Vff. beobachten, je nach Reinheit und Trockenheit, für Nitrobenzol bei 18° einen elektrischen Widerstand von $437000-600000~\Omega$; schon geringe Mengen HCl setzten diesen auf mehr als $^{1}/_{100}$ herab. Die molekulare Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs in Nitrobenzol ist äußerst gering (in trockenem 3-4 mal kleiner als in feuchtem) u. wächst mit zunehmender Verdünnung, trotz der gleichzeitig wachsenden Assoziation.

3. Bestimmung des Molekulargewichts von Chlorwasserstoff in Nitrobenzol. Um Versuchsserien zu erhalten, wurde der zugesetzte HCl durch Wägung des Entwicklungsapparates (nach dem Kippschen Prinzip; mit NH₄Cl u. H₂SO₄) ermittelt. An das mit elektromagnetischem Rührer versehene Gefriergefäß waren durch Hähne verschließbare Capillarröhren zum Durchleiten der HCl angeschmolzen. (Näheres s. im Original.) — Der HCl zeigt Assoziation, welche in

trocknem Nitrobenzol größer ist als in feuchem und mit der Verdünnung zunimmt; in trocknem Nitrobenzol bei großer Verdünnung etwa 5-faches Mol.-Gew. — Das gewöhnliche, gereinigte (feuchte) Nitrobenzol trübt sich beim Einleiten von HCl sofort, klärt sich aber allmählich wieder; doch wird die gelbe Nitrobenzolfarbe allmählich dunkler und geht schließlich in die braungelbe einer Eisenchloridlsg. über. Dies deutet auf chemische Einw. des HCl hin.

Die für andere physikalische Konstanten (innere Reibung, DE.) in der Literatur angegebenen wechselnden Werte sind wahrscheinlich ebenfalls durch

wechselnden Wassergehalt verursacht.

- 4. Bestimmung des Molekulargewichts von Chlorwasserstoff in Benzol. In getrocknetem Bzl. (F. 0,07° höher) bei großer Verdünnung etwa 2,8-faches Mol.-Gew. In Bzl. zeigt HCl im allgemeinen analoges Verhalten wie in Nitrobenzol. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 385—98. 24/9. [20/6.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem.)

 GROSCHUFF.
- F. Scriba, Die Verstüchtigung des Jods kann man anschaulich machen, indem man in einen Standzylinder ein zusammengefaltetes Stück Filtrierpapier stellt, das man in dünnen Stärkekleister getaucht hat, und den Zylinder mit einem trockenen Filtrierpapier bedeckt, auf das man einen Jodkrystall legt. Das Stärkepapier bläut sich alsbald. Oder man hängt ein Stück feuchtes Stärkepapier in einen Standzylinder, in den man durch einen Tubus au seinem Fuße Luft bläst, die an einem Jodkrystall vorbeigegangen ist. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 320. 28/9. Darmstadt.)

Anorganische Chemie.

A. Gutmann, Über die Einwirkung von Laugen auf Tetrathionate. IV. Mitteilung. (III. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 509; C. 1906. I. 893.) Bei Gelegenheit der Unters. der Einw. von Na₃AsO₈ und KCN auf Natriumtetrathionat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1728; 39. 509; C. 1905. I. 1524; 1906. I. 893) hat Vf. die nicht übereinstimmenden Angaben der Literatur über die Einw. von ätzenden Alkalien, resp. alkal. Erden auf Tetrathionate aufzuklären versucht. Nach FORDOS und GELIS (LIEBIGS Ann. 44. 227) bilden sich Sulfit und Thiosulfat:

$$2S_4O_6 = 3S_9O_9 + 2SO_9$$
 (Ia.);
oder: $2S_4O_6Na_9 + 6NaOH = 3S_9O_8Na_9 + 2SO_8Na_9 + 3H_9O$ (Ib.),

nach KESSLER (POGGEND, Ann. 74. 253) entstehen dagegen außer Thiosulfat noch Sulfat und Sulfid:

$$4S_4O_6 + H_2O = 6S_2O_2 + 3SO_8 + H_2S;$$
oder:
$$4S_4O_6Na_2 + 12NaOH = 6S_2O_8Na_2 + 3SO_4Na_2 + Na_2S + 6H_2O.$$

Der Vf. fand nun, daß mit verd., etwa 15°/oig. NaOH, KOH, Ca(OH), Sr(OH), und Ba(OH), die Rk. nach Fordos u. Gelis verläuft, daß dagegen mit sehr konz. NaOH (1:1) neben Thiosulfat und Sulfit in geringer Menge auch Sulfid gebildet wird, was wohl so zu erklären ist, daß neben der mit verd. Lauge stattfindenden Rk. Ia. oder Ib. noch die folgende:

$$3S_4O_6 + H_2O = 3S_2O_2 + 5SO_2 + H_2S;$$

oder: $3S_4O_6Na_2 + 12NaOH = 3S_2O_3Na_2 + 5SO_8Na_2 + Na_2S + 6H_2O$

in geringem Grade auftritt. Die von KESSLER beobachtete B. von Sulfid findet demnach nur bei konz. Lauge statt. Sulfat bildet sich nach den Verss. des Vfs. nicht. Der Verlauf der Rk. Ia., resp. Ib., ist mit einem den Tetrathionaten zukommenden, dem H₂O₃ ähnlichen Charakter zu erklären; es wird ein zweiwertiges S-Atom durch ein intramolekulares O-Atom, welches (im Tetrathionat) weniger fest gebunden ist (u. sich z. B. leicht an Arsenit unter B. von Arsenat anlagert) zu einem 6-, resp. 4-wertigen S-Atom oxydiert. Vor der Einw. von NaOH sind in 2 Mol. S₄O₅ = S₈O₁₀ 4S von 6-Wertigkeit und 4S von 2-Wertigkeit entbalten: S₄^{vi}S₄^{li}O₁₀; nach der Einw. finden sich im gebildeten Thiosulfat 3S von 6-Wertigkeit und 3S von 2-Wertigkeit und im gebildeten Sulfit 2S von 6-(resp. 4-)Wertigkeit wieder, in Summa 5S von 6-Wertigkeit und nur 3S von 2-Wertigkeit:

$$S_4^{VI}S_4^{II}O_{10} = S_8^{VI}S_8^{II}O_6 + 2SO_9^{VI} = S_6^{VI}S_8^{II}O_{10}$$

Tetrathionsäureanhydrid:

Über den experimentellen u. analytischen Teil siehe das Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3614—22. 28/9. [5/8.].)

BLOCH.

M. G. Levi u. E. Migliorini, Über die Bereitung des Chlorwasserstoffs durch Synthese aus den Elementen. Vff. besprechen die verschiedenen Verss. zur Darst. von HCl. Am rationellsten erscheint das Problem, den alten Vorlesungsvers., H in Cl, bzw. umgekehrt zu verbrennen, in die Praxis umzusetzen. Vff. haben ein Brennersystem konstruiert, das, allerdings bisher nur in Laboratoriumsverss., sich gut bewährt hat und reine HCl liefert. Einem Gasometer wird H entnommen, der aus dem ganzen App. die Luft vertreibt, dann läßt man zwischen den Platindrähten in dem besonders eingerichteten Brenner, bezüglich dessen auf das Original verwiesen sei, den Funken überschlagen und zugleich das aus einem KIPPschen App. entwickelte Chlor eintreten, nachdem der H-Gasstrom in entsprechender Weise geregelt ist. Das Chlor entzündet sich sofort in der H-Atmosphäre u. brennt mit ruhiger Flamme, wobei darauf zu achten ist, daß immer ein genügender Überschuß von H vorhanden ist, u. daß die beiden Gase während des Prozesses keine großen Druckschwankungen erleiden. Die Ausbeute an HCl ist, auf H bezogen, quantitativ. Wegen der technischen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. 37. II. 122-34. 29/8. 1907. [Oktober 1906.] Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Friedrich Kohlrausch, Über Leitvermögen verdünnter Säuren. BOGDAN glaubt gefunden zu haben (S. 1304), daß Chlorwasserstoff und Salpetersäure in verd. Legg. dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetz folgen. Vf. hält dieses Resultat nicht für richtig, da sich die Zahlen BOGDANs ebensogut der von ihm angegebenen Formel (S. 512) anschließen, diese letztere aber noch bis zu 5mal stärkeren Konzentrationen gültig ist. Ein abschließendes Urteil wird erst möglich werden, wenn es gelingt, die verd. SS. in reinem W. zu untersuchen. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 645—46. 27/9. [4/9.] Marburg.)

L. Holborn u. F. Henning, Über die spezifische Wärme von Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf bis 1400°. Die früheren Verss. (Ann. der Physik [4] 18. 739; C. 1906. I. 314) wurden auf höhere Temperaturen ausgedehnt, so daß jetzt die spezifischen Wärmen von Stickstoff, Kohlendioxyd u. Wasserdampf bei konstantem

Druck bis 1400° gemessen werden konnten. Natürlich war es notwendig, die Apparatur entsprechend zu vervollkommnen. Als Heizrohr diente ein vertikaler, doppelwandiger Zylinder aus Platinblech, der von einem Strom bis zu 75 Amp. durchflossen wurde. Unmittelbar unter diesem befand sich das Calorimeter, das mit 2,5 l Paraffinöl gefüllt war und dauernd zwischen 100 und 125° gehalten wurde. Vor dem Eintritt in das eigentliche Heizrohr wurden die Gase durch einen gewöhnlichen Widerstandsofen vorgewärmt, die Temperatur im Heizrohr wurde durch ein Thermoelement bestimmt (Platin-Platinrhodium). Die sehr zahlreichen Verss. werden in ausführlichen Tabellen mitgeteilt; die mittleren spezifischen Wärmen lassen sich nach folgenden Formeln gut darstellen:

Für Stickstoff stimmt die Formel gut mit den Ergebnissen von Langen und Mallard und Le Chatelier überein, für Kohlendioxyd und Wasserdampf erhielt Langen nach der Explosionsmethode jedoch um 6—12% höhere Werte, als die Vff. nach dem Durchströmungsverfahren. (Ann. der Physik [4] 23. 809—45. 24/9. [26/7.] Physik. Techn. Reichsanstalt. Charlottenburg.)

Robert H. Clark, Eine neue Art von Katalyse. Die Beschleunigung der Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoffsäure durch Chromsäure. Vf. setzt seine kinetischen Messungen dieser Rk. (cf. Journ. of Physical Chem. 10. 679; C. 1907. I. 934) fort. Auf Zusatz von Kaliumbichromat zu einer Bromsäure u. Jodwasserstoff entbaltenden Lsg. wird mehr Jod in der Zeiteinheit ausgeschieden. Die Beschleunigung läßt sich quantitativ durch folgende Annahme erklären: Mit dem Zusatz von K2Cr2O7 beginnt eine neue Rk., wobei Jod frei gesetzt wird, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die proportional ist den Konzentrationen von Bromat, Jodid, Bichromat und Säure. Diese Freimachung von Jod ist aber nicht mit einer entsprechenden Reduktion von Bichromat verbunden. Dabei geht daneben die normale Rk., bei der gleichfalls Jod frei wird, unbehindert weiter, und auch ihre Geschwindigkeit, die, wie Vf. schon früher fand, proportional ist den Konzentrationen von Bromat u. Jodid und dem Quadrat der Konzentration der Säure, bleibt unverändert. Das ist ein neuer Typus von Katalyse. Der Temperaturkoeffizient der Gesamtreaktion zwischen 0 und 30° fällt mit wachsendem Gehalt an Chromat von 1,85 bis 1,19. - Interessant ist, daß der Fall ganz vereinzelt steht. In den analogen Fällen: HJO3 + HBr, HJO3 + HJ, HBrO3 + HBr, HClO3 + HBr werden die Oxydationegeschwindigkeiten durch Zusatz von Kaliumbichromat nicht beeinflußt. (Journ. of Physical Chem. 11. 353-62. Mai. [Febr.] Toronto. The Univ.)

F. Paschen, Erwiderung auf Bemerkungen des Herrn Stark zu meinen Arbeiten über den Dopplereffekt. (Cf. S. 1148) Vf. wendet sich gegen die Bemerkungen von STARK und hält seine früheren Behauptungen vollständig aufrecht. (Ann. der Physik [4] 23. 997—1000. 24/9. [8/8.].)

Walter Heald, Die Absorption von Wasserstoff seitens dünner Metallschichten. Die meisten Metalle geben, als Kathoden in einem Entladungsrohr verwendet, okkludierten Wasserstoff ab. Vorverss. zeigen, daß die Metalle, frisch niedergeschlagen, Wasserstoff absorbieren. Die Ndd. werden in der Weise erzeugt, daß

das Metall der Kathode in einer mit Wasserstoff gefüllten Entladungsröhre mit Hilfe eines starken Stromes verdampft wird; doch lassen sich die niedergeschlagenen Mengen (als zu klein) nicht messen. Der Gasdruck wird an einem Mc Leod-Manometer verfolgt. Untersucht wurden Cadmium, Stahl, Silber, Zink, Aluminium u. Platin. Beim Zn, Al und Pt sind keine Druckänderungen zu konstatieren, und zwar scheinen Al und Pt zu rasch zu absorbieren, als daß sich die Absorption verfolgen ließe. Für Cd, Stahl und Ag wird die Absorptionsgeschwindigkeit in einem Diagramm dargestellt. (Physikal. Ztschr. 8. 659—62. 1/10. [23/7.] Washington D. C. Bureau Standards.)

E. Rengade, Beitrag zur Kenntnis der wasserfreien Oxyde der Alkalimetalle. (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris siehe C. 1905. I. 668. 1693; II. 204. 751; II. 1906. II. 92. 410; 1907. I. 10; II. 16. 17. 1149). Nachzutragen ist folgendes. Die Darst. der höheren Caesiumoxyde durch Einw. der berechneten Mengen O auf das Metall und darauf folgendes Schmelzen der M. nimmt man zweckmäßig in Aluminiumschiffchen vor. Das Caesiumdioxyd, Cs, O, bildet eine etwas gelbliche, mit Nadeln durchsetzte Krystallmasse, welche sich beim Erhitzen bräunt, zwischen 400 u. 450° zu einer schwarzen Fl. schm. u. bei 650° O zu verlieren beginnt; D15. 4,47, in schwach angesäuertem W. ziemlich langsam ohne Gasentw. unter B- von H₂O₂ l. Das Caesiumtrioxyd, Cr₂O₈, schm. bei 400° zu einer schwarzen Fl., die beim Erkalten zu einer vollkommen schwarzen M. erstarrt und durch W. unter Entw. von O und B von H2O2 zersetzt wird; Do. 4,25. Do. des Caesiumperoxyds, Cs₂O₄, 3,68. — D^o. des Rubidiumdioxyds, Rb₂O₂, 3,65. Das Rubidiumtetroxyd, Rb2O4, schm. in einer O-Atmosphäre unter gewöhnlichem Druck zwischen 600 u. 650° zu einer schwarzbraunen Fl., welche zu einer braunen M. erstarrt. In der Kälte ist das Rb, O4 heller gelb gefärbt, als das Cs, O4. - Die Oxydation des Kaliumammoniums verläuft genau so, wie diejenige des Caesiumammoniums; es entsteht nacheinander weißes Dioxyd, ziegelrotes Trioxyd und hellgelbes Tetroxyd. In trockenem Zustande ist das Trioxyd, K.O., dunkelgelb, ebenso ist das Tetroxyd, K.O., weniger stark gefärbt, als die korrespondierende Caesiumverb. Bei langsamer Oxydation des Kaliumammoniums bildet sich wie beim Caesium- und Rubidiamammonium ein explosives Dioxyd. — Do. des Natriumoxyds, Na₂O, 2,27. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 348-432. Juli.) DÜSTERBEHN.

W. Stortenbeker, Bemerkungen über die Thallosalze. 1. Die in Form prismatischer Nadeln auftretende Modifikation des Thallohydrosulfats, die sich in 1 bis 2 Tagen bildet, wenn man einen der gewöhnlichen in Form von viereckigen Platten auftretenden Krystalle in seiner gesättigten Lsg. zerdrückt, hat trotz ihrer äußeren Ähnlichkeit mit K-Disulfat, K₂SO₄·6KHSO₄, die Zus. Tl₂SO₄·H₂SO₄ oder TiHSO₄.

— 2. Bei der Darst. des Tl-Hyposulfats, Tl₂S₂O₆, durch doppelte Umsetzuug zwischen Ba-Hyposulfat und Tl-Sulfat bildet sich leicht ein Mischsalz, (Ba-Tl₂)S₂O₆, in pseudohexagonalen Rauten, weniger l. als das reine TlaSaOa, und trikline Krystalle einer Verb. Tl₂SO₄·3Tl₂S₂O₆, ebenfalls weniger l. als das reine Hyposulfat. Man muß demnach am besten sowohl einen Überschuß von BaS, Os als auch von Tl. SO. vermeiden. — 3. Zur Abscheidung der Thallosalze aus einer Salzmischung fällt man das Tl zunächst aus der filtrierten Lsg. als Chlorid, aus dem Filtrat aber und den Waschwassern die letzten Spuren als Jodid. Das Gemisch von TlCl und TIJ zers. man in einer Porzellanschale auf dem Sandbad mit dem gleichen Gewicht H.SO, und erhitzt schließlich stark, bis nur geschmolzenes TlHSO, zurückgeblieben ist. Dies löst man, nachdem es erkaltet ist, in der ca. 10-fachen Menge sd. W., befreit es noch mittels H,S von etwa vorhandenem Pb und Ag und erhält durch mehrfach wiederholte Krystallisation neutrales Sulfat, Tl, SO4. Die Mutterlaugen

dampft man wieder ein und calciniert noch einmal zur Entfernung der überschüssigen H₂SO₄. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 248—52. Aug. [Jau.] La Haye.)
LEIMBACH.

W. Stortenbeker, Über den Polymorphismus des Rubidiumdichromats. WYROUBOW (Bull. Soc. Min. de France 4. 120 [1881]; 13. 302 [1890]; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 105 [1901]; C. 91. I. 154) hat das Rb-Dichromat, das sich im Handel in Form eines orangefarbenen, k. wl., w. ll. Pulvers findet, untersucht und 1. eine monokline, 2. eine trikline und 3. eine nur über 300° beständige u. wahrscheinlich mit K-Dichromat isomorphe Form gefunden. Über die Lsgg. des Salzes schreibt er, daß die Krystalle der einen Form bei jeder Temperatur in der gesättigten Lsg. der anderen Form unverändert bleiben. Das widerspricht der Phasenregel, und Vf. nimmt deshalb die Unterss. WYROUBOWS wieder auf. Die Krystalle ließ Vf. in Lsgg. zwischen 35 und 40° sich bilden u. erhielt so schöne, monokline Individuen, aber oft gemischt u. auch überdeckt mit triklinen Krystallen, von denen sie leicht mit der Hand zu trennen waren. Die monoklinen Krystalle hatten alle die Form von schiefen, nach $10\overline{1}$ abgeplatteten hexagonalen Prismen. a:b:c=1,015:1:1,8085. $\beta=86°36'.001:\overline{10}1=63°18'.001:101=58°8'.001:0\overline{1}1=61°1'.10\overline{1}:01\overline{1}=77°18'.10\overline{1}:011=102°41'. Die Krystalle von Wyroubow, ebenso orientiert, waren nach 001 abgeplattet.$

Zur Best. der Löslichkeitsunterschiede beider Salzformen brachte Vf. in je derselben Menge fast gesättigter Lsg. ein und dieselbe Menge monoklinen u. triklinen Salzes, und außerdem von dem feinen Salz, das bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird, schüttelte beliebig lange durcheinander und kam zu folgendem Ergebnis. 1. Das Gleichgewicht ist ziemlich schnell erreicht; die Veränderungen in den letzten Stunden sind unbedeutend. 2. Die monoklinen Krystalle sind leichter l. als die triklinen. 3. Die feinen Krystalle sind etwas mehr l. als die monoklinen und scheinen, u. Mk. betrachtet, auch monoklin zu sein. 4. Bei der Temperatur des Vers. (30°) ist die Umwandlungsgeschwindigkeit unbedeutend. Nebenstehend findet sich die Tabelle der Löslichkeit zwischen 18 und 65°:

Tempe-	Teile Salz auf 100 Teile Lsg.		Tempe-	Teile Salz auf 100 Teile Lsg.	
ratur	monokline Form			monokline Form	trikline Form
18° 24° 30°	5,42 6,94 9,08	4,96 6,55 8,70	40 ° 50 ° 65 °	13,22 18,94 28,1	12,90 18,77 27,3

Aus der Löslichkeitskurve darf man wohl schließen, daß die beiden Modifikationen des Rb-Dichromats monotrop in der LEHMANNschen Nomenklatur sind, daß aber die geringen Unterschiede in der Beständigkeit die Umbildungen verzögern.

Brachte Vf. beide Formen auf einmal zu der fast gesättigten Lsg., so sah er die monokline Form nach und nach sich lockern und verschwinden, während die trikline blieb. Auch dies war ein Beweis der größeren Bestäudigkeit der triklinen Form. Wenn trotzdem bei der Darst. oben die monoklinen Krystalle dominierten, so erklärt sich das damit, daß bei rascher Krystallisation ganz allgemein zuerst die instabilen Formen entstehen, und daß erst mit der Zeit die stabileren Formen sich bilden können. Auch das Versuchsergebnis Wyroubows erklärt sich mit dem sehr langsamen Verlauf der Umwandlung des monoklinen in das trikline Salz. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 240-47. Aug. [Jan.] LA HAYE.)

Peter Jechel, Untersuchungen über das Spektrum von Strontium im Orangen

und Roten. Die photographische Aufnahme erfolgte mittels eines großen ROWLANDschen Konkavgitters, als Lichtquelle diente der elektrische Bogen zwischen Kohlestäben; die positive Kohle enthielt eine Bohrung, die von Zeit zu Zeit mit Strontiumchlorid gefüllt wurde. Das Strontiumspektrum besteht in Orangen und Roten aus Linien und Banden, und zwar aus 5 Gruppen, die einzeln beschrieben werden. Die Deslandressche Formel stellt die Beobachtungen sehr befriedigend dar. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 322—39. Sept. [11/7.] Bonn. Physik. Inst. d. Univ.)

R. F. Weinland und Theodor Schumann, Über Verbindungen von Salzen der Dichlorochrombase mit Ammoniumsalzen. Löst man grünes Chromchloridhydrat, [CrCl₂(4H₂O)]Cl·2H₂O, in einer 35% ig. Lsg. von (NH₄)₂SO₄, so scheidet sich im Exsiccator ein grünes, großplattiges Salz der Zus. CrCls · 2SO4(NH4)3 · 6H2O aus. In ihm ist ein Cl in wss. Lsg. dissoziiert. Das Salz entspricht den bekannten Cs- und Rb-Salzen CrCl₃·2 CsCl·4H₂O u. CrCl₃·2 RbCl·8H₂O. Das Salz enthält 6 Mol. W. Man wird annehmen müssen, daß Doppelwassermoleküle im Kation vorhanden sind. Aus der Lsg. des CrCl3 und (NH4)2SO4 scheidet sich auf Zusatz von H2SO4 ein feinnadeliges, grünes Salz, [CrCl₃·4H₃O] SO₄·(SO₄)₃(NH₄)₃H, aus. In ihm wird das Cl durch AgNO3 nicht sogleich gefällt, aber H2SO4 durch BaCl2. Findet die Abscheidung der NH4-Sulfatsalze nicht bald statt, so verwandelt sich ein Teil des Dichlorochromchlorids in Hexaquochlorid, und es scheidet sich nebenbei violetter Chromalaun aus. Leitet man in eine Lsg. der Ammoniumsulfatdoppelsalze HCl unter Kühlung ein, so scheidet sich grünes Chromchloridammoniumchloridsalz, CrCls · 2 NH · Cl · 6 H · O, aus. Verunreinigung mit NH · Cl vermeidet man, wenn man das Salz durch Einleiten von HCl in eine Lsg. von CrCl3 und NH4Cl darstellt. Es ist isomer mit dem roten, von NEUMANN beschriebenen Salz CrCl3 · 2 NH4Cl · H2O bis auf den Wassergehalt.

Experimenteller Teil. $[\operatorname{CrCl}_2 \cdot 4H_2O]\operatorname{Cl} \cdot 2\operatorname{SO}_4(\operatorname{NH}_4)_2 + 2H_2O$. B. aus 5,3 g $(\operatorname{NH}_4)_2\operatorname{SO}_4$, 10 g W. und 10,64 g grünem CrCl_3 , vier- oder sechsseitige grüne Tafeln bis 1 cm Durchmesser. — $[\operatorname{CrCl}_3 \cdot 4H_2O]\frac{\operatorname{SO}_4}{2} \cdot (\operatorname{SO}_4)_3(\operatorname{NH}_4)_3H$. Man löst grünes Chromchloridhydrat in einer 35% ig. Lsg. von $(\operatorname{NH}_4)_2\operatorname{SO}_4$ und fügt 1—3 Mol. $\operatorname{H}_2\operatorname{SO}_4$ hinzu. Lange, feine, grüne Nadeln. — $[\operatorname{CrCl}_2 \cdot 4H_2O]\operatorname{Cl} \cdot 2\operatorname{NH}_4\operatorname{Cl} + 2H_2O$. Man leitet in eine durch Eis-Kochsalz gekühlte Lsg. von 13,3 g Chromchloridhydrat, 2,7 g $\operatorname{NH}_4\operatorname{Cl}$,

eine durch Eis-Kochsalz gekühlte Lsg. von 13,3 g Chromchloridhydrat, 2,7 g NH₄Cl, 13,3 g H₂O HCl ein. Grüne, vierseitige, rechtwinklige, hygroskopische Tafeln. Bei geringem Erwärmen wird das Salz rot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3767—71. 28/9. [14/8.] Tübingen. Chem. Lab. der Univ.)

P. Pfeiffer, Zur Kenntnis der Bisaquochromsalze. Vf. hat gezeigt, daß die in den Diaquotetramminsalzen enthaltenen beiden H₂O wesentlich für den Charakter der Salze sind (S. 966). Z. B. kann ein H₂O nicht aus dem Molekül entfernt werden, ohne daß ein negativer Rest seinen Ioncharakter verliert und in direkte Bindung zum Cr tritt. Es ist danach also ein W. koordinativ gleichwertig einem negativen Rest. In der Diäthylendiamin (en) chromreihe gelingt die Darst. eine Bromids, in welchem wie beim Diaquotetramminbromid sämtliche Br als Ionen fungieren. Die Verb. besitzt aber die Zus. CrBr₃·2en·4H₂O u. enthält gegenüber der letztgenannten Verb. 2H₂O mehr. Die orangefarbene Verb. geht in wss. HBr·haltiger Lsg. in ein bordeauxrotes, exsiccatorbeständiges Salz, CrBr₈·2en·2H₂O, über, das die Zus. hat, welche für ein Bromid, dessen sämtliche Br ionogen sind, erwartet wurde. Es zeigte sich aber, daß ein Br seinen Ionencharakter eingebüßt hat. Die durch Erhitzen hieraus entstehende violette Verb. CrBr₃·2en enthält nur noch ein Br als Ion. Daß

XI. 2.

die 3 Verbb. zusammengehören, ergibt sich aus der Reversibilität ihrer Beziehungen. Vergleicht man das Verhalten der Diaquosalze und das der besprochenen Verbb., so erkennt man, daß in den letzteren 2 H₂O dieselbe Rolle spielen wie 1 H₂O in jenen. Diese Tatsache drängt zur Annahme, daß in den Verbb. 2 H₂O koordinativ einwertig wirken gemäß folgenden Reihen:

$$\begin{aligned} &[(H_3N)_4\mathrm{Cr}(\mathrm{OH}_2)_2]X_8 \ \Leftrightarrow \ &[(H_8N)_4\mathrm{Cr}X(\mathrm{OH}_2)]X_2 \ \Leftrightarrow \ &[(H_8N)_4\mathrm{Cr}X(X)]X \\ &[\mathrm{en}_2\ \mathrm{Cr}(\mathrm{O}_2H_4)_2\mathrm{Br}_3] \ \Leftrightarrow \ &[\mathrm{en}_2\ \mathrm{CrBr}(\mathrm{O}_2H_4)]\mathrm{Br}_2 \ \Leftrightarrow \ &[\mathrm{en}_2\ \mathrm{CrBr}(\mathrm{Br})]\mathrm{Br}. \end{aligned}$$

Vf. wurde also auf Grund experimenteller Tatsachen zu denselben Ergebnissen geführt, die Werner schon früher, insbesondere für die Alaune ausgesprochen hat. Für den Komplex O_2H_4 schlägt Vf. die Bezeichnung Bisaquo vor. Läßt man auf das Dibisaquobromid [Cr en₂ (O_2H_4)₈]Br₈ Pyridin (Py) einwirken, so wird ihm HBr und H_2O entzogen, und es entsteht rotes, basisches Bromid, [en₂ Cr(O_2H_4)(OH)]Br₂, des Analogon des Bromids der Ammoniakreihe [(H_3N)₄Cr(O H_2)(OH)]Br₂. Durch HBr entsteht daraus sofort das Dibisaquobromid zurück. Man beobachtet dabei additive Salzbildung. Aus dem basischen Bromid entsteht durch konz. HCl das orangefarbene Chlorid [en₂ Cr(O_2H_4)₃]Cl₃, das durch Einw. von Py wieder in das dem Bromid analoge Salz, [en₂ Cr(O_2H_4)(OH)]Cl₂, übergeht. Es scheint wie bei Hexamminsalzen und Hexahydraten eine Reihe von Triäthylendiaminverbb. zu den Dodekahydraten zu bestehen.

Experimentelles. Gemeinsam mit Prade und zum Teil aus den Dissertationen von Trieschmann und Stern. Bromobisaquodiäthylendiaminchrombromid, [Cr eng (O2H4)Br]Brg (früher von PFEIFFER als Monoaquobromid beschrieben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4275; C. 1905. I. 18.) B. aus 10 g Dihydroxodiaquopyridinchromchlorid und 18 g 10%, ig. en durch Einengen auf dem Wasserbad und Zusatz von 25 ccm konz. HBr. Die nach ca. 3 Tagen abgeschiedenen Krystalle löst man in wenig W. u. gibt HBr hinzu. Violettrote, glänzende Blättchen oder kompakte, in W. mit roter, beim Erwärmen mit orangeroter Farbe l. Krystalle. Eine frisch bereitete kouz. Lsg. gibt mit KJ u. konz. HJ einen krystallinen, roten, in W. sll. Nd. Violettrote Nädelchen fallen mit Kaliumhexarhodanatochromiat; über andere Rkk. vergl. das Original. - Bromobisaquodiäthylendiaminchromhexarhodanatochromiat, [Cr en, (O,H,)Br], [Cr(SCN), + 2H,O. B. aus der wss. Lsg. des vorigen u. Kaliumchromrhodanid. Violettrote, glänzende, in W. unl., in A. sll. Nadeln. - Hydroxobisaquodiäthylendiaminchrombromid, [Cr en₂ (O₂H₄)OH]Br₂. B. am zweckmäßigsten aus 1 g Bromobisaquobromid, 1,5 ccm W., 0,8 ccm Py. Rote Krystalle, die man nach 11/2 Stunde abfiltriert u. durch Schlämmen mit A. reinigen kann. Bordeauxrote, in W. tiefrote, ll. Krystalle. Die konz. Lsg. des Bromids reagiert mit KJ, KBr, Na₂S₂O₈, Kaliumchromrhodanid, Natriumchloroplatinat. — Dibisaquodiäthylendiaminchrombromid, [Cr en, (O,H4)2]Br3. B. beim Überschichten des vorigen mit konz. HBr bis gelborange Lag. entsteht. Orangerote, durchsichtige, in W. gelborange l. Täfelchen. Durch konz. HBr scheidet sich unverändertes Salz ab, das allmählich zugunsten des violettroten Bromobisaquobromids verschwindet. Charakteristische Fällungen gibt das Salz mit Kaliumchromioxalat, Kaliumkobaltioxalat, Kaliumchromirhodanid. - Dibromodiäthylendiaminchrombromid, [Cr en, Br,]Br. B. aus einer Lsg. von Bromobisaquobromid in w. W. u. durch Eindampfen mit etwas HBr auf dem Wasserbade oder durch Erhitzen von Bromobisaquobromid oder Dibisaquobromid auf 100-120°. Violettes, in W. mit gleicher Farbe l., in A. unl. Pulver. In der wss. Lsg. bildet sich beim Stehen oder Erhitzen Dibisaquobromid. Solche Lsg. gibt mit HBr rotes Bromobisaquobromid. Vom Dibromosalz existiert ein Monohydrat. Über Weiteres s. Orignal. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3828-39. 28/10. [15/8.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Niels Bjerrum, Über Dichlorochromibromid und Dibromochromichlorid. Berichtigung. Im gleichnamigen Ref. S. 777 ist S. 778 Zeile 4 von "dieses" bis Zeile 6 "l. ist" zu ersetzen durch: Dibromobromid ist in Mischung von Ä. u. rauch. HBr unl., während Dichlorobromid l. ist. Dichlorochlorid ist dagegen in Ä. und rauchender HCl unl., während Dichlorobromid in Ä. und rauchender HBr l. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3948—49. 28/9. [8/8,].)

MEUSSER.

Wolf Johannes Müller u. Johann Koenigsberger, Über das anodische und kathodische Verhalten von Eisenspiegeln und die Passivität des Eisens. (Forts. von Physikal. Ztschr. 5. 413. 797; 6. 847; C. 1906. I. 171.) Es wurde das Reflexionsvermögen von Eisenspiegeln bei anodischer und kathodischer Polarisation in den verschiedensten Elektrolytlsgg. und gleichzeitig ihr Potential gegen eine konstante Hilfselektrode gemessen. Auch bei der Passivierung in alkal. Lsg. konnte keine Verschlechterung der Reflexion, die durch B. einer Oxydhaut veranlaßt werden könnte, beobachtet werden; ebensowenig trat eine Änderung bei der kathodischen Behandlung, also der Aktivierung, ein. Nur in neutraler Lsg. von Natriumphosphat trat bei kathodischer Beladung eine Besserung ein, die auf die B. einer Natrium-Eisenlegierung zurückgeführt werden kann.

Die im Laufe der letzten Jahre gegen die früheren Arbeiten der Vff. erhobenen Einwände werden eingehend besprochen und durchweg widerlegt. Es ergibt sich das Resultat, daß die Oxydtheorie der Passivität des Eisens mit den Tatsachen nicht mehr zu vereinigen ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 659—63. 4/10. [18/9.] Mühlhausen i. E. u. Freiburg i. B.)

Gerhard Just, Kinetische Untersuchung der Autoxydation des in Wasser gelösten Ferrobicarbonats. Eine kinetische Unters., bei der der Einfluß aller auf den Reaktionsverlauf wirkenden Stoffe untersucht wurde, liegt noch nicht vor. Vf. führte eine solche durch über die Oxydation von in W. gel. Ferrobicarbonat, wobei Fe(OH)₈ ausfällt. Verss. von Bunte u. Schmidt lassen erkennen, daß neben der Konzentration des Eisensalzes und des O auch die des CO₂ die Geschwindigkeit beeinflußt. Die Versuchsanordnung war so getroffen, daß ein Gasstrom aus einem Gasometer durch die in einem Kolben auf 25° erwärmte Ferrobicarbonatisg. u. daraus in den Gasometer zurückgeleitet werden konnte. Der Fortgang der Rk. wird durch Titration mit KMnO₄ verfolgt.

Versuche, gemeinschaftlich mit Terres. Der Partialdruck an O₃ und CO₃ bleibt konstant, der Fe-Gehalt ändert sich bei allen Versuchen. Es mußte sich dadurch zeigen, in welcher Molekülzahl sich Fe an der Rk. beteiligt. Beobachtung und Berechnung ergaben nur Konstanz für die molekulare Rk. In zwei anderen Verss, wurde die Geschwindigkeit zweier Gasströme annähernd gleicher Zus. verschieden groß gemacht. Dabei ergab sich, daß die Geschwindigkeit der Rk. zwischen O in der Lsg. und dem Eisensalz, nicht aber die Geschwindigkeit, mit der der O durch den Gasstrom nachgeliefert wird, gemessen wurde. Ferner wurde der Partialdruck des O₃ geäudert, der der CO₂ annähernd konstant erhalten. Aus der Konstanz des Ausdruckes K₁: [O₃] ergibt sich, daß der Sauerstoff nicht als Atom, sondern als Molekül O₃ in der Lsg. mit dem Eisensalz reagiert. Mit Steigerung des Partialdruckes von CO₂ tritt eine starke Verzögerung der Rk.-Geschwindigkeit ein, und zwar umgekehrt proportional dem Quadrat der CO₃-Konzentration. Es ergibt sich also:

$$1 \quad dx:dt = \text{K } C_{\text{Eisensalz}} \ C_{O_2} \colon (C_{\text{CO}_2})^2 \quad \text{oder} \colon \ 2. = \text{K'} C_{\text{Fe}^+} + \cdot C_{O_2} \cdot C^2_{\text{OH}^-}.$$

Letzterer Ausdruck entspricht einem elektrochemisch gekoppelten Vorgange aus den Teilvorgängen.

$$Fe^{++} + 3OH^{-} + \bigoplus \rightleftharpoons Fe(OH)_0 + O_2 + H^{+} + \bigoplus \rightleftharpoons O_2H$$

 $Fe^{++} + O_2 + 2OH^{-} + H_2O \rightleftharpoons O_2H + Fe(OH)_0$.

Derselbe reaktionskinetische Ausdruck 2. ergibt sich, wenn man zur Umformung von 1. das hydrolytische Gleichgewicht: Fe(HCO₃)₂ \Rightarrow Fe(OH)₂ + 2CO₂ benutzt. Das kinetische Ergebnis ist dahin zusammenzufassen, daß auf 1 Äquivalent Ferrosalz 1 Mol. Sauerstoff in erster Reaktionsphase zum Umsatz gebracht und mithin 3 Äquivalente Sauerstoff aktiviert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3695—3701. 28/9. [12/8.] Karlsruhe.)

E. Wedekind, Bemerkungen zu der Mitteilung von A. Binet du Jassoneix: Über die Darstellung und Eigenschaften der Manganboride MnB und MnB₂. Polemik gegen A. BINET DU JASSONEIX (S. 967). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3851—54. 28/9. [15/8.] Tübingen.)

Bertram B. Boltwood, Bemerkung über ein neues radioaktives Element. Der Vf. hat früher beobachtet (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 22. 537; C. 1907. I. 616), daß man durch eine Oxalatfällung aus Carnotit einen Körper erhält, aus dem das Radium entsteht, und hatte angenommen, daß dieser Körper Aktinium ist. RUTHERFORD bat dagegen gezeigt (Nature 76. 126), daß man diesen Stoff vom Aktinium durch Ammoniumsulfid trennen kann. Dieses Ergebnis wird durch neue Verss. mit einer Reihe von radioaktiven Mineralien dahin ergänzt, daß zwar nicht reines Ammoniumsulfid, wohl aber Ammonium- und Natriumthiosulfat den neuen Stoff ebenso wie Thorium vollständig fällen. Aus seiner Lsg. kann weder Aktiniumemanation ausgetrieben, noch Aktinium X oder Radioaktinium erhalten werden, es liegt also sicher kein Aktinium vor. Die α-Strahlen des neuen Elementes werden noch leichter absorbiert als die von Polonium, ihr Wirkungsbereich in Luft ist kleiner als 3 cm, also kleiner als bei irgend einem der bekannten radioaktiven Elemente. Durch vollständige Abscheidung des neuen Elementes aus Uraninit konnte festgestellt werden, daß seine Aktivität etwa 0,8 von der Aktivität des Radiums ist, mit dem es im Gleichgewicht steht. Es ist zweifellos ein Zerfallsprod, des Urans und der Vater des Radiums. Der Vf. schlägt für das neue Element den Namen "Ionium" vor. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 370-72. Oktober. [21/8.] Sloane Lab. Yale University. New-Haven, Conn.) SACKUR.

G. Rümelin, Die Umwandlungsgeschwindigkeit der Radiumemanation. Für die Zerfallszeit der Radiumemanation finden sich in der Literatur Angaben, die zwischen 3,77 und 3,99 Tagen schwanken. Da die von den früheren Forschern benutzten Methoden nicht fehlerfrei sind, benutzt der Vf. auf Anregung von Rutherford die folgende: zwei verschiedene miteinander kommunizierende Gefäße werden mit Luft + Emanation gefüllt und dann abgeschmolzen. Nach verschiedenen Zeiten werden beide Gasinhalte vollständig in ein Elektrometer eingeführt. Die Volumina sind so abgemessen, daß die Nadelausschläge in beiden Fällen etwa die gleichen sind. 8 Verss. ergaben für die "Halbperiode" Werte zwischen 3,71 und 3,80 Tagen, im Mittel 3,75. Dies stimmt mit dem Werte von Rutherford und Soddy (Philos. Magazine [6] 5. 445; C. 1903. I. 1066) (3,77 Tage) u. einem kürzlich von Bronson angegebenen Werte (3,72 Tagen, noch nicht veröffentlich) überein. (Philos. Magazine [6] 14. 550—53. Okt. [Mai.] MACDONALD Physics Building. MC GILL Univ. Montreal.)

Oechsner de Coninck und L. Arzalier, Wirkung löslicher Körper auf unlösliche Körper. Werden Bleioxyd einerseits und Ammoniumbromid u. -jodid anderer-

seits gepulvert, miteinander verrieben und starken Drucken ausgesetzt, so entsteht Bleibromid und -jodid. Bei Verwendung von Cuprioxyd anstatt der Bleiglätte entsteht ein in Ammoniakwasser tiefblau l., ammoniakalisches Cuprioxybromid, das wenig beständig an der Luft, nach und nach sein Ammoniak verliert und sich in ein grünes, hydratisiertes Oxybromid verwandelt, dem eine kleine Menge Bromid beigemischt ist. Vf. nimmt an, daß sich in erster Phase Cu-Bromid bildet. Mit grünem NiO verlief ein analoger Vers. erfolglos. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 800. 27/9. [6/7.* 5/6.] Montpellier. Inst. de chimie.) Leimbach.

Ernst Schmidt, Über den weißen Quecksilberpräcipitat. Der in schmelzbarer und unschmelzbarer Form arzneilich verwendete Quecksilberpräcipitat ist behufs Feststellung seiner Konstitution schon vielfach untersucht worden. Die Zus. dieses Prod. scheint, je nach Darst., innerhalb gewisser Grenzen zu wechseln. Vf. gibt einen Überblick über die zurzeit herrschenden Anschauungen und geht dann zu seinen eigenen Verss. über, die das Verhalten des Präcipitats gegen Alkyljodide betreffen. - Diese in Gemeinschaft mit L. Krauß angestellten Unterss. erstrecken sich zunächst nur auf das Verhalten des unschmelzbaren weißen Präcipitats gegen Jodmethyl. Erhitzt man die beiden Komponenten für sich oder mit Methylalkohol im Rohr 2 Stdn. auf dem Wasserbade, so resultiert Tetramethylanmoniumjodidquecksilberjodid, N(CH₈)₄J·HgJ₂ (H. RISSE, LIEBIGS Ann. 107. 223), blaßgelbliche Krystalle aus sd. A., F. 241-242°; l. in KJ-Lsg.; wl. in h. A.; unl. in W. Nach Ausfällen des Hg mit HaS erhält man ein Golddoppelsalz, N(CHa)4Cl-AuCla; lange, gelbe Nadeln; das Pt-Doppelsalz, [N(CH₃)₄Cl₂PtCl₄, bildet kleine, glänzende Oktaeder; beide schm. noch nicht bei 250°. - Wird bei der Darst, nicht erhitzt, sondern das Gemisch der Komponenten nur längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so entsteht hauptsächlich die Verb. 2 N(CH₃), J·3 HqJ₃, die jedoch schließlich in die blaßgelbe Verb. übergeht (H. RISSE, l. c.); citronengelbe Krystalle aus A.; F. 187°. Das gleiche Prod. erhält man durch Kochen obiger Verb. N(CH2)4J. HgJ2 mit HgJ2 in A. - Aus den Mutterlaugen wurde noch eine dritte Verb. erhalten, deren Zus. aber noch nicht festgestellt werden konnte. Dieselbe bildet hellgelbe Krystalle vom F. 110°; sll. in A.; färbt sich über Ätzkalk rot und wird an der Luft wieder hellgelb. W. spaltet sofort HgJ, ab. - Schlüsse bezüglich der Konstiution der Präcipitate aus diesen Ergebnissen zu ziehen, behält sich der Vf. vor, bis die Unterss. zum Abschluß gelangt sind. - Das schmelzbare weiße Präcipitat liefert bei gleicher Behandlung nur das Tetramethylammoniumjodidquecksilberjodid. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 45. 541-43. 5/10. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

- D. L. Randall, Das Verhalten von Molybdänsäure im Zinkreduktor. In der Literatur finden sich abweichende Angaben, bis zu welchem Grade Molybdänsäure im Jonesschen Zinkreduktor reduziert wird. Der Vf. schaltete hinter das Reduktionsgefäß eine Ferrialaunlsg. und titrierte das Ferrosalz, welches bei der Oxydation der zuerst reduzierten Molybdänlsg. entstanden war, mit Permanganat. Es ergab sich, daß die Molybdänsäure vollständig zu Mo₂O₃ reduziert wird. Man kann daher diese Methode zur Best. von Phosphorsäure benutzen, indem man erst die Phosphorsäure mit überschüssiger Molybdatlsg. fällt, nach dem Abfiltrieren reduziert, dann mit Ferrilsg. oxydiert und schließlich mit Permanganat zurücktitriert. (Amer. Journ. Science, Silliman [4] 24. 313—16. Okt. Kent. Chem. Lab. Yale Univ.) Sackur.
- P. Lebeau, Über einige Emulsionen der Amalgame mit Wasser und verschiedenen Flüssigkeiten. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S 25.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der B. der Emulsion aus Platinamalgam und Äther sind

elektrische Erscheinungen beteiligt. Verschließt man die Röhre, welche das Platinamalgam und den Ä. enthält, mit dem Finger und schüttelt, so bildet sich keine Emulsion, dagegen entsteht eine solche, wenn die Röhre mit einem reinen, trockenen Korkstopfen, besser noch mit einem Kautschukstopfen verschlossen und dann geschüttelt wird. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 340—47. Juli.) Düsterbehn.

B. E. Curry, Die Konstitution von Aluminiumbronzen. Vf. stellt die bisherige Literatur über die Konstitution der Aluminiumbronzen zusammen u. diskutiert besonders die Unterss. von Carpenter und Edwards (8. Bericht des Komitee für die Unters. der Legierungen: "Über die Eigenschaften der Legierungen von Aluminium und Kupfer") an der Hand des von diesen gegebenen Zustandsdiagramms. Diese Forscher fanden 5 Reihen fester Legg. und die Verbb. Cu₄Al, Cu₈Al, CuAl₂. Die Verb. Cu₄Al (9,4%) Al) wurde nur auf Grund einer Rückstandsanalyse angenommen und würde in der Schmelzkurve unter ein Minimum fallen. Cu₃Al fällt in die Mitte einer Reihe von festen Legg.; da wir gegenwärtig kein Mittel haben, zu entscheiden, ob hier irgendeine definierte Verb. gebildet ist, zieht Vf. vor, diese Region von Mischkrystallen als eine einfache Reihe von festen Legg. zu bezeichnen. Den von jenen Forschern angenommenen Zerfall der Mischkrystalle unter B. der reinen Verb. Al₈Cu₈ bei tieferen Temperaturen konnte Vf. nicht bestätigen. Auch

die Abgrenzung der einzelnen Existenzfelder ist zum Teil unrichtig.

Vf. untersuchte die Legierungen (aus Elektrolytkupfer und 99,97%) ig. Aluminium) von neuem und kam auf Grund von Erhitzungskurven und mkr. Unterss. zu folgenden Resultaten: Während HEYCOCK und NEVILLE 1084° als Schmelzpunkt des Kupfers in reduzierender Atmosphäre angeben, fand Vf., daß Cu, welches eine Spur Al enthielt (wahrscheinlich entfernt Al die letzten Spuren Oxyd), nahe 1100° schmolz. - Die Schmelzkurve zerfällt in 7 Teile und enthält 2 Minima (bei 90,5% Cu und 1038° und bei 32°/0 Cu u. 544°) und ein Maximum (bei 87,5°/0 Cu u. 1050°). Diesen Teilen entsprechen 6 Reihen fester Lsgg. und eine Verb. CuAl,: α-Reihe (kupferrot bis goldgelb; weich, dehnbar, biegsam), Zus. variiert von 100-92% Cu bei 1000°, von 100-91°/o bei 700°. - β -Reihe (gelb; feine, lange Nadeln; härter, spröder und von sehr hoher Zugfestigkeit), 90-85% Cu bei 1000, 88,5-87% bei 700°; zerfällt bei 566° in α- und γ-Krystalle (unter Änderung der Farbe; zwischen 84,3 und 91% Cu). — γ-Reihe (fast weiß; große, blättrige Krystalle; sehr hart; Bruch glasartig), 84-83% Cu bei 1000%, 84-80% bei 700%, 84-79% bei 500%; setzen sich bei 845° mit event. noch vorhandener Schmelze zu δ-Krystallen um. δ-Reihe (weiß; blättrige Struktur), 77-75% Cu bei 700°; zerfallen beim Erhitzen über 845° in y-Krystalle und Schmelze und beim Abkühlen über 570° in y- und ε-Krystalle; setzen sich bei 630° mit vorhandener Schmelze zu ε-Krystallen um. — ε-Reihe (große, weiße Krystalle), 73,5—76% Cu bei 500%, 72—73% bei 600%. — Al₂Cu (weiß; lange Pyramiden), 53,7% Cu; F. 585% — η-Reihe (große, weiße Tafeln), 11-0% Cu bei 500% - Bezüglich weiterer Einzelheiten muß auf das Diagramm im Original verwiesen werden. Die γ-, δ-, ε- und CuAl₂-Legierungen haben keinen praktischen Wert. (Journ. of Physical Chem. 11. 425-36. Juni. CORNELL-Univ.) GROSCHUFF.

B. E. Curry und Samuel H. Woods, Die Zugfestigkeit der Kupfer-Aluminium-Legierungen. Die Zugfestigkeit zeigt Beziehungen zu der Konstitution der Legierungen, entsprechend dem von Curry (s. vorst. Ref.) aufgestellten Zustandsdiagramm. $20^{\circ}/_{\circ}$ Cu scheint der höchste Cu-Gehalt für brauchbare Al-reiche Legierungen zu sein; das Maximum der Zugfestigkeit derselben liegt bei $10^{\circ}/_{\circ}$ Cu; jedoch ist die Dehnbarkeit gering. Die β -Legierungen geben die höchste Festigkeit. Eine geringe Menge β - oder γ -Phase in der α -Phase vermindert (β -Phase

sehr merklich) die Dehnbarkeit u. erhöht die Festigkeit. Die Hauptwrkg. des Ausglühens ist, die Dehnbarkeit bei den Cu-reichen Legierungen zu vermindern, bei den Al-reichen zu vermehren; auf Bronzen mit mehr als 92% Cu übt Ausglühen keinen Einfluß aus. Bezüglich der übrigen Resultate müssen Interessenten auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Physical Chem. 11. 461—91. Juni. Cornell-Univ.)

Organische Chemie.

Lawrence J. Henderson, Über Stellungsisomerie und Verbrennungswärmen. Wenn man von der bislang durch Tatsachen noch nicht gestützten Möglichkeit, daß außer der Valenzenergie noch andere erhebliche Energiebeziehungen innerhalb der Molekel bestehen, absieht, muß die Valenzenergie (Energie einer Bindung zwischen zwei Atomen) veränderlich u. von der Natur (cf. Vf., Journ. of Physical Chem. 9. 40; C. 1905. I. 794) und der Stellung jedes anderen in der Molekel enthaltenden Atoms abhängig sein. Vf. stellt aus den in der Literatur vorhandenen Angaben eine Tabelle zusammen, aus der hervorgeht, daß die Einführung einer fremden Gruppe (z. B. C. CH3 für CH, COOH für CH3, CONH3 für CH3, CONHC6H5 für CH2) in eine Molekel die Reaktionswärme einer Atomgruppe der Molekel (z. B. COOH, CONH, CONHC, H, CH(COOH), CO, COH) bei der Verbrennung, je nach den relativen Stellungen der beiden Gruppen, in verschiedenem Grade beeinflußt. Besonders deutlich ist der Einfluß bei Ggw. von COOH in der Molekel u. Ersatz von CH_s durch COOH; die Reaktionswärme erscheint bei α-Stellung der zweiten COOH-Gruppe um 13, bei β -Stellung um 3 Cal. vermindert und nimmt bei γ-, δ- oder ε-Stellung um etwa 2,5 Cal. zu im Vergleich zu dem bei Abwesenheit der ersten Gruppe gefundenen "Normalwerte". Der Einfluß einer Gruppe auf die Verbrennungswärme ist stets am größten in der α-Stellung. Die Valenzenergie einer Bindung zwischen zwei Atomen muß innerhalb gewisser, jetzt noch nicht zu erkennender Grenzen einer stetigen Veränderung fähig sein, u. die Valenzenergien zweier Bindungen zwischen gleichen Atomen werden unter gleichen Bedingungen gleich (z. B. die vier Valenzenergien des Kohlenstoffs in der Verb. CR4) und unter verschiedenen Bedingungen verschieden (z. B. in der Verb. CR'Rg" eine, in der Verb. CR'R"R""R"" alle vier verschieden) sein.

Durch Diskussion einer großen Anzahl ähnlicher Fälle dürfte man genauen quantitativen Aufschluß über die Erscheinung der Orientierung und Reaktionsbeeinflussung durch substituierende Gruppen erhalten. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 413—21. 24/9. Chem. Lab. des Harvard-College.) Groschuff.

J. Sand, Über die Additionsgleichgewichte des Äthylens. Vf. hat gemeinsam mit Breest kürzlich (cf. S. 888) die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht:

$$HgCl_2 + C_2H_4 + H_2O \Rightarrow HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HgCl + H \cdot + Cl'$$

bestimmt. Er zeigt nun, daß es mit Hilfe dieser Größe und mit Hilfe einiger noch auszuführender Messungen möglich sein wird, das Gleichgewicht der Bildung von Äthan aus Äthylen und Wasserstoff zu bestimmen, das direkt in der kaltwarmen Röhre nur sehr schwierig meßbar wäre. Vf. denkt sich ein Gefäß, in dem sich metallisches Hg, Hg₂Cl₂, W., und darüber im Gasraum Wasserdampf, Äthylen und Wasserstoff, alle im Gleichgewicht, befinden. Sind dann die anderen möglichen Gleichgewichte bekannt, so läßt sich das Gleichgewicht $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$ in bekannter Weise berechnen. Es ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante dieser Rk. eine sehr komplizierte Fermel, die sich erst auswerten lassen wird, wenn die

Gleichgewichtskonstanten, k_x der B. von Quecksilberäthanolchlorid durch Reduktion von A. an Hg-Kathoden, k_u der B. von Quecksilberdiäthyl aus Quecksilberäthylchlorid, k_y der Reduktion von Quecksilberäthanolchlorid an Hg-Kathoden zu C_2H_0 , k_z der Reduktion von A. an Hg-Kathoden zu Quecksilberdiäthyl bekannt sein werden. Alle diese Größen hofft Vf. durch Best. des elektrochemischen Verhaltens dieser organischen Quecksilberverbb. messen zu können. Es läßt sich aber schon aus den bisherigen Zahlen zeigen, daß bei 25° neben Äthylen von Atmosphärendruck Wasserstoff nur vom Druck ca. $1,7\cdot10^{-22}$ Atmosphären existenzfähig ist. Das stimmt mit den Verss. Sabatiers, wonach sich H_2 und C_2H_4 bei 30° weitgehend vereinigen. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 237—51. 6/8. München. Chem. Lab. der Akad. der Wissensch.)

- K. A. Hofmann u. Günther Bugge, Verbindungen von Äthylcarbylamin mit Kobaltchlorür, Eisenchlorür und Eisenchlorid. Neben dem Platin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1772; C. 1907. I. 1740) können auch die zur B. fester Doppelcyanide befähigten Metalle Kobalt und Eisen Isonitrile binden, und zwar in Form ihrer Chloride.
- 1. Kobaltchlorürdisäthylcarbylamin, CoCl2 · 2 C2 H5 NC, entsteht, wenn man zu einer methylalkoh. Lsg. von 1 Mol. CoCl, 1,5-4 Mole reines Äthylcarbylamin fügt. Grüne, rhombische Prismen (nach STEINMETZ), ll. in W. zu blauer Fl., die beim Erhitzen unter Entweichen des Carbylamins CoCl, hinterläßt. Der Zerfall wird durch HCl beschleunigt, durch Lauge fällt Co(OH)2, und es entsteht eine blaue, stark nach Isonitril riechende Lsg. Durch AgNOs fällt alles Cl aus. - 2. Eisenchloriddisäthylcarbylamin, FeCl_s·2C₂H₅NC, fällt aus der trockenen, äth. Lsg. von Ferrichlorid u. Äthylcarbylamin als dunkelbraunes Öl, das nach wiederholtem Extrahieren mit A. zu tiefgelben Krystallen erstarrt; ist hygroskopisch, l. in W. mit gelber Farbe, spaltet auf Zusatz von AgNOa alles Cl ab, gibt mit Lauge Eisenhydroxyd und Isonitril. Mit Athylcarbylamin in erheblichem Überschuß über die zweifachmolekulare Menge konnte ein Eisenchloridtrisäthylcarbylamin, jedoch nicht in völlig reiner Form, gefaßt werden. — 3. Eisenchloridtrisphenylcarbylamin, FeCl. 3 CaHaNC, wird in gleicher Weise wie die vorige Substanz in dicken, dunkelgrünen Platten erhalten; l. in W. nur unter Zers. KOH und NH, liefern gelbe, beim Erhitzen unter Entweichen von Isonitril in Eisenhydroxyd übergehende Flocken. Ferro- u. Ferricyankalium bewirken hellgrüne, bzw. hellgrünlichgelbe Ndd., Rhodankalium verdrängt das Isonitril unter Rotfärbung. - 4. Oxydiferrichloridtetrakisäthylcarbylamin, OFe, Cl, ·4 C, H, NC, entsteht aus trocken-äth. Lsg. von FeCl, u. Äthylcarbylamin: Gelbe, dicke Tafeln, ll. in W.; KOH bildet gelbe Flocken, die beim Erhitzen unter Entw. von Isonitril Eisenhydroxyd abscheiden. Bei der Herst, bewirkt der Luftsauerstoff die Oxydation zu Fe ... 5. Oxydiferrichloridpentakisäthylcarbylamin, OFe, Cl. 5 C, H, NC, entsteht durch Mischen einer 60/pig. trocken-methylalkoh. Leg. von FeCl, mit der dreifachmolekularen Menge von Äthylcarbylamin. Goldgelbe, rautenförmige Blättchen (nach STEINMETZ), ll. in W.; KOH und NHa bewirken Austritt von Isonitril und B. von Eisenhydroxyd, AgNO, fällt auf Zusatz von verd. HNO3 alles Cl aus. Auch hier findet Oxydation zu Fe." statt. Zusatz von HCN vermag die B. der Krystalle nicht zu verhindern. Dagegen fällt aus methylalkoh. Ferrochloridlsg. allein durch HCN ein blauer Nd., der sich von dem an der Luft oxydierten Ferrosalz des Ferrocyanwasserstoffs nur durch seinen Gehalt an gebundenem Methylalkohol unterscheidet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3759-64. 28/9. [13/8.] München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.)
- K. A. Hofmann und Günther Bugge, Krystallisierte Eisenmethylate. Durch Unterss. von Claisen, Wislicenus, Hantzsch und Desch sind Ferriverbb. mit

Diketonen und Ketosäureestern in reiner, krystalliner Form bekannt geworden. Auch Methylalkohol liefert gut krystallisierte und beständige Ferrite, wenn Säuren, wie Essigsäure oder Ameisensäure, zugegen sind. - 1. Dimethoxyferriformiat, (CH₈O)₂FeO₂CH, entsteht durch Lösen von Eisendraht in starker Ameisensäure und Ausziehen des durch Eindampfen erhaltenen Ferroformiats mit Methylalkohol in der CO2-Atmosphäre. Aus dem Filtrat fällt unter der Einw. des Luftsauerstoffs bald ein gelbes Pulver nieder, das durch Waschen mit Methylalkohol u. Ä. gereinigt wird, l. in W. unter Abscheidung von roten Flocken ist. Durch HCl entsteht gelbe Lsg. mit Fe ... Rk. Die Verb. ist von großer Bindungsfestigkeit u. bildet sich selbst in einer mit Äthylcarbylamin (vgl. vorsteh. Ref.) versetzten, methylalkoh. Ferroformiatlsg. Die B. des Ferrits beruht neben der schnellen Oxydation des Fe in der alkoh. Lsg. auf Alkolyse, d. h. auf dem Austritt von S. und Veresterung des basischen Ferrisalzes mit dem Methylalkohol (vgl. K. A. HOFMANN u. F. HÖCHTLEN, LIEBIGS Ann. 337. 31; C. 1905. I. 158). — 2. Dimethoxyferriacetat, (CH₈O)₂FeO₂CCH₈, entsteht auf analoge Weise unter Anwendung von Ferroacetat; gelbe Prismen, vom gleichen Verhalten wie das Formiat; auch hier zeigt das Fe die Fe. Rk. - Dagegen hinterblieb bei Verwendung von Äthylalkohol an Stelle von Methylalkohol nach dem Eindunsten im Vakuum ein rotes Pulver, das auf zwei Säurereste nur eine Äthoxylgruppe zu enthalten scheint. Die Analyse dieses fast reinen Acetats stimmte genügend auf C₂H₅OFe(O₂CCH₈)₂. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3764—66. 28/9. [13/8.] München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.)

J. Mauthner, Neue Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. III. Umlagerung des Cholestens. In einer früheren Arbeit (Monatshefte f. Chemie 27. 305; C. 1906. II. 493) sprach Vf. die Vermutung aus, daß, analog dem Übergang von Pinen in Camphen, bei der Anlagerung von HCl an Cholesten ein Bindungswechsel eintreten könnte, der dann bei der Wiederabspaltung des HCl zur B. eines Isomeren führen müßte. Es hat sich gezeigt, daß das Cholestenchlorhydrat auf diese Weise tatsächlich einen isomeren KW-stoff liefert, wodurch die Auffassung, nach der das Cholesten den Terpenen nahesteht, eine weitere Stütze erhalten hat.

Bezüglich des Cholestenchlorhydrats ist folgendes nachzutragen: Das Chlorhydrat hat sich als ein Gemenge von zwei Isomeren herausgestellt, von denen das eine über 90° schm. und ein geringes Drehungsvermögen besitzt, während bei dem zweiten, stärker drehenden, der F. niedriger liegt. Nur das erste konnte isoliert werden. Beide Isomere liefern ein u. dasselbe HCl-Abspaltungsprod. — Gibt man zur Lsg. von Cholesten in Ä. alkoh. HCl, so findet nach einigen Stunden Abscheidung von glasglänzenden Krystallen statt. Aus Ä. erhält man diese Substanz durch A. zunächst als sechseckige Blättchen, die wieder verschwinden, um farblosen Krystallen (BECKE, KARNY) von prismatischem Habitus Platz zu machen. Diese zeigen den F. 96—97° u. $[\alpha]_{\rm D}^{\rm al} = +4,7°$ (Chlf.; c=3,0744). — Wird durch die Mutterlauge ein rascher Luftstrom geleitet, so scheidet sich beim Eindunsten ein Brei flacher Nadeln ab, die auch nach öfterem Umkrystallisieren keinen scharfen F. haben. Die Substanz, welche dieselbe Zus. hat wie das Prod. vom F. 96—97°, beginnt gegen 70° zu sintern und ist über 80° klar geschmolzen.

Beim Behandeln mit Na-Methylat, Zinkstaub + Eg., alkoh. AgNO₈-Lsg. oder namentlich bei 12-stdg. Kochen mit einem Überschuß von K-Acetat spaltet das Cholestenchlorhydrat sämtliches Cl ab. Diese Abspaltung verläuft am glattesten bei dem niedrig schm. Chlorhydrat; die höher schm. Form liefert eine geringe Menge Nebenprod., welches die Reindarst. des Abspaltungsprod. beeinträchtigt. Der so erhaltene neue KW-stoff, *Pseudocholesten* genannt, bildet flache Nadeln aus wenig Ä. durch A.; F. 78-79°; $[\alpha]_{\rm p}^{23} = +64,86°$ (c = 3,176); Löslichkeit u. Rkk. sind wie beim Cholesten. Außer dem um 11° niedrigeren F. und der entgegen-

gesetzten Drehrichtung zeigt sich eine wesentliche Differenz noch bei der Anlagerung von Br. - Das Pseudocholestendibromid, durch Einw. von Br in Eg. auf den KW-stoff in A. erhalten, scheidet sich in farblosen, flachen Nadeln aus Bzl. durch A. ab; F. 116-117°; ll. in Chlf., Bzl., A.; swl. in A. Die Lsg. in Chlf. färbt sich bei längerem Stehen, namentlich im Licht, dunkel unter Entw. von HBr. Wie das Cholestendibromid, dessen anfängliche Linksdrehung in die ungefähr gleich große Rechtsdrehung übergeht, zeigt auch das Pseudoprod. diese Mutarotation, doch steigt hier die vorhandene Rechtsdrehung in wenigen Tagen auf den mehr als doppelten Wert. Das [α]p²⁰ (Chlf.; c = 3,1896), welches zunächst +38,7° betrug, fiel zuerst wenig (nach 3 Stdn. 36,0°) und stieg dann bis zum höchsten Wert +83,4° nach 96 Stunden. Vf. veranschaulicht dieses Verhalten in einer Kurve, sowie durch Tabellen. - Bei Verwendung von Bzl. an Stelle von Chlf. als Lösungsmittel fällt die anfängliche Drehung während 24 Stdn. um einen geringen Betrag und bleibt dann konstant. - Ein zur Erklärung des optischen Verhaltens der Chlf.-Lsg. angenommenes isomeres Pseudocholestendibromid konnte nicht aufgefunden werden. (Monatshefte f. Chemie 28. 1113-24. 25/9. [4/7.].) JOST.

A. Windaus und A. Hauth, Notiz über Phytosterin. Das Rohphytosterin der Calabarbohnen enthält (Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4378; C. 1907. I. 329) zwei Bestandteile: das Stigmasterin u. ein Phytosterin C27 H46 O (oder C27 H44 O) vom F. 136-137°. Zur Darst. des letzteren acetyliert man das Gemisch, löst in A. und gibt eine Mischung von Brom und Eg. hinzu. Die hierbei ausfallenden Krystalle sind das Tetrabromid des Stigmasterinacetats; das Filtrat wird mit Na-Amalgam u. dann noch mit Zinkstaub reduziert, das so gewonnene bromfreie Acetylderivat mit alkoh. KOH verseift. Ausbeute 12 g aus 20 g acetyliertem Rohphytosterin von MERCK. — Das Prod. ist identisch mit dem Sitosterin von BURIAN und RITTER; auch manche andere Phytosterine, deren FF. zu ca. 135° angegeben werden, dürften ganz oder doch größtenteils aus obigem Phytosterin bestehen. - Das Phytosterin des Leinöls liefert dagegen in Form seines Acetats kein wl. Tetrabromid u. unterscheidet sich hierdurch auffallend von dem Rübölphytosterin, das etwa 20% eines stigmasterinartigen Körpers enthält. - Während Cholesterin sowohl beim Kochen mit fertig gebildetem Na-Amylat, wie auch beim Behandeln mit Na + Amylalkohol in a-Cholestanol (Cyclocholesterin) verwandelt wird (das demnach ein Umlagerungsund kein Reduktionsprod, des Cholesterins darstellt), ergibt Phytosterin bei diesen Rkk. zwei verschiedene ungesättigte Derivate, von welchen das eine ein Umlagerungs-, das andere ein Reduktionsprod. sein dürfte. Im Phytosterin sind demnach - im Gegensatz zum Cholesterin - zwei Doppelbindungen anzunehmen, von denen allerdings nur eine reduzierbar ist. - Durch 8-stdg. Kochen von Phytosterin mit Na + Amylalkohol erhält man das Dihydrophytosterin, C27H48O; derbe Nadeln, bezw. bei langsamem Krystallisieren rechteckige Tafeln aus Aceton; F. 1750; swl. in k. A., Lg.; ll. in Chlf., Bzl., Ä.; gibt die Salkowskische Rk. nicht; addiert Brom; wurde auch aus dem Phytosterin des Leinöls, sowie aus dem Sitosterin erhalten und eignet sich gut zum Nachweis von Phytosterinen. - Von PCIs wird es in Dihydrophytosterylchlorid, C27H47Cl, verwandelt; Prismen aus Aceton; F. 114-115°; ll. in Chlf., A., schwerer in Aceton, swl. in Methylalkohol. — Wird von Na + Amylalkohol zu Dihydrophytosten, C27H48, reduziert; rechteckige Blättchen aus wenig A. + Methylalkohol; F. 80-81°; addiert Brom. - Behandelt man das Phytosterin mit fertigem Na-Amylat, so isomerisiert es sich zum Pseudophytosterin, C₃₇H₄₆O; büschelförmig angeordnete Nadeln aus Aceton; F. 146-147°: läßt sich mittels Na + Amylalkohol nicht zum Dihydrophytosterin reduzieren; zeigt die Farbenrkk. der Cholesterine nicht mehr; addiert Brom viel langsamer als Phytosterin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3681—86. 28/9. [12/8.] Freiburg i. B. Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab.) STELZNER.

Adolf Franke und Moritz Kohn, Die Darstellung von Glykolen aus Ketonalkoholen durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4730 u. Monatshefte f. Chemie 27. 1907; C. 1905. I. 347; 1907. I. 627.) Die Einw. von 2 Mol. CH₃MgJ auf Diacetonalkohol führt in glatter Rk. zum 2,4-Dimethylpentandiol-(2,4) (I.). Verd. H₂SO₄ läßt aus diesem "Malonsäurepinakon" neben kleinen Mengen nieder sd. Prodd. 2,4-Dimethylpenten-4-ol-(2) (II.) entstehen. Dieses gibt mit KMnO₄ das Lacton der α-Methyl-γ-dimethyl-α,γ-dioxybuttersäure (III.). — Acetopropylalkohol (IV.) gibt mit CH₈MgJ das 2-Methylpen-

tandiol-(2,5) (V.), Acetobutylalkohol (VI.) mit CH_3MgJ 2-Methylhexandiol-(2,6) (VII.), 2-Methylpentandiol-(2,5) gibt mit KMnO₄ Isocaprolacton (VIII.) neben Aceton und Malonsäure, 2-Methylhexandiol-(2,6) gibt Aceton u. Bernsteinsäure. Durch verd. H_2SO_4 geht 2-Methylpentandiol-(2,5) unter Wasserabspaltung glatt in Dimethyltetramethylenoxyd (α -Dimethyltetrahydrofuran) (IX.), 2-Methylhexandiol-(2,6) in Dimethylpentamethylenoxyd (X.) über. Während 2-Methylpentandiol-(2,5) unter Atmosphärendruck unzers. dest., spaltet 2-Methylhexandiol-(2,6) hierbei W. ab und liefert einen ungesättigten Alkohol $C_7H_{14}O$, die Analysen davon stimmen jedoch nur annähernd auf diese Formel.

2,4-Dimethylpentandiol·(2,4), $C_7H_{16}O_2$ (I.); aus einer verd. äth. Lsg. von 2 Mol. CH_8MgJ und 1 Mol. äth. Diacetonalkohol. Schwach campherartig riechende Fl., Kp_{18} . 102°, Kp_{18} . 98°. — 2,4-Dimethylpenten-4-ol·(2), $C_7H_{14}O$ (II.); bearbeitet von J. Nemlich; Öl, Kp. 132°; gibt mit $KMnO_4$ Aceton, Diacetonalkohol u. das Lacton der α -Methyl- γ -dimethyl- α , γ -dioxybuttersäure (2,4-Dimethylpentan-2,4-diolsäure-(1), $C_7H_{19}O_8$ (III.); weiße, blätterige Krystalle (aus Ä.), F. 64°, Kp. 248° (unkorr.). — Acetylverb. des 2,4-Dimethylpenten-4-ol-(2), $C_9H_{19}O_8$; farblose, schwach esterartig

riechende Fl., Kp. 156-1580 (unkorr.).

Acetopropylalkohol (IV.). (Bearbeitet von J. Kovacević.) Die Darst. erfolgte nach einem von Lipp (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1196; C. 89. II. 24) etwas abweichenden Verf.; Kp₁₅₋₂₀. 100-124°. — 2-Methylpentandiol-(2,5), C₆H₁₄O₂ (V.); aus 2,5 Molen CH₈MgJ in äth. Lsg. und 1 Mol. Acetopropylalkohol in Ä. unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Dickfl., farbloses Liquidum; Kp. 218-219° (unkorr.), Kp₁₄. 118-120°; gibt mit der 10-fachen Menge H₂SO₄ von 10°/₀ Dimethyltetramethylenoxyd (\alpha-Dimethyltetrahydrofuran), C₆H₁₂O (IX.); farblose, nach Campher riechende, ziemlich flüchtige Fl., Kp. 90-92°. — Isocaprolacton, C₆H₁₀O₂ (VIII.); farblose, schwere, leicht bewegliche und flüchtige zimtartig riechende Fl., Kp. 200 bis 202° (unkorr.). — Acetobutylalkohol (VI.). Darst. aus Brompropylacetessigester nach einem von Lipps Verf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3275; Liebigs Ann. 289.

192; C. 96. I. 370) etwas abgeänderten Verf. Farblose, angenehm acetonähnlich riechende Fl., Kp₁₈. 112°. — 2-Methylhexandiol·(2,6), C₇H₁₈O₂ (VII.); farblose, dicke, eigentümlich riechende Fl.; Kp₁₉. 135°. — Ungesättigter Alkohol C₇H₁₄O; dünnfl., farbloses, unangenehm riechendes Öl, Kp. 173° (unkorr.). — Dimethylpentamethylenoxyd, C₇H₁₄O (X.); farblose, leicht bewegliche, flüchtige, nach Campher riechende Fl., Kp. 121°. (Monatshefte f. Chemie 28. 997—1016. 14/8. [10/5.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.)

L. Tschugajew und W. Ssokolow, Über einige Komplexverbindungen des optisch-aktiven l-Propylendiamins. (X. Mitteilung über Komplexverbindungen.) Nach VAN'T HOFF ist die eigentliche Ursache der drehungssteigernden Wrkg. gewisser anorganischer Elemente die B. eigentümlich cyclisch gebauter Körper. Der Einfluß der Ringbildung auf die Drehung wird an den beständigen Komplexverbb. des optisch-aktiven l-Propylendiamins untersucht.

Das Bitartrat der inaktiven Base wird häufig umkrystallisiert (F. 143°). Die aktive, reine und trockene Base hat den Kp. 121°, D²³, = 0,8633; das reine Chlorhydrat schmilzt bei 240°.

4 Platinkomplexsalze und je ein Nickel- und Palladiumsalz werden dargestellt und bei 25° in 13-20°/0 ig., wss. Lsg. auf ihre Drehung, sowie in ¹/1000-n. Lsg. auf ihr Leitvermögen untersucht.

		and the state of	
Substanz	[α] _D	[M] _D	A_{1000}
$l-Pn = \frac{CH_{s} \cdot CH \cdot NH_{2}}{CH_{2} \cdot NH_{3}}$	28,04°	-20,79°	EVE SALID BARRASH
Pn·2HCl	-4,040	-59,40	Selfen ny Lessons
[Pt·2Pn]Cl,	+46,370	+192,00	241,1
$\left[\operatorname{Pt}^{\operatorname{Pn}}_{\operatorname{2NH}_3}\right]\operatorname{Cl}_2$	+25,170	+94,140	260,5
$\left[\operatorname{Pt} rac{\operatorname{Pn}}{\operatorname{En}} ight]\!\operatorname{Cl}_{\mathbf{z}}$	+24,070	+96,280	Eldypmolosions glacino desper
$\left[\operatorname{Pt} rac{\operatorname{Pn}}{\operatorname{Tr}} ight]\operatorname{Cl}_2$	+23,60°	+97,700	241,3
[Pd·2Pn]Cl ₂	+79,25°	+258,1°	247,1
[Ni·3Pn]Cl, + 2H,0	+14,130	+54,90	Childre-ond in

(En = Äthylendiamin; Tr = Trimethylendiamin.)

Die cyclisch gebauten Komplexkörper zeigen also starke Rechtsdrehung, obwohl die freie Base und ihr Chlorhydrat Linksdrehung aufweisen. Bei den Pt-Derivaten wird die Rotationsgröße durch die Anzahl der Propylendiaminmoleküle im komplexen Molekül bestimmt und ist von der Natur der inaktiven Komponente nahezu unabhängig. Für Komplexe mit einem aktiven Molekül ist die Drehung 94—98°, für das Komplex mit zwei aktiven Molekeln ist sie 2 × 96°. Die Reihenfolge der drehungssteigernden Wrkg. der Zentralatome ist Pd, Pt, Ni, wo das Ni am schwächsten wirkt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3461—65. 28/9. [Juni.] Moskau.) W. A. Roth-Greifswald.

L. Tschugajew, Über Kobaltidioximine II. (XI. Mitteilung über Komplexverbindungen.) In der Kobaltiakreihe sind allgemeine Methoden zur Darst. nichtionisierter Anlagerungsprodd. kaum bekannt. Zwei Verbb. sind beschrieben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2692; C. 1906. II. 1390), die durch Wechselwrkg. von Dimethylglyoxim mit den Derivaten der Pentamminreihe in Ggw. von überschüssigem Ammoniumacetat und überschüssiger Essigsäure gewonnen worden sind. Ähnlich

wie früher die Nitrito- u. Chloroverbb. läßt sich die Bromverb. gewinnen: Kobaltiamminbromodimethylglyoximin, $[CoNH_8BrD_2H_2][D = R_1 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot R_2]$. Die Verb. leitet den Strom äußerst schlecht und reagiert in der Kälte nur sehr langsam mit AgNOa; man erhält sie durch Umkrystallisieren aus h., sehr verd. Essigsäure in großen, glänzenden, rötlichbraunen Nadeln. Die Verb. löst sich ohne Gasentwicklung in konz. H.SO4 mit rötlicher Farbe und wird erst bei starkem Erhitzen zers. - Durch Wechselwirkung von Isoxanthosalz mit Methyläthylglyoxim erhält man die in A. l. Verb. Kobaltiamminnitritomethyläthylglyoximin, [CoNH, (NO₂)D₂H₂]. Auch das aus Purpureokobaltchlorid u. Methylglyoxim in Gemeinschaft mit J. Trischenko erhaltene Kobaltiamminchloromethylglyoximin ist ein typischer Nichtelektrolyt. Das Nitratoderivat ist nicht darzustellen, vielmehr resultiert bei der betreffenden Umsetzung das Nitrat der Diamminbase, [Co 2 NH₈D₂H₂]NO₃.

In der Kobaltiakreihe sind keine Verbb. bekannt, welche fest gebundenes Jod enthalten; doch tritt bei der Rk. zwischen Roseopentamminjodid mit Dimethylglyoxim in Ggw. von überschüssiger Essigsäure das Jod in den Komplex u. bildet das schwach leitende, dunkelbraune Kobaltiamminjododimethylglyoximin, [CoNH8JD2H2]. Beim Erwärmen mit verd. Ammoniak entsteht binnen weniger Minuten das Jodid der Diamminreihe, [Co 2 NH, D, H, J, wobei die Farbe in Hellbräunlichgelb umschlägt. Diese Verb. ist ein wohlcharakterisiertes, reaktionsfähiges Jodid. Durch den Eintritt des Dioximradikals wird also das Komplexmolekül als Ganzes stabilisiert und die Haftintensität des Jodatoms gegenüber dem Kobaltatom außerordentlich erhöht. Das Roseobromid liefert mit Dimethylglyoxim kaum Bromoverb., und das Roseochlorid gar keine Chloroverb. Das Jodatom ist also, wie in manchen organischen Halogenderivaten, das beweglichste Halogen.

Wie die Pentamminkobaltiake, reagieren auch die Halogenderivate der Tetraminreihe mit Dimethylglyoxim. Es liegt hier also eine ziemlich allgemeine Methode zur Darst. von nicht ionisierten Komplexverbb. der Form [CoNHgXDgHg] vor.

Bei Ggw. von Pyridin, α-Picolin, Isochinolin, Acridin oder ähnlichen Basen bilden sich aus 1 Mol. Kobaltosalz und 1 Mol. Dimethylglyoxim in alkoh. Lsg. bei Luftzutritt Verbb. der Form [CoPyXD2H2], wo an Stelle des Pyridins (Py) auch eine andere Base treten u. X Cl, Br, J, NO, SCN, NCO, N3 etc. sein kann. Statt direkt des betreffende Kobaltosalz zur Rk. zu bringen, kann man Kobaltoacetat u. das entsprechende Kaliumsalz verwenden. Die Ausbeuten sind fast die theoretischen, stets resultieren braune bis rötlichbraune, in W. und den gewöhnlichen Lösungsmitteln swl. Substanzen, welche den elektrischen Strom kaum leiten. Näher beschrieben wird das Kobaltipyridinchlorodimethylglyoximin, sowie die betr. Derivate der Cyansäure und der Stickstoffwasserstoffsäure, [CoPyNCOD2H2] und [CoPyN3D,H2], von denen das letztere auffallenderweise sehr beständig ist. Als dargestellt werden ferner noch erwähnt die Jodo-, Nitrito- und Rhodanoverb., ferner die Chloroverbb. des Isochinolins und des Acridins. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3498 3504. 28/9. [27/7.] Moskau. Chem. Lab. der Technischen Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Lander W. Jones, Zwei isomere α,β-Dialkylhydroxylamine. I. α-Methyl-β-äthylhydroxylamin. II. α-Athyl-β-methylhydroxylamin. Wie Vf. früher (Amer. Chem. Journ. 20. 38; C. 98. I. 567) angegeben hat, entstehen bei Einw. von Methyljodid auf das Na-Salz des Carbäthoxyhydroxylamins (Oxyurethans) zwei Substanzen, und zwar α-Methyl-β-carbäthoxyhydroxylamin, CH₈ONHCO₂C₂H₈ (A) und α-Methyl-βmethylcarbathoxyhydroxylamin, CHaON(CHa)COaCaHa (B), die leicht voneinander getrennt werden können, weil A eine S. ist, B dagegen nicht. A wird durch konz. HCl bei 100° in a-Methylhydroxylaminhydrochlorid, B bei gleicher Behandlungsweise in α -Methyl- β -methylhydroxylaminhydrochlorid übergeführt. Bei der Einw. von Natriumäthylat und Methyljodid wird aus A B gebildet. Diese Verss. ließen

es möglich erscheinen, daß α,β -Dialkylhydroxylamine dadurch dargestellt werden könnten, daß in Carbäthoxyhydroxylamin nacheinander zwei verschiedene Alkylgruppen eingeführt werden. Das einzige bisher beschriebene α,β -Alkylhydroxylamin ist das α -Benzyl- β -äthylhydroxylamin (BEHREND u. LEUCKS, LIEBIGS Ann. 257. 237.)

α-Methyl-β-äthylcarbäthoxyhydroxylamin, $CH_3ON(C_2H_5)CO_2C_2H_5$ wurde aus α-Methyl-β-carbäthoxyhydroxylamin (A) durch Einw. der ber. Menge $NaOC_2H_5$ und C_2H_5J in alkoh. Lsg. erhalten. Farbloses neutrales Öl, von charakteristischem, unangenehmem, an Amylalkohol erinnerndem Geruche. Kp. 165—166° ohne Zers. Wird dieses Öl 8 Stunden lang mit konz. HCl auf 100° (im Rohr) erhitzt, so entsteht α-Methyl-β-äthylhydroxylaminhydrochlorid, $CH_8ONC_2H_5H_2Cl$, farblose, sehr leicht zerfließende Krystallmasse. F. ca. 46—47°. Pt-Salz, $(CH_3ONC_2H_5H_9)_2$ PtCl₆, orangefarbige, körnige M., F. 174—175° unter Zers. Wird das Hydrochlorid mit NaOH in der Weise destilliert, daß die Dämpfe durch ein festes NaOH enthaltendes, auf 100° erhitztes Rohr geleitet werden können, so erhält man das freie α-Methyl-β-äthylhydroxylamin, $CH_8ONHC_2H_5$. Farblose, süßlich, aber nicht deutlich ammoniakalisch riechende Fl., Kp. 60—61°, ll. in. W. Die wss. Lsg. reagiert stark alkalisch, reduziert aber nicht Silbernitrat.

α-Āthyl-β-methylcarbāthoxyhydroxylamin, C₂H₅ONCH₃CO₂C₂H₅, entsteht aus α-Āthyl-β-carbāthoxyhydroxylamin (Jones l. c.) bei Einw. der berechneten Menge Methyljodid u. NaOC₂H₅. Farbloses, fuselölartig riechendes Öl, Kp. 166—167°, das analog wie bei der isomeren Verb. durch konz. HCl in α-Āthyl-β-methylhydroxylaminhydrochlorid, C₂H₅ONCH₃H₂Cl, übergeführt wird. Das Salz ist ll. in sd. Chlf. und kann aus dieser Lsg. durch trockenen Ä. gefällt werden. Feine nicht zerfließliche Nadeln, F. 74—75°. Pt-Salz (C₂H₅ONCH₃H₂)₂PtCl₆, orangefarbiges Pulver, F. 170—171° unter Zers. α-Āthyl-β-methylhydroxylamin, C₂H₅ONHCH₈, wird aus dem Hydrochlorid in gleicher Weise erhalten, wie bei der isomeren Verb. Farblose, wie die isomere Base riechende Fl., Kp. 65—65,5°.

β-Methyl-β-äthylhydroxylamin, C₂H₅NCH₃OH, das dritte isomere Hydroxylamin beabsichtigt Vf. durch Einw. von Zinkmethyl auf Nitromethan darzustellen. Die drei isomeren Alkylhydroxylamine u. analoge Verbb. sollen weiter, und zwar besonders in bezug auf die elektrische Leitfähigkeit ihrer wss. Lsgg. untersucht werden. (Amer. Chem. Journ. 38. 253—57. Sept. Kent. Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.)

Hugo Rosinger, Über Kondensationsprodukte von Glyoxal und Isobuturaldehyd. Vf. wiederholt die von HORNBOSTEL und SIEBNER (Monatshefte f. Chemie 20. 835; C. 1900. I. 13) ohne abschließende Resultate ausgeführten Kondensationsverss. von Glyoxal mit Isobutyraldehyd, wobei er diesen nach Fossek (Monatshefte f. Chemie 4. 660 und 2. 614), jenen nach dem auch von HORNBOSTEL und SIEBNER angewandten Verf. darstellt. - Bei dem Kondensationsversuch durch Kochen mit 10% igem alkoholischem Kalium wurde nur Isobuttersäure und Fosseksches Oktoglykol isoliert. - Bei der Kondensation mittels konzentrierter Pottaschenlösung erwies sich die Verwendung von wss. Glyoxallsg. am günstigsten. 1 l W. mit 25 g reinem Isobutyraldehyd wurden mit 10 g Glyoxal und 93 g konz. wss. Pottaschenlsg. versetzt und das dunkelbraune Gemisch 8-10 Tage geschüttelt. Daraus wurde unverändertes Glyoxal und ein aus einem Molekül Glyoxal und zwei Molekülen Isobutyraldehyd hervorgegangenes Kondensationsprodukt C10 H18 O4 isoliert, dem wahrscheinlich die Formel CHO · C(CH3)2 · CHOH · CHOH · C(CH3)2 · CHO znkommt. Es bildet wasserhelle, rhomboedrische Krystalle oder bei der Dest. als Sublimat Nadeln. F. 130°; Kp14. 140°; beim Umkrystallisieren aus A. grieslige, weiße Häufchen, F. 55°. Die Verb. wirkt stark reduzierend und gibt schon in der

Kälte in ammoniakalischer AgNO₈-Lsg. einen Ag-Spiegel. — Durch Reduktion dieser Verb. mit Aluminiumamalgam in alkoh. Lsg. wurde austatt des von HORN-BOSTEL und Siebner erhaltenen $C_{10}H_{19}O_4$, F. 123—124°, eine Verb. $C_{10}H_{22}O_4$, klare, wasserhelle Krystalle, F. 127°, erhalten, das keine reduzierende Wrkg. mehr hatte, und dem wahrscheinlich die Formel $CH_2OH \cdot C(CH_8)_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C(CH_8)_3 \cdot CH_2OH$ zukommt. — Bei allen Kondensationsverss. wurden noch Isobutyraldol und eine Verb. $C_{10}H_{20}O_8$ isoliert, wasserhelle Fl., Kp₁₄. 114°, die ammoniakalische AgNO₈-Lsg. in der Kälte reduziert, und zwar entweder das eine oder das andere in größerer Menge. Die Formel stimmt auf ein Kondensationsprodukt aus Acetaldehyd + Isobutyraldol:

$CH_8 \cdot CHO + (CH_8)_2 CH \cdot CHOH \cdot C(CH_8)_2 CHO = CH_8 \cdot CHOH \cdot C(CH_8)_3 \cdot CHOH \cdot C(CH_8)_3 \cdot CHO$.

Dieses Prod. wurde dann in großen Mengen isoliert, wenn $C_{10}H_{18}O_4$ nicht oder nur wenig erhalten wurde; im entgegengesetzten Falle war es umgekehrt. Vf. schließt daraus auf zwei nebeneinander auftretende, einander jedoch behindernde Rkk.; einmal kondensiert sich Glyoxal mit Isobutyraldehyd zu $C_{10}H_{18}O_4$ und gleichzeitig wird das überschüssige Isobutyraldehyd durch die Pottasche zum Isobutyraldel kondensiert; im anderen Fall kondensiert sich der ganze Isobutyraldehyd zum Isobutyraldol, dies entzieht dem Glyoxal den in ihm enthaltenen Acetaldehyd (s. u.) und kondensiert sich damit zu $C_{10}H_{20}O_8$. — Bei der Dest. gab $C_{10}H_{20}O_8$ Isobutyraldehyd; mit verd. H_2SO_4 versetzt, destillierte bei $100-105^\circ$ W., das stark reduziert und intensiven Crotonaldehydgeruch hat; auch Isobutyraldehyd ging dabei über. Mit Aluminiumamalgam reduziert, destillierte bei 132° und 16 mm eine schwach grünliche Fl., die nicht reduzierend wirkte, von der Zus. $C_{10}H_{21}O_8$. Dies entstünde nach der Formel:

$CH_8 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_3 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_3 \cdot CHO + 2H = CH_3 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_3 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_3 \cdot CH_2OH.$

Das Vorhandensein von Acetaldehyd in dem verwendeten Glyoxal ergab sich mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem Verhalten der Verb. $C_{10}H_{20}O_8$ bei der Dest., aus der Isolierung des bei 88—90° sub 22 mm siedenden Aldols aus 1 Mol. Acetaldehyd + 1 Mol. Isobutyraldehyd, das sich nach Lillenfeld und Tauss (Monatshefte f. Chemie 19. 77; C. 98. II. 418) bei Anwendung gesättigter, wss. Pottascheulsg. leicht bilden mußte, weiter aus dem Auftreten von Aldehydgeruch beim Erhitzen des Glyoxals auf 150° im Rohr und der B. von Aldehydammoniakkrystallen, wenn das Glyoxal trocken destilliert und die Dämpfe in Ammoniakäther aufgefangen wurden.

In einer Zusammenfassung am Schluß seiner Ausführungen weist Vf. u. a. besonders auf die Bedeutung der nachgewiesenen Beimengung von Acetaldehyd, wahrscheinlich in Form von Metaldehyd, im Glyoxal hin und darauf, daß die Angaben von Siebner u. Hornbostel über das von ihnen erzeugte Kondensationsprod. C₁₀H₁₈O₄ bestätigt werden. (Monatshefte f. Chemie 28. 947—60. 14/8. [16/5.*] Wien. Chem. Lab. von Ad. Lieben an der Univ.)

Raymond Foss Bacon u. Paul C. Freer, Die Einwirkung von Natrium auf Aceton. (Amer. Chem. Journ. 38, 367-78. September. — C. 1907. I. 1568.)

ALEXANDER,

Edward Charles Cyril Baly, William Bradshaw Tuck, Effic Gwendoline Marsden und Maud Gazdar, Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. VIII. Teil. Die Phenylhydrazone und Osazone der α -Diketone. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 89. 982; C. 1906. II. 495.) Die spektro-

skopische Unters. zahlreicher Phenylhydrazone u. Osazone von α-Diketonen ergibt, daß diese Körper in neutraler Lsg. gewöhnlich als Ketokörper existieren, nur Phenylglyoxalosazon und Glucosazon scheinen zum Teil oder ganz in der Azoform vorzuliegen. In alkal. Lsg. besteht eine Tendenz der Phenylhydrazone zur Begünstigung der Enolform. Die Phenylhydrazone von a-Oxyketonen zeigen einen deutlichen gegenseitigen Einfluß von Hydroxyl- und Hydrazongruppe aufeinander: so verzögert die HO-Gruppe den Übergang des Hydrazons in die Azoform durch Lichtwrkg., während andererseits das Hydroxyl leicht oxydierbar wird. Soweit nun die Umwandlung zur Azoform den Einfluß auf das HO beseitigt, soweit vermindert er die Oxydierbarkeit dieser Gruppe, und da Essigsäure die Azobildung verzögert, so fördert sie die B. von Osazonen bei der Einw. überschüssigen Phenylhydrazins. In den Osazonen bilden aber die beiden C: N-Bindungen ein Paar konjugierter Bindungen, die als kondensiertes System keinen Einfluß auf Nachbargruppen ausüben, so daß bei den Zuckern die dem Osazonkomplex benachbarten HO-Gruppen normal und nicht mehr durch Phenylhydrazin oxydierbar sind. Im Original sind die Absorptionsspektren von: Glyoxalphenylosazon, Glyoxalphenylmethylosazon, Phenylglyoxalphenylhydrazon, Phenylglyoxalosazon, Phenylglyoxalmethylosazon, Diacetylphenylhydrazon, Diacetylphenylosazon, Brenztraubensäurealdehydphenylhydrazon, Brenztraubensäurealdehydphenylmethylhydrazon, Brenztraubensäurealdehydosazon, Campherchinonphenylhydrazon, Campherchinon-p-bromphenylhydrazon, Campherchinonphenylmethylhydrazon, Campherchinonphenylbenzylhydrazon, Campherchinondiphenylhydrazon, Benzilphenylhydrazon, Benzilphenylmethylhydrazon, α - und β -Benzilosazon, Glucosazon, Glucosemethylosazon, Glucosephenylhydrazon, Glucosephenylmethylhydrazon, a- und \beta-Benzoinphenylhydrazon, Desoxybenzoinphenylhydrazon und Benzoylcarbinolphenylhydrazon graphisch dargestellt. (Proceedings Chem. Soc. London 23. 194-95. 13/7.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1572-84. September. London. Univ. College. Spektrosk. Lab.) FRANZ.

I. K. Phelps und C. D. Deming, Die Darstellung von Formamid aus Ameisensäureäthylester und Ammoniumhydroxyd. Die Einw. von NH3 auf einen Ester ist eine typische Methode zur Darst. eines Säureamides. HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 977) hat festgestellt, daß die Rk. besonders leicht verläuft, wenn der Ester selbst etwas in W. l. ist, daß aber beim Ameisensäureäthylester ein beträchtlicher Teil des Säureamides zu Ammoniumformiat hydrolysiert wird, wenn Ameisensäureäthylester mit wss. NH3 bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wird. Ausbeute an Formamid konnte deshalb nicht über 70% gesteigert werden. Verss. der Vff. haben ergeben, daß aus Ameisensäureäthylester durch Einw. von NH, die theoretische Menge Formamid erhalten werden kann, wenn gekühlter Ester mit einer kleinen Menge von gekühltem wss. NH3 versetzt u. in der Kälte mit trockenem NH3-Gas behandelt wird, oder noch besser, wenn gekühlter Ester mit großen Mengen von gekühltem Ammoniumhydroxyd vor der Dest. im Vakuum einige Stunden lang stehen gelassen wird. Das Wesentliche dabei ist, daß die Temperatur des Gemisches aus Ester und Ammoniumhydroxyd so niedrig gehalten wird, daß die Bildungstemperatur des Ammoniumformiats nicht erreicht wird. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 173-75. Aug. Kent. Chem. Lab. of Yale. Univ.) ALEXANDER.

Louis Henry, Beobachtungen über die relative Flüchtigkeit verschiedener Essigestergruppen. Bei den C-Verbb. zeigt sich häufig eine Abnahme der Flüchtigkeit proportional mit der Zunahme des Molekulargewichtes. Für den Ersatz des H-Atoms durch den Acetylrest CH_s·CO— bestätigt sich diese Erfahrung nicht im vollen Umfang. Vielmehr ist es sehr von der Natur des Elementes abhängig, an dem das H-Atom sitzt, ob u. um wieviel sein Ersatz durch Acetyl den Kp. erhöht

oder erniedrigt: Es sd. höher H₃C·OH um 9° als H₃C·O·CO·CH₃, niedriger H₃CSH um 90° als H₃C·S·CO·CH₃, H₃C·NHCH₃ um 158° als H₃C·N(CH₃)COCH₃, HCN um 67° als CH₃·CO·CN, HCCl₃ um 110° als CH₃·CO·CCl₃, H₃COH um 82° als H₃C·CO·CH₃·OH. Vf. sucht nach einer Erklärung für diese Unregelmäßigkeiten und denkt dabei in erster Linie an einen verschiedenen Grad der Assoziation, die durch die Acetylierung gelockert werden kann.

A. Unter den einatomigen Alkoholen sind die primären am stärksten, die tertiären am schwächsten assoziiert. Damit erklärt es sich, daß die Acetylierung den Kp. des primären Isopentanalkohols, (CH₈)₂·CH·CH₂·CH₂(OH), um 12° erhöht, den des sekundären, (CH₈)₂·CH·CH(OH)·CH₃, um 17° u. den des tertiären, (CH₃)₂·C(OH)·CH₂·CH₈, um 23°. Dabei stimmen die Unterschiede in den Kpp. der beiden Reihen sichtlich überein. Alkohole: 102—113—130°, Acetate: 125—130—142°.

11° 17° 5° 12°

B. Die Kpp. des Äthylalkohols und des Difluoräthylalkohols, verglichen mit denen ihrer Acetate, erklären sich bequem nur mit der Annahme einer am stärksten beim einfachen Äthylalkohol hervortretenden Assoziation der Alkohole, die Kpp. des Äthylalkohols und seines Acetats, verglichen mit denen der entsprechenden bifluorierten Verbb., erklären sich mit dem Einfluß der Erhöhung des Mol.-Gew. durch die Fluorierung. Bei den chlorierten Alkoholen wiederholen sich im großen und ganzen dieselben Verhältnisse. Besonders bemerkenswert ist dabei, daß der Kp.-Unterschied zwischen Alkohol und Acetat ungefähr gleichgroß ist bei dem primären Propylalkohol u. seinem β -chlorierten Derivat, nämlich 4, bezw. 5° , dagegen 20° beträgt bei dem α -chlorierten primären Propylalkohol, und ferner, daß das Acetat des tertiären Alkohols um 14° höher sd. als der Alkohol selbst, die Acetate aber des Mono-, Di- und Trichlorderivats um fast das Doppelte höher als die entsprechenden Alkohole. Auch das erklärt sich Vf. durch eine Abnahme der Assoziation als Folge der Chlorierung nahe am Hydroxyl.

C. Die Tatsache, daß die Acetate der Nitrilalkohole NC·CH₂(OH), NC·CH₂·CH₄(OH), NC·(CH₂)₂·CH₄(OH) und NC·CH₂·CH(OH)·CH₈ alle niedriger sd. als die Alkohole selbst, erklärt sich damit, daß sie sowohl in der Nitril- als auch in der Alkoholgruppe "molckular assoziiert" sind. Durch die Acetylierung erfolgt eine Dissoziation nur in der Alkoholgruppe.

D. Bei den Mercaptanen ist die Assoziationserscheinung gänzlich verschwunden, und ihre Acetate sd. in ganz gesetzmäßiger Abhängigkeit von ihnen, das Acetat von CH₃·SH um 84° höher, das von CH₅·CH₃·SH um 80°, von CH₅·CH₂·CH₂SH und (CH₃)₂·CH·SH um 70° und das von (CH₃)₂·CH·CH₂SH um 60° höher als das Mercaptan.

E. Wie die primären Alkohole stärker assoziiert sind als die sekundären, und diese wieder stärker als die tertiären, so ist auch unter den Glykolen am stärksten assoziiert das Äthylenglykol CH₂OH·CH₂OH und siedet um 15° höher als sein Monoacetat, das Glykol CH₃·CH(OH)·CH₂OH siedet um 6° höher als sein Acetat CH₃·CH(OH)·CH₂·OCO·CH₃, das Glykol (CH₃)₂·C(OH)·CH₂OH um 2—4° niedriger als das Acetat (CH₃)₂·C(OH)·CH₂·OCO·CH₃. Die Einführung eines Alkoholrestes in einen primären Alkohol oder die einseitige Alkylierung eines Glykols erniedrigt ebenso wie die Acetylierung den Assoziationskoeffizient. Die CO-Gruppe arbeitet der Assoziation der Alkohole entgegen, wenn sie der alkoh. Gruppe unmittelbar benachbart ist, ist aber wirkungslos, wenn sie durch Gruppen —CH₂—CH₂— von ihr getrennt ist.

F. Der molekulare Assoziationskoeffizient des Propylalkohols nimmt in dem Maße ab, als der H in dem der Alkoholgruppe benachbarten Gruppe CH₅·CH₂ ver-

XI. 2. 109

schwindet und damit die saure Natur mehr Geltung bekommt. Auch das drückt

sich in den Kpp. der Acetate aus.

G. Die Phenylgruppe schwächt mehr als die Methylgruppe den Alkoholcharakter und damit auch den Assoziationskoeffizienten. CH₃·CH₂(OH) sd. um 1° höher, C₆H₅·CH₂OH um 10° niedriger als das entsprechende Acetat, CH₃·CH₂·CH₂(OH) um 4°, C₈H₅·CH₂(OH) um 12°, CH₈·CH(OH)·CH₂·CH₃ um 12°, C₆H₅·CH(OH)·CH₂·CH₃ um 15—16° niedriger. Die Einschaltung einer CH₂-Gruppe zwischen die Alkoholgruppe und den Phenyl-, bezw. Methylrest läßt den Unterschied beider Reste verschwinden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 742—64. 27/9. [6/7.*].)

Alfred Walter Stewart, Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und optischem Drehungsvermögen. II. Teil. Die Weinsäuren. (Vgl. Journ. Chem. Soc. 91. 199; C. 1907. I. 1181.) Die Absorptionsspektren der beiden aktiven Weinsäuren sind identisch u. zeigen nur geringe allgemeine Absorption. Untersucht man aber eine gleiche Menge eines äquimolekularen Gemisches der beiden Antipoden, so beobachtet man eine größere allgemeine Absorption, so daß also die r-Weinsäure eine größere Absorption hat als die beiden aktiven. Bei fortgesetzter Verdünnung der Lsg. der r-Weinsäure nähert sich das Spektrum dem der aktiven Formen, um schließlich mit diesem identisch zu werden, woraus zu schließen ist, daß in verd. Lsg. der Racemkörper in die Antipoden zerfällt, was auch nach den Resultaten von Mol.-Gew.-Bestst. zu erwarten war. Ähnliche Beobachtungen wurden an den aktiven Limonenen u. Dipenten gemacht. Da ein Doppelsalz über u. unter seiner Umwandlungstemperatur engen Parallelismus zeigt mit einer Lsg., welche entweder ein Gemisch zweier Antipoden oder einen Racemkörper enthält, so wurde das Spektrum des Astrakanits über und unter 22° untersucht. Hierbei wurden 2 verschiedene Spektren erhalten, so daß also die Fälle analog sind. Die spektroskopische Unters, ist demnach zur Best, von Umwandlungstemperaturen geeignet. Die Absorption der Mesoweinsäure ist noch größer als die der Traubensäure. Absorptionsstreifen wurden in keinem Fall gefunden. Im Original sind die Absorptionskurven der Weinsäuren, sowie die Spektren von d- und r-Weinsäure wiedergegeben. (Proceedings Chem. Soc. 23. 197. 13/7.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1537-43. Sept. London. Univ. College. Spektroskopisches Lab.) FRANZ.

E. Parow, Das spezifische Gewicht verschiedener Stärkearten. Die Dichtebestst. sind bei 17,5° ausgeführt und die D.D. auf W. von 17,5° bezogen. D. von wasserfreier Kartoffelstärke in W. 1,648, in Toluol 1,513, von 18,72—20,14°/0 W. haltender in W. 1,463—1,436, von 15,03°/0 W. haltender in Toluol 1,361; von wasserfreier Weizenstärke in W. 1,629, in Toluol 1,502, von 13,38—14,60°/0 W. haltender in W. 1,515—1,492, von 13,90°/0 W. haltender in Toluol 1,365; von wasserfreier Maisstärke in W. 1,623, in Toluol 1,499, von 11,06—14,36°/0 W. haltender in W. 1,522 bis 1,490, von 12,60°/0 W. haltender in Toluol 1,378; von wasserfreier Reisstärke in W. 1,620, in Toluol 1,504, von 11,92—14,14°/0 W. haltender in W. 1,514—1,500, von 14,03°/0 W. haltender in Toluol 1,360. Die wasserfreien Stärken waren bei 120° getrocknet. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 30. 432. 3/10. Lab. des Vereins der Stärkeinteressenten in Deutschland.)

Hugo Ditz, Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose. 1. Die Bildung eines Celluloseperoxyds und seine Eigenschaften. (Vgl. CROSS, BEVAN, Ztschr. f. angew. Ch. 20. 570; C. 1907. I. 1537.) Beim Kochen einer mit H₂SO₄ augesäuerten Leg. von Ammoniumpersulfat mit Cellulose entwickelt sich ein zum Husten reizendes, eigentümlich riechendes Gas, während beim Erhitzen der Leg.

ohne Zusatz von Cellulose der entstehende O nur schwachen Geruch aufweist. Erwärmt man Filtrierpapier mit schwefelsaurer Ammoniumpersulfatlsg. langsam auf 80°, so bläut die ausgewaschene Cellulose KJ-Stärkepapier, was auf die Ggw. eines Peroxyds in der oxydierten Cellulose hinweist. Durch Kochen mit W. wird das Peroxyd zerstört, ebenso durch 1-stdg. Erhitzen im Trockenschrank auf 100°. -Sulfitcellulose verhält sich wie Filtrierpapier. - Bei Abwesenheit von H.SO, ist die Peroxydbildung mit Ammoniumpersulfat weit geringer. - Der Gehalt oxydierter Cellulose an aktivem O beträgt ca. 0,015% der ursprünglichen Cellulose. — Bei Verwendung von Kaliumpersulfat ist die Peroxydbildung viel geringer als mit Ammoniumpersulfat, vielleicht wegen der geringeren Löslichkeit des K-Salzes. -Bei Zusatz eines Neutralsalzes zu der mit Methylorange versetzten, wss. Suspension der oxydierten Cellulose treten H-Ionen auf, welche Farbenumschlag von Gelb in Rot bewirken. In der oxydierten Cellulose ist anscheinend eine in W. unl. oder swl. organische Säure (Acidcellulose?) vorhanden, die bei Zusatz von Neutralsalz H-Ionen in die Leg. sendet. Sie ist vom Peroxyd unabhängig, da sie nach dessen Zerstörung durch Kochen wie früher nachweisbar ist; umgekehrt ist das Peroxyd von der S. insofern unabhängig, als nach Zusatz von KCl zu der mit W. und Methylorange versetzten oxydierten Cellulose und Wiederherstellung der ursprünglichen gelben Färbung durch Zutropfen von 1/10-n. KOH mit KJ-Stärkelsg. wieder Blaufärbung eintritt.

Die oxydierte Cellulose färbt sich mit KOH, auch mit verd., charakteristisch gelb und reduziert Fehlingsche Lsg., enthält also wahrscheinlich Oxycellulose. — Bei Baumwolle entsteht, wahrscheinlich infolge anderer physikalischer Beschaffenheit, unter gleichen Bedingungen weniger Peroxyd, als aus Filtrierpapier, Sulftcellulose oder Leinwand. — Bei 20—25° erfolgt mit 20°/oig. Ammoniumpersulfatlsg. bei Ggw. von H₂SO₄ geringe Peroxydbildung (Filtrierpapier); gleichzeitig entsteht etwas Oxycellulose und sehr wenig Säure. Bei 40° sind die Mengen an Oxycellulose und Peroxyd etwas größer, während die Menge an S. fast gleich bleibt. Bei 65° nimmt die Menge an Oxycellulose nur wenig zu, aber relativ stark das Peroxyd und die Säure. — Das Peroxyd zersetzt sich bei Ggw. von viel W. schon nach wenigen Tagen, dagegen ist es nach vorheriger Entfernung der Hauptmenge des W. (mittels A. und Ä.) wochenlang beständig. (Chem.-Ztg. 31, 833—34, 24/8. 844—45, 28/8, 857—58, 31/8, Brünn. Chem. Technolog, Lab. der Deutschen Techn. Hochschule.)

Lothar Meyer, Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose. Vf. beobachtete in Übereinstimmung mit DITZ (vgl. vorstehendes Ref.) die Eatw. eines zum Husten reizenden Gases bei der Einw. von Kaliumpersulfat auf Cellulose (Kiefernholz) in w. alkal. Lsg. (Chem.-Ztg. 31. 902. 11/9.) Bloch.

W. Dieckmann u. Heinrich Kämmerer, Über das Verhalten der Blausäure gegen Phenylisocyanat (II. Mitteilung). Die erste Phase dieser Rk. besteht (Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2977; C. 1905. II. 1420) in der B. von Cyanformanilid, CN·CO·NH·C₆H₅, welches dann mit einem weiteren Mol. C₆H₅·N: CO das 1,3-Diphenylparabansäure-4-imid (I.) liefert, das schließlich mit einem dritten Mol. Phenylisocyanat das Carbanilid (II.) ergibt. — Die früher für die Verb. I. ebenfalls diskutierte Formel CN·CO·N(C₆H₅)·CO·NH·C₆H₅ kann nicht zutreffen, weil sich dann für die Verb. II. die Formel CN·CO·N(C₆H₅)·CO·N(C₆H₅)·CO·NH·C₆H₅ ableiten würde, die aber durch die Entstehung von Phenylharnstoff bei der Spaltung dieses Körpers ausgeschlossen wird. — Als Katalysator zur Beschleunigung der Vereinigung von HCN und C₆H₅·N: CO kann neben dem früher benuzten Pyridin auch Chinolin dienen; versucht man aber, bei der Darst. von Benzoylcyanid aus Blau-

säure und Benzoylchlorid das von Claisen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 1024; C. 98. I. 1266) empfohlene Pyridin ebenfalls durch Chinolin zu ersetzen, so treten neben dem erwarteten Säurecyanid reichliche Mengen des teils von Reissert

$$OC \stackrel{\text{I.}}{\underset{N(C_6H_5)-C: \ NH}{\bigvee}} OC \stackrel{\text{II.}}{\underset{N(C_6H_5)-C: \ N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5}{\bigvee}} III. \stackrel{\text{CH}}{\underset{N\cdot COC_6H_5}{\bigvee}} UII.$$

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1610; C. 1905. I. 1562) aus Chinolin u. Benzoylchlorid in wss. KCN-Lsg. erhaltenen 1-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolins (III.) auf. — Unter der Einw. von mol. Mengen NaOC₂H₅-Lsg. lagert sich das 1,3-Diphenylparabansäure-4-imid in 1-Phenylparabansäure-2-phenylimid (IV.) um; kleine Prismen aus A. oder (besser) verd. Essigsäure; F. 225°; wl. in A., Ä., Bzl., Chlf.; zll. in Aceton oder h. Eg.; ist — im Gegensatz zu II. — eine starke S. und wird aus seinen alkal. Lsgg. durch CO₂ nicht wieder abgeschieden. — Aus der Lsg. in konz. HCl fällt nach längerem Stehen oder kurzem Erwärmen 1-Phenylparabansäure (V.)

$$\text{IV. } C_{\delta}H_{\delta}\cdot N: C < \begin{matrix} N(C_{\delta}H_{\delta})\cdot CO \\ NH \end{matrix} \quad \text{V. } OC < \begin{matrix} N(C_{\delta}H_{\delta})-CO \\ NH \end{matrix} \quad \text{VI. } HN: C < \begin{matrix} N(C_{\delta}H_{\delta})-C: NH \\ N(C_{\delta}H_{\delta})-C: NH \end{matrix}$$

(Blättchen aus h. W. oder stark verd. A., F. 209—210°) aus, wührend das Filtrat Anilin enthält. — Das nach HOFMANN aus Diphenylguanidin u. Cyangas darstellbare 1,3-Diphenylparabansäure-2,4,5-triimid (Diphenylguanidincyanid, VI.) krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 174°; durch Erwärmen mit verd. Essigsäure spaltet

Substanz mit NaOC₂H₅ erhält man das schon beschriebene 1-Phenylparabansäure-2phenylimid (IV.), das weiterhin auch bei der Kondensation von Diphenylguanidin mit Oxalester entstand. - Mit Phenylharnstoff vereinigt sich der Oxalester bei Ggw. von Na-Äthylat dagegen zu Krystallen von 1-phenylparabansaurem Na, aus welchem durch SS. die gleichfalls schon beschriebene freie S. (V.) abgeschieden wird. - Wird die Verb. I. mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat auf 120° erhitzt, so gewinnt man das auch aus Cyanformanilid und 2 Mol. C. H. N: CO darstellbare Carbanilid des 1,3-Diphenylparabansäure-4-imids (II.); mkr. Nadeln aus Aceton-A.; F. 233°; zll. in Aceton, sonst swl.; beim Kochen der Lsg. in Eg. tritt Spaltung unter B. von 1,3-Diphenylparabansäure ein; die Lsg. in Eg.-HCl scheidet dieselbe S. bereits nach einigem Stehen in der Kälte aus, während das Filtrat Phenylharnstoff enthält. -Daß letzterer bei ausschließlicher Anwendung von Eg. fehlt, erklärt sich aus seiner Empfindlichkeit gegen längere Einw. h. Essigsäure; so wird er z. B. bei ca. 15-std. Einw. einer 50% ig. Essigsäure in Diphenylharnstoff (Ausbeute 83% der Theorie), NH3, CO2, wenig Anilin u. Acetanilid zerlegt. — Durch 8-stdg. Kochen mit verd. HCl zerfällt der Phenylharnstoff völlig unter CO2-Entw. in Salmiak, Anilinchlorhydrat und Spuren Diphenylharnstoff. - Beim Kochen mit reinem W. erschien nach ca. 15 Stdn. die CO3-Entw. beendet; es hatten sich 40% der Theorie Diphenylharnstoff gebildet, während die Mutterlauge freies Anilin und NH3 enthielt, und beim Eindampfen ca. 40% des angewendeten Harnstoffs zurückerhalten wurden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3737-43. 28/9. [5/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

M. Conrad, Zur Kenntnis der Hydurilsäure. Die Hydurilsäure wurde zuerst von Schlieper (Liebigs Ann. 55. 251; 56. 1) zufällig erhalten, als das sirupöse,

Dialursäure enthaltende Prod. der Einw. von HNO₈ auf Harnsäure längere Zeit in der Hitze gestanden hatte. Sie ist seitdem mehrfach untersucht worden, ohne daß ihre Konstitution bisher eindeutig bewiesen werden konnte, Dies ist dem Vf. jetzt gelungen, und zwar im Sinne der schon von Döbner und Murdoch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1105) aufgestellten Formel I. durch folgende Spaltungen und Syn-

I.
$$CO < NH - CO > CH - CH < CO - NH > CO$$

thesen. Die Hydurilsäure liefert bei der Spaltung mit konz. Salzeäure im Rohr bei 200—230° CO₂, NH₃ und Bernsteinsäure. Sie entsteht in sehr geringer Menge synthetisch, wenn man 6,4 g Äthantetracarbonsäureäthylester und 3 g Harnstoff durch neunstündiges Erwärmen mit 1 g Na in 30 g absol. A. auf 60—70° kondensiert. Besser läßt sich die Synthese indirekt folgendermaßen ausführen. 31,8 g Äthantetracarbonsäureester und 20 g Guanidinchlorhydrat werden mit 13,8 g Na in A. mehrere Stunden auf 70° erhitzt. Es entsteht das wl. Na-Salz des Äthantetracarbonylguanidins, das im warmen W. gelöst und mit Eg. zers. wird. Das Äthantetracarbonylguanidin, C₈H₈O₄N₆ (II.), bildet Nadeln mit 2 Mol. H₂O, die sich

II.
$$HN: C < NH - CO > CH - CH < CO - NH > C: NH$$

zers., ohne zu schm., swl. in h. W. und A., ll. in SS., Alkalien, Soda u. wss. NH₃. Nach dem Kochen in ammoniakal. Lsg. erhält man abgeschrägte Prismen derselben Verb. mit 1 Mol. H₃O. — C₈H₆O₄N₆Ag₃ + ½H₃O. Schleimiger Nd. aus der wss. Lsg. des Na-Salzes mit AgNO₃. — Chlorbydrat. Feine, verfilzte Nadeln aus h. Salzsäure. Erhitzt man das Guanid mit der 10-fachen Menge verd. Salzsäure im Rohr auf 150°, so erhält man Hydurilsäure. Durch Lösen in verd. NH₃ u. Fällen mit Essigsäure erhält man deren saures Ammoniumsalz. (Liebigs Ann. 356. 24—31. 21/9. [2/7.] Aschaffenburg. Chem. Lab. der forstlichen Hochschule.)

Gilbert T. Morgan u. Frances M. G. Micklethwait, Die Reaktionen zwischen aromatischen Aminen und p-Diazoimiden. Gewisse Aminoazokörper lassen sich durch Addition von Aminen zu p-Diazoimiden darstellen (Journ. Chem. Soc. London 87. 1302; C. 1905. II. 1334). Anilin, seine Homologen und Alkylderivate sind zu dieser Rk. nicht befähigt, welche bei den Naphthylaminen u. aktiveren m-Diamineu, wie 2,4-Toluylendiamin, quantitative Ausbeute liefert. Schwieriger erfolgt die B. von Aminoazoverbb. bei den Monoalkylnaphthylaminen, während sie bei den Dialkylnaphthylaminen wieder ausbleibt. Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, daß die Addition in der Verschiebung eines Aminwasserstoffs zum Diazoimid besteht, wobei das Amin chinoid wird; das Rk.-Prod. kann dann wieder die rein aromatische Konstitution annehmen. Für Benzolsulfonyl-p-phenylendiazoimid und α-Naphthylamin würde der Verlauf der Rk. durch folgendes Schema ausgedrückt werden können:

Die Rk. mit β-Naphthylamin verläuft ähnlich, nur ist hier o-chinoide Konstitution (II.) anzunehmen. In einigen Fällen, in denen die Addition nicht gelang, wurden die Aminoazoverbb. durch Kuppeln der entsprechenden Diazoniumsalze mit Aminen in Ggw. von Natriumacetat, Alkali oder überschüssiger Base dargestellt.

I. Benzolsulfonyl-p-phenylendiazoimid und Amine des Benzols. Benzolsulfonyl-p-phenylendiazoimid u. Anilin reagieren nicht bei langem Erwärmen auf 40-50° miteinander. Erwärmt man aber gleiche Teile Diazoimid u. salzsaures Anilin mit überschüssigem Anilin 7 Stdn. auf 45°, so erhält man durch Einw. von verd. HCl das wl., blaue Aminoazobenzolchlorhydrat, aus dessen Filtrat Natriumacetat gelbes Benzolsulfonyl-p-phenylendiamin in 90°/oig. Ausbeute abscheidet. In der Rk. findet also eine Wanderung des Diazostickstoffs statt:

Das Diazoaminobenzol lagert sich natürlich in Aminoazobenzol um. Die Azoverb. des Methylanilins erhält man beim Vermischen der Leg. des Diazoimids in verd. HCl mit der alkoh. Leg. von Methylanilin und Zusatz von Natriumacetat; C₁₉H₁₈O₂N₄S bildet gelbbraune Prismen aus A. mit 1 Mol. C₂H₆OH, F. 143°, oder gelbbraune Krystalle aus Bzl., F. 170°. — Benzolsulfonyl-p-aminobenzolazodimethylanilin, C₂₀H₂₀O₂N₄S, gelbe Nadeln oder orange Prismen aus Bzl., F. 182—183°.

II. Benzolsulfonyl-p-phenylendiazoimid und Amine des Naphthalins. Beim Zusammenreiben des Diazoimids mit a-Naphthylamin tritt Rotfärbung auf; durch geringes Erwärmen wird die Rk. zu Ende geführt. Das Prod. wird mit verd. HCl behandelt und das zurückbleibende Chlorhydrat mit NH, zers. Benzolsulfonyl-p-aminobenzol-4 azo-α-naphthylamin, C22H18O2N4S (I.), braunorange Nadeln aus A., F. 172°, wird durch konz. H.SO4 rot. Dieselbe Verb. entsteht durch Kuppeln des Diazoniumchlorids mit α-Naphthylamin. Diazotieren der Base in Eg. führt zum entsprechenden Azo-α-naphthol. — Benzolsulfonyl-p-aminobenzol-4 azo-2-äthoxy-α-naphthylamin, C24H22O3N4S, wird in analogen Rkk. erhalten, rote Nadeln mit grünem Schimmer aus Bzl., F. 176°; Chlorhydrat, grüne Krystalle aus der roten salzsauren Lösung der Base, F. 203-204°. - Äthyl-anaphthylamin, durch KOH oder KoCOa aus dem HBr-Salz freigemacht, das beim Zusatz von 85 g C_2H_5Br in 80 ccm A. zur sd. Lösung von 100 g α -Naphthylamin in 240 ccm A. langsam krystallisiert, zeigt Kp778. 325-3300, Kp18. 1910; man kann die Base auch durch Athylieren von Benzolsulfonyl-α-naphthylamin u. Hydrolyse des Prod. mit alkoh. HCl bei 135° erhalten; Benzolsulfonyläthyl-α-naphthylamin, C, H, O, NS, farblose Krystalle aus A., F. 112-113°. - Benzolsulfonyl-p-aminobenzol-4-azoäthylα-naphthylamin, C₁₄H₂₂O₂N₄S, aus dem Diazoimid und Äthyl-α-naphthylamin beim 5-stünd. Erwärmen in Pyridin auf 50° oder durch Kuppeln des Diazoniumchlorids dargestellt, bildet rote Prismen aus A., F. 179°. - Benzolsulfonyl-p-aminobenzol-4-azodimethyl-α-naphthylamin, C24H22O2N4S, kann nur durch Kuppeln des Diazoniumchlorids mit Dimethyl-α-naphthylamin dargestellt werden; granatrote Krystalle mit grünem Schimmer aus Eg., F. 155-156°. Konz. H, SO, färbt die beiden Aminoazokörper rot. — Benzolsulfonyl-p-aminobenzolazo-β-naphthylamin, C22H18O2N4S (II.), aus dem Diazoimid u. β-Naphthylamin in Ggw. von etwas Pyridin, rötlichbraune Prismen, F. 211-2120; H2SO4 färbt tief purpurblau. - Benzolsulfonylp aminobenzolazoäthyl-β-naphthalin, C24H23O2N4S, aus Äthyl-β-naphthylamin u. dem Diazoimid bei 12-stünd. Erwärmen auf 60° in Pyridin neben teerigen Prodd., von denen es durch Lösen in HCl und Fällen mit NH, befreit wird, oder durch Diazoniumsalzkuppelung erhalten, hellrote Blättchen aus A., F. 176°; H.SO4 erzeugt eine

grünlichblaue Färbung. Aus Dimethyl-β-naphthylamin konnte keine Azoverb. gewonnen werden. (Journ. Chem. Soc. London 91, 1512—18. Sept. London. South Kensington S. W. Royal College of Science.)

Carl Bülow, Über Azoverbindungen der Bis·[1,3-Ketocarbonsäureester]-oxalsäure-dihydrazone. (Mit Martin Lobeck.) Wie der Vf. gezeigt hat, geben die Acetessigesterkombinationen von Hydrazonen der Monocarbonsäuren, R"·CO·NH·N: C(R')·CH₂·CO₂R, in essigsaurer Lsg. mit Diazoniumchlorid o-Azoacylhydrazone. Für die entsprechenden Verbb. der Dicarbonsäuren, wie das von Bülow u. Lobeck (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 708; C. 1907. I. 944) dargestellte Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrazon], [CH₈·C(CH₂·CO₂·C₂H₅): N·NH·CO—]₂, ist ein etwas komplizierterer Verlauf zu erwarten, indem das Hydrazon mit 1 oder 2 Mol. Diazoniumverb. in Rk. treten kann. Tatsächlich finden beide Umsetzungen statt; je nach den Versuchsbedingungen entsteht das [Anilinazoacetessigester]-(acetessigester)-oxalsäurehydrazon (I.) oder das Bis-[anilinazoacetessigester]-oxalsäuredihydrazon (II.).

 $I. \begin{array}{c} CH_8 \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N :) C \cdot CH_3 \\ \dot{C}H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 & H_5C_2 \cdot O_2C \cdot \dot{C}H \cdot [N : N \cdot C_6H_6] \\ \\ II. \\ CH_8 \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N :) C \cdot CH_8 \\ (C_6H_5 \cdot N : N] \cdot \dot{C}H \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 & H_5C_3 \cdot O_2C \cdot \dot{C}H \cdot [N : N \cdot C_8H_5] \\ \end{array}$

Letztere Verb. liefert mit Phenylhydrazin oder beim Erhitzen für sich auf 225°, 5-Pyrazolonderivate. — Die Bemerkungen von Curtius, Darapsky und Müller (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 1470; C. 1907. II. 1802) zu seinen früheren Arbeiten veranlassen den Vf. seine früheren Behauptungen aufrecht zu erhalten.

Gibt man zu einer Lsg. von Bisacetessigesteroxalsäuredihydrazon in A., zu der die 21/2 Mol. entsprechende Menge Na-Acetatlsg. hinzugefügt worden ist, eine Diazoniumchloridleg., so scheidet sich neben harzigem Prod. u. einer geringen Menge des unten beschriebenen Biskörpers das [Anilinazoacetessigester] - (acetessigester) - oxulsäurehydrazon (I.) aus; gelbe Nadeln aus A.; F. 155° (unscharf); wl. in Ä. und Lg., ll. in A., Chlf., Bzl., Essigester; l. in Eg. und sd. verd. Na-Acetatlsg.; l. in verd. NaOH und in konz. H.SO, mit gelber Farbe. - Gibt man bei dem oben angegebenen Darstellungsverf. so viel A. hinzu, daß die Reaktionsprodd. sich nicht ausscheiden können oder erwärmt man Anilinazoacetessigester in A., bezw. Eg. mit einer wss., bezw. essigsauren Lsg. von Oxalsäuredihydrazid zum Kochen, so erhält man das Bis-[(anilinazo)-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon (II.); gefärbte Krystalle, die durch Auskochen mit A. oder Waschen mit sd. 50% ig. Essigsäure und sd. A. gereinigt werden; schäumt bei 211-2120 auf, schm. bei 256-2570 unter Zers.; zll. in sd. Chlf., Eg., wl. in A. und Bzl., swl. in A., kaum l. in Lg., l. in konz. H2SO4 mit gelber Farbe. Die gelbe Eg.-Lsg. wird durch Zinkstaub entfärbt, in ibr läßt sich dann nach dem Übersättigen mit Alkalien Anilin nachweisen. - Aus den Mutterlaugen des nach dem zweiten Verf. dargestellten Biskörpers werden neben einer weißen, unschm. Verb., vielleicht dem Cyclooxalhydrazid, das Anilinazomethylund das Anilinazomethylphenylpyrazolon isoliert. — Beim Kochen des Biskörpers mit Phenylhydrazin in Eg. entsteht das 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilinazo]-5-pyrazolon (III.) neben Oxalsäuredihydrazid. - Durch Erhitzen auf 225° unter gewöhnlichem Druck oder auf 220° unter 40 mm geht der Biskörper unter Abspaltung von A. in der 1,1-Oxalylbis-[3-methyl-4-(anilinazo)-5-pyrazolon] (IV.) über; gelbrotes

 Krystallpulver aus Pyridin, F. 256°; unl. in den üblichen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit 10°/0ig. wss. KOH oder mit rohem Pyridin wird das Oxalylpyrazolon in das 3-Methyl-4-[anilinazo]-5-pyrazolon, C₁₀H₁₀ON₄, u. Oxalsäure gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3787—98. 28/9. [25/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

Wilhelm Wislicenus und Ernst Breit, Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Formylglutaconsäureester. (Vgl. Liebigs Ann. 316. 32; C. 1901. I. 1274.) Beim Zusammengeben der äth. Legg. von Formylglutaconester u. Phenylhydrazin entsteht zunächst ein Additionsprodukt (Nädelchen vom F. 70°) das bei Luftabschluß, namentlich unter Ä., lange unverändert haltbar ist. Seine Konstitution ist unbestimmt, es reagiert aber nach der Formel I. (oder deren Enolform) nach der sich die Aminogruppe des Phenylhydrazins an die Kohlenstoffdoppelbindung addiert hat. Es verwandelt sich an der Luft — je nach den Umständen — in zweierlei Weise scheinbar spontan in Pyrazolderivate. In Äthersuspension bei Zimmertemperatur geht es unter Sauerstoffaufnahme allmählich in 1-Phenylpyrazol-3-essigsäure-4-carbonsäurediäthylester (II.) über, während das abfiltrierte Prod.

I.
$$C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

$$C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

$$C_3H_5OOC \cdot CH_3 \cdot COOC_3H_5$$

beim Stehen im Exsiccator oder besser beim Erwärmen im CO₂-Strom Essigester abspaltet und in *I-Phenylpyrazol-4-carbonsäureester* (III.) übergeht. Hierdurch ist auch das Verhalten des Formylessigesterphenylhydrazons (vgl. folgendes Ref.) bei der Dest. im Vakuum erklärt. Zur Sicherung der Resultate wurden dieselben Verss. auch mit p-Bromphenylhydrazin durchgeführt und verliefen analog.

Additionsprod. C16H22O5N2 (1?). Die durch Schütteln des Cu-Salzes (LIEBIGS Ann. 316. 31) mit Ä. und verd. H2SO4 erhaltene äth. Lsg. des Formylglutaconsäureesters wird getrocknet und unter Kühlung mit der molekularen Menge Phenylhydrazin in Ä. versetzt. Weiße Nädelchen. F. 70°. — 1-Phenylpyrazol-3-essigsäure-4-carbonsäurediäthylester, C15H18O4N2 (II.). Das Additionsprod. wird in einer reichlichen Menge Ä. suspendiert und bei Zimmertemperatur und Luftzutritt bis zur Lsg. stehen gelassen. Tafeln aus A. Prismatische Nadeln aus A. + A. F. 89 bis 90°. Diese Verb. ist früher (l. c) irrtümlich als 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäure-5-essigsäurediäthylester aufgefaßt worden. Verseift man den Ester durch mehrstündiges Kochen mit Barytwasser, so erhält man 1-Phenylpyrazol-3-essig-4-carbonsäure, C12H10O4N2. Das Salz C12H8O4N2Ba + 2H2O bildet Nadeln aus h. W. -C12H8O4N2Ag2. Weißer Nd., der am Licht dunkel wird. Die S. selbst erhält man aus dem Ba-Salz mit der berechneten Menge n. Salzsäure bei niederer Temperatur. Sie ist wl. in W., leichter in organischen Lösungsmitteln. Zers. sich ca. bei 221°, bei langem Erhitzen aber schon bei 140° unter Abgabe von CO. Nimmt man das Erhitzen im Vakuum vor (140°), so entstehen nebeneinander 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4-carbonsäure, C11H10O2N2 (IV.), und1-Phenyl-3-methylpyrazol, C10H10N2 (V.), welch

III.
$$\overset{\text{N}\cdot\text{NC}_6H_6\cdot\text{CH}}{\overset{\text{"}}{\text{CH}}} \overset{\text{"}}{\text{COOC}_3H_5}$$
 IV. $\overset{\text{N}\cdot\text{NC}_6H_6\cdot\text{CH}}{\text{CH}_9\cdot\overset{\text{"}}{\text{C}}} \overset{\text{"}}{\text{COOH}}$ V. $\overset{\text{N}\cdot\text{NC}_6H_8\cdot\text{CH}}{\text{CH}_9\cdot\overset{\text{"}}{\text{C}}} \overset{\text{"}}{\text{CH}_9\cdot\overset{\text{"}}{\text{C}}} \overset{\text{"}}{\text{CH}_9\cdot\overset{\text{"}}$

letzteres überdestilliert. Erstere Verb. bildet farblose Nadeln aus verd. A. F. 190 bis 191,5°. Geht bei 240° völlig in das schon bekannte 1-Phenyl-3-methylpyrazol (Nadeln aus verd. A., F. 35—36°) über. — 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäureester, C₁₂H₁₂O₂N₂ (III.). Aus dem Additionsprod. C₁₆H₂₂O₅N₃ beim Auf bewahren im Vakuum oder besser im CO₂-Strom auf dem Wasserbad. Prismen aus A. oder A. + Ä. F. 96—97°.

Beim Mischen äquimolekularer äth. Lsgg. von Formylglutaconsäureester und p-Bromphenylbydrazin fällt kein Additionsprod. aus, aber die Lsg. liefert beim Stehen 1-p-Bromphenylpyrazol-3-essigsäure-4-carbonsäurediäthylester, C_{1e}H₁₇O₄N₂Br (Konstitution analog II.). Krystalle aus A. F. 128—129°. Kühlt man dagegen die äth. Lsg. stark ab und dunstet im Vakuum teilweise ab, so scheidet sich das Additionsprod. ab. Dasselbe liefert im CO₂-Strom bei 140° 1-p-Bromphenylpyrazol-4-carbonsäureester, C₁₂H₁₁O₂N₂Br (Konstitution analog III.). Nadeln aus A. oder A. + Ä. F. 133—134°. (Liebigs Ann. 356. 32—44. 21/9. [23/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

W. Wislicenus u. H. W. Bywaters, Zur Kenntnis der Hydrazone des Formylessigesters. Aus dem Phenylhydrazon des Formylessigesters (Liebigs Ann. 316. 34; C. 1901. I. 1274) kann man dieselben Pyrazolderivate gewinnen, wie aus dem Formylglutaconsäureester (vgl. vorstehendes Ref.). Auch hier verläuft die Rk. in zweierlei Weise. In alkoh. Lsg. mit HCl behandelt, liefert das Phenylhydrazon 1-Phenylpyrazol-3-essigsäure-4-carbonsäurediäthylester (II. vor. Ref.) indem aus 2 Mol. Ausgangsmaterial H, und 1 Mol. Phenylhydrazin abgespaltet werden. Bei der Dest. des Phenylhydrazons werden dagegen aus 2 Mol. des Ausgangsmaterials 1 Mol. Essigester u. 1 Mol. Phenylhydrazin abgespaltet, und es entsteht 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäureäthylester (III. vor. Ref.). Analog verlaufen die entsprechenden

Verss. mit p-Bromphenylhydrazin.

1-Phenylpyrazol-3 essigsäure-4-carbonsäurediäthylester, C₁₈H₁₈O₄N₂. Die L2g. von 6 g Formylessigesterphenylhydrazon in 30 g absol. A. wird kalt mit HCl gesättigt, mit Ä. versetzt und unter Kühlung mit W. geschüttelt. Nädelchen aus A. F. 89 bis 90°. — Formylessigester-p-bromphenylhydrazon, C₁₁H₁₃O₂N₂Br = BrC₆H₄NHN: CH.CH, COOC, H5. 30 g p-Bromphenylhydrazin in 11 ccm konz. HCl u. 1 l W. werden allmählich unter guter Kühlung mit der wss. Lsg. von 40 g rohen Natriumformylessigesters versetzt. Gelbliche Prismen aus wenig A. F. 80-81°. Ziemlich beständig; l. in H,SO, mit dunkelvioletter Farbe. - 1-p-Bromphenylpyrazol-3-essigsäure-4 carbonsäurediäthylester, C18H17O4N2Br. 4 g Formylessigester-p-bromphenylhydrazon in A. wurden mit HCl gesättigt. Farblose Nadeln aus wenig A. F. 126 bis 127°. Im Vakuum unter teilweiser Zers. destillierbar. — 1-p-Bromphenylpyrazol-3-essig-4-carbonsäure, C19H9O4N9Br. Aus dem Ester beim Kochen mit alkoh. NaOH. Farblose Nädelchen aus W. + A. F. 229-230°. - Ag-Salz. Weißer Nd. F. 270° unter Zers. — 1-p-Bromphenylpyrazol-4-carbonsäureester, C13H11O2N, Br. Aus 10 g Formylessigester-p-bromphenylhydrazon durch Vakuumdestillation. Farblose Nadeln aus A. F. 131-132°. — Semicarbazon des Formylessigesters, C. H., O. N. = NH2CO. NHN: C.CH, COOC, He. Aus Semicarbazidehlorhydrat u. Natriumformylessigester in W. unter Kühlung. Fast farblose Prismen aus A. F. 147-1480; ll. in A., Eg., wl. in Bzl., unl. in A. Scheint beim Erhitzen kein Pyrazol zu liefern. (LIEBIGS Ann. 356. 45-50. 21/9. [23/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

St. Opolski, Über Salze und Ester aus Benzolsulfonitrouniliden. Ähnliche Erscheinungen wie die Nitrophenolderivate zeigen bei der B. von Salzen u. Äthern auch diejenigen Nitroaniline, die durch Einführung eines Säurerestes befähigt werden, mit Alkalien Salze zu bilden, z. B. Benzolsulfonitroanilide. p- u. m-Nitroverb. sind praktisch farblos, die o-Verb. ist deutlich gelb; letztere liefert jedoch einen farblosen Methyläther, C₆H₅SO₂ · N(CH₈) · C₆H₄NO₂. Somit ist der Typus der echten Nitroaniline farblos; die farblosen p- und m-Derivate sind also echte Nitroanilinderivate von der Formel NO₂ · C₆H₄ · NH · SO₂ · C₆H₅, während die gelbe o-Verb. zum Teil isomerisiert ist. Dem entspricht, daß die Farbe der Lagg. von der Natur des Lösungsmittels und von der Temperatur abhängt; die Lagg. stellen somit Gleichgewichte

der ursprünglichen leuko-Formen u. der chemisch veränderten chromo-Formen dar, wobei eventuell, wie z. B. in den gelben Alkohollsgg., lockere Additionsprodd. (I.) vorliegen können. - Die Alkalisalze aller drei Isomeren sind stark farbig, es sind also isomerisierte chromo-Salze. In der p- u. m-Reihe sind sie rein gelb, die o-Verb. liefert daneben auch orangefarbene Salze, "Mischsalze" der gelben und roten Form. Diese verschiedenfarbigen Formen sind nur bei Na- und Tl-Salzen zu beobachten. Die orangefarbenen Salze sind die stabilen Formen, die roten sind nur bei hoher Temperatur existenzfähig, niedrige Temperatur begünstigt die gelben Formen. Letztere entstehen bisweilen auch bei Zimmertemperatur und sind dann, solange sie noch feucht sind, recht unbeständig und gehen beim Reiben oder gar spontan in orangefarbene Mischkrystalle über; trocken lassen sie sich ohne Änderung längere Zeit aufbewahren; ihre Umwandlung wird wahrscheinlich durch katalytische Wrkg. des W. oder A. bedingt. - Der Isomerisierungsvorgang bei der Salzbildung läßt sich sehr gut beim Sättigen der äth. oder Benzollsgg., besonders von Benzolsulfom-nitroanilid, mit NH3 beobachten. - Farbige O-Ester, die den farbigen aci-Nitrophenolestern entsprechen würden, waren bei der Alkylierung der p- und m-Verb. nicht, bei der o-Nitroanilidoverb. nur in Andeutungen zu bemerken. Die farbigen chromo-Salze sind also aci-Nitrosalze, vielleicht von der Formel II. oder III.

Experimentelles: Vergl. auch den theoret. Teil. — Zur Darst. von Benzolsulfo-o-, m- u. p-nitroanilid erwärmt man äquimolekulare Mengen von Benzolsulfochlorid und Nitroanilin in Pyridinleg. einige Stunden zum Sieden; bei der m- und p-Verb. kann man auch 1 Mol Benzolsulfochlorid mit 2 Molen Nitroanilin einige Minuteu direkt ohne Lösungsmittel zum Schmelzen erwärmen.

Benzolsulfo-o-nitroanilid, C19H10O4N2S = (1)C6H5SO2NH · C6H4 · NO4(2); mkr., fast farblose Krystalle, F. 102-103,5°, l. in A. u. Bzl. mit gelber Farbe. - NH. C12H2O4N2S; gelb, verliert NH2 bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 1000 rasch. — Na·C₁₂H₉O₄N₂S; orangefarbenes Salz; aus der äth. Lsg. des o-Nitroanilids u. Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur; entsteht bei raschem Krystallisieren. F. 230° zu einer roten Fl.; sll. in W., ll. in A. u. Chlf., färbt sich beim Erwärmen dunkler; gelbes Salz; aus dem frisch erhaltenen orangen Na-Salz bei -70°; aus der abgekühlten Ätherlsg. des Benzolsulfo-o-nitroanilids u. Natriumäthylat; entsteht bei langsamem Krystallisieren; seideglänzende, gelbe Nadeln; l. in W. mit oranger Farbe; rotes Salz; entsteht beim Erstarren des geschmolzenen gelben Salzes, geht in oranges Salz über. - Tl-Salz; orangefarbenes Salz; entsteht beim Erwärmen des o-Nitroanilids mit Tl, CO3 in verd. alkoh. Lsg. beim Erwärmen; Krystalle, färbt sich beim Erwärmen tiefer, schm. bei 150° zu einer roten Fl., wird beim Erkalten wieder orange; gelbes Salz; entsteht wie das orangefarbene Salz beim Abkühlen der Lsg. oder aus einer auf 0° abgekühlten äth. Lsg. des Nitroanilids und wss. TIOH oder aus dem frisch bereiteten orangen Salz bei - 70°; sehr unbeständig, färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur orange. - Li- u. K-Salz sind gelbe Krystalle, l. in W. u. A. - Rb-Salz, gelb, wl. in W. - Hg-Salz, gelblicher Nd. - Ag·C11H9O4N2S; hellgelbe Krystalle, färben sich am Licht grünlich. - NaAg(C12H2O4N2S)2; gelber Nd; wird durch Chlf. in Na- und Ag-Salz getrennt. - Benzolsulfomethyl-o-nitroanilid, C18H12O4N2S = C8H5SO2 N(CH3) C8H4NO2; aus dem Ag-Salz u. CH, J; aus dem Na-Salz u. Dimethylsulfat. Farblose Krystalle, F. 116 bis 117°, wl. in A., ll. in Bzl. u. A., sll. in Chlf. u. Aceton; wird erst durch starkes Erwärmen mit rauch. HCl gespalten in Methylnitroanilin, Benzolsulfochlorid und Benzolsulfosäure.

Benzolsulfo-m-nitroanilid, C₁₂H₁₀O₄N₂S = (1)C₆H₅SO₂NH·C₆H₄·NO₂(3); fast farblose Krystalle (aus Bzl.), F. 136—137°, l. in Bzl. farblos, bei höherer Temperatur mit gelblicher Farbe, l. in A. mit gelber Farbe. — NH₄·C₁₂H₀O₄N₂S; gelbes Salz; aus der äth. Lsg. des Nitroanilids u. NH₃-Gas; verliert leicht NH₃; orangerotes Salz, (NH₄·C₁₂H₀O₄N₂S)₂·C₆H₆; aus reiner Benzollsg. des Nitroanilids u. NH₃; verliert an der Luft NH₃ u. Bzl. — Na- u. K-Salz; gelb. — Ag·C₁₂H₉O₄N₂S; blaßgelbe Krystalle; gibt mit CH₈J Benzolsulfomethyl-m-nitroanilid, C₁₈H₁₂O₄N₂S; farblos, F. 82—83°; Löslichkeit ähnlich der der o-Verb.

Benzolsulfo-p-nitroanilid, $C_{12}H_{10}O_4N_2S = (1)C_6H_5SO_2NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(4)$; farblose Krystalle, F. 139—140°; l. in Bzl. farblos, bei höherer Temperatur mit gelblicher Farbe, l. in A. mit gelber Farbe. — Na- u. K-Salz; gelb. — NH₄·Salz; gelbes Salz aus Ätherlsgg.; orangefarbenes Salz aus Benzollsgg., enthält Krystallbenzol. — Ag·Salz, blaßgelb; gibt mit CH_3J farbloses Benzolsulfomethyl-p-nitroanilid, $C_{13}H_{12}O_4N_3S$, F. 120—121° u. Benzolsulfo-p-nitroanilid. — Benzolsulfotrinitroanilid, $C_{13}H_{12}O_4N_3S$, F. 120—121° u. Benzolsulfo-p-nitroanilid. — Benzolsulfotrinitroanilid, $C_{13}H_8O_8N_4S = C_6H_6SO_2NH \cdot C_6H_9(NO_2)_3$; ans o- u. p-Benzolsulfonitroanilid u. HNO₃ (D. 1.51); fast farblose Nadeln. F. 210—211°, sll. in Aceton, l. in Bzl., wl. in A. und Ä., die Acetonlsg. ist gelb, die Benzollsg. kaum grünstichig; gibt gelbe Salze. — Spektrometrische Prüfung der Benzol- und Alkohollsgg. der drei Benzolsulfonitroanilide siehe Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3528—36. 28/9. [1/8.] Leipzig. Univ.-Lab. von A. Hantzsch.)

Jul. Obermiller, Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol. [I. Mitteilung: Über die Sulfosäuren des Phenols.] (Vgl. Kekulé, Ber. Disch. Chem. Ges. 2. 330; Post, Ber. Disch. Chem. Ges. 8. 1547; LIEBIGS Ann. 205. 64.) Die Trennung von Phenol-o- u. p-sulfosäure läßt sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Mono-Ba-Salze (SO3H-Salze) bewerkstelligen. Aus der konz. wss. Lsg. krystallisiert zuerst nur das Salz der o-Säure aus. Ferner gelingt die Trennung der beiden SS. auch über die Magnesiumsalze; das Mono-Mg-Salz der o-Säure ist kaum zur Krystallisation zu bringen, wohl aber das schwerer l. Di-Mg-Salz (OH-Salz); bei der p-Säure liegen die Löslichkeitsverhältnisse umgekehrt. Man verwandelt das rohe Sulfuriergemenge in Mono-Mg-Salz, wobei nach genügendem Eindampfen beim Erkalten nur der Hauptteil der p-Säure auskrystallisiert, u. setzt der verd. b. Mutterlauge Magnesia zu; nach dem Konzentrieren krystallisiert beim Erkalten das OH-Mg-Salz der o-Säure aus, während die p-Säure in Lsg. bleibt. Aus der Mutterlauge lassen sich mit BaOH die o- u. p-Säure, sowie die 2,4-Disulfosäure als wl. OH-Ba-Salze abscheiden; in Lsg. bleibt ein sll. OH-Ba-Salz, wahrscheinlich das der Phenol-m-sulfosäure. - Vf. untersuchte nach seiner Trennungsmethode das Aseptol (MERCK); es ergab sich, daß es nicht Phenol-o-sulfosäure, sondern eine Lsg. der p-Säure mit ca. 6% o-Säure ist.

Reaktionsverlauf der Sulfonierung des Phenols. Die o-ständige Sulfogruppe ist labiler als die p-ständige; die SO₃H-Gruppe der o-Säure spaltet sich bei 24 stünd. Erhitzen im Rohr auf 90—100° in 20%,ig. HCl zu 59,2% ab, die der p-Säure zu 4,9%. In 22½,2% ab; die p-Säure bei 43-stünd. Erhitzen auf 78° ihre SO₃H-Gruppe zu 17,1% ab; die p-Säure erleidet hierbei nur spurenweise Zers. Bei höherer Temperatur wird der Unterschied in der Leichtigkeit der Abspaltung bei beiden SS. immer kleiner. Die Postsche Erkläruug der Umwandlung der o-Säure in die p-Säure bei der Sulfonierung in der Wärme auf Grund der Wiederabspaltung der labileren o-Sulfogruppe ist also am wahrscheinlichsten. In was. Leg. findet, entgegen Kekules Angaben, diese Umlagerung nicht statt. — Die o-Substitution wird bei der Sulfonierung sowohl durch niedrige Temperatur, wie durch Verwendung einer möglichst schwachen Schwefelsäure begünstigt. Die Angabe von Kekule, daß in der bei niederer Temperatur ausgeführten u. deshalb

o-reicheren Sulfonierung bei längerem Stehen bei derselben Temperatur nachträglich noch ein Übergang der o-Säure in die p-Säure stattfinde, ist irrtümlich. Anscheinend handelt es sich hier um nur von Temperatur u. Konzentration abhängige Gleichgewichte. Bevorzugte o-Substitution geht immer Hand in Hand mit der geringsten Gesamtausbeute an Sulfosäuren in derselben Zeit, bezw. der kleinsten Reaktionsgeschwindigkeit. — Bei der Sulfonierung des Phenols mit größerem H₁SO₄-Überschuß u. bei höherer Temperatur entsteht neben 2,4-Disulfosäure anscheinend noch eine weitere isomere Disulfosäure, die ein wl. OH-Mg-Salz gibt.

Eisenchloridrkk. Eisenchlorid scheint zur raschen Unterscheidung der Monound Polysulfosäuren des Phenols geeignet. Die Eisenchloridrk. der 3 Monosulfosäuren
ist violett, und zwar bei der o-Säure ca. 8-mal intensiver und etwas blaustichiger
als hei der p-Säure. Die 2,4-Disulfosäure gibt ein etwas blaustichiges Rot. Die
isomere Disulfosäure (s. o.) liefert ebenfalls eine rote Farbenrk. — Eine o-ständige
SO₃H-Gruppe begünstigt die Intensität der Farbenrk. anscheinend in höherem
Maße als eine p-Sulfogruppe. Zusatz von S., auch von Essigsäure, bewirkt Ent-

färbung.

Allgemeine Eigenschaften dieser Phenolsulfosäuren und ihrer Salze. Die Sulfosäuren des Phenols (o-, p- u. 2,4-Disulfosäure) sind starke, in W. ll. SS. und bilden 2 Reihen von Salzen. Durch Carbonate werden nur die Sulfogruppen glatt abgesättigt, wobei die blaue Kongork. verschwindet. Die OH-Gruppe wird durch Carbonate nur langsam u. unvollkommen abgesättigt, am raschesten bei der 2,4-Disulfosäure. Die SO_sH-Salze reagieren schwach sauer, die OH-Salze zeigen starke Neigung zur Hydrolyse u. bläuen rotes Lackmuspapier. Die OH-Salze der schwächeren Basen (Zn, Al) sind anscheinend unter normalen Bedingungen in wss. Lsg. nicht existenzfähig; relativ beständig sind dagegen die OH-Salze des Ca. — Die OH-Mg-Salze nehmen eine Mittelstellung ein; ihre Beständigkeit nimmt in der Reihenfolge p,o-Disulfosäure zu, die Neigung zur Hydrolyse entsprechend m,p,o-Disulfosäure ab. — Bei den Pb-Salzen wächst mit zunehmender Acidität der SS. die Neigung, spontan in basischere Salze überzugehen, unter gleichzeitiger Bildung saurerer Salze. — Bezüglich der ausführlichen Vorschriften zur Darst. u. Trennung

Löslichkeitszahlen der phenolsulfosauren Salze:

ALMERICA STATE	K		Na		Ba		Sr	
	SO ₈ H	ОН	SO ₈ H	OH	SO ₃ H	HO	SO ₈ H	OH
ortho	1,140	ο ο	1,115 1,065	8	1,060 1,140	1,004 1,020	1,320 1,180	1,010 1,110
2,4-Disulfosäure	1,090	co	1,240	00	1,035	Ü	1,295	1,065

	C	la.	Mg		Pb		Al	Zn
	SO ₃ H	ОН	SO ₈ H	ОН	SO ₃ H	OH	SO ₈ H	SO ₈ H
ortho	8	1,065 1,090	∞ 1,090	1,060 Hydro	∞ 1,180	* *	80	∞ 1,150
2,4-Disulfosäure	8	1,170	00	lyse o	00	ō	8	00

 $_{\infty}$ = Löslichkeitszahl > 1,320. Letztere entspricht ca. einer 50%/cig. Lsg. 0 = Löslichkeitszahl < 1,004, entsprechend einer Löslichkeit unter 1%. *= Löslichkeit in h. W. kaum verschieden von der in k. W.

der durch direkte Sulfonierung mit H,SO, entstehenden Sulfosäuren des Phenols

sei auf das Original verwiesen.

Die dargestellten Salze der Phenolsulfosäuren krystallisieren sämtlich rhombisch. Zur Prüfung auf Reinheit bestimmte Vf. die D. der k. gesättigten, wss. Lsgg. der Salze und nennt diese Konstante "Löslichkeitszahl". Die in W. ll. Salze sind im allgemeinen auch ll. in A.

SO₈H-K-Salze, C₆H₄(OH)·SO₈K. o: große, flache, krystallwasserfreie Nadeln. — p: sechseckige, nadelige Tafeln, F. 325—330° unter Zers. — 2,4-Disulfosäure: derbe Prismen. — SO₈H-Na-Salze. o: lockere Schüppchen und Nadeln, F. weit über 300° unter Zers. — p: glänzende, nicht schmelzbare Nadeln. — 2,4-Disulfosäure: derbe Nadeln. — SO₈H-Ba-Salze. o: derbe, blätterige Nädelchen mit einem Mol. H₂O, l. in ca. 4 Tln. sd. W. — p: feine, weiße Nadeln. — 2,4-Disulfosäure: derbe, große Prismen mit 4 Mol. H₂O, von denen 3 bei 100—110° entweichen, während das 4. bei 160—170° weggeht. Löslich in 2 Tln. h. und 15 Tln. k. W. — OH-Ba-Salze. o: feine Schüppchen. — p: sandiges Pulver. — 2,4-Disulfosäure: feine Schüppchen. — SO₈H-Sr-Salze. o: caseinähnliche, feinkrystallinische M. — p: blätterige Nadeln. — 2,4-Disulfosäure: leicht verwitternde Platten oder Säulen. — OH-Sr-Salze. o: krümliches Pulver. — p: schuppige Blätter. — 2,4-Disulfosäure: kurze, derbe Prismen. — OH-Ca-Salze. o: lockeres Krystallpulver. — p: sandiges Pulver. — 2,4-Disulfosäure: sechseckige Täfelchen.

SO₃H-Mg-Salze. p: lange, flache Säulen und Platten mit 8 Mol. W., von denen 6 bei 110—120°, die letzten 2 langsam bei 140—150°, rasch bei 160—170° entweichen. — OH-Mg-Salze. o: derbe Körnchen. — SO₃H-Pb-Salze. p: lange, seideglänzende Nadeln. — OH-Pb-Salze. o: blätterige Nädelchen u. Schüppchen mit ¹/₃ Mol. H₃O, das bei 120—130° entweicht. — 2,4-Disulfosäure, [C₆H₃O(SO₃)2Pb]₃Pb, dünne Blättchen mit 7 Mol. H₂O, die erst bei 160—170° erweichen. — Basische OH-Pb-Salze (aus den OH-Pb-Salzen durch mehrmaliges Auskochen mit W.). o: [C₆H₄O·SO₃PbOH]₂Pb, feines Mehl. — 2,4-Disulfosäure: C₆H₅·O·PbOH(SO₂PbOH)₂, feines Pulver mit 3 Mol. H₂O, die bei 130—140° weggehen. — SO₃H-Zn-Salze. p: lange Prismen mit 7 Mol. H₂O. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3623—47. 28/9. [4/7.] München. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.)

Paul Cahn-Speyer, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zweiund mehrbasischer Säuren. XVI. Abhandlung. Über Abkömmlinge der Aminoterephthalsäure. A. Aminoterephthalsäure. Gewonnen aus Nitroterephthalsäure nach BITTNER
(Monatshefte f. Chemie 21. 639; C. 1900. II. 1016), swl. in W. u. A., fast unl. in Ä.,
Bzl., Eg., PAe., Aceton, Chlf. Die S. selbst wie auch ihre Ester zeigen überall,
wo sich nur eine Spur gel. hat, intensive violette Fluorescenz. — a. Veresterung
mit Methyalkohol und HCl. Durch Lösen von 5 g S. in 100 ccm absolutem
Methylalkohol u. Einleiten von trockenem HCl-Gas wurden 0,45 g neutraler Aminoterephthalsäuredimethylester, F. 133—134°, erhalten, weiße Nadeln aus Bzl., ll. in k.
Aceton und Chlf., h. A. und Methylalkohol, Bzl., Ä. — 5 g S. mit 100 ccm Metbylalkohol und 10 ccm mit HCl-Gas gesättigten Metbylalkohols ergaben 0,5 g einer
Estersäure, F. 213°, ll. in k. Aceton, Methylalkohol, Ä.; durch Diazotieren und
Umkochen wurde die von BITTNER dargestellte o-Oxyterephthalmethylestersäure er-

CH CCOOCH,

halten. Die Estersäure vom F. 213° war 2-Aminoterephthal-4-methylestersäure von nebenstehender Struktur. — b. Veresterung mit Methylalkohol u. H₂SO₄. Aus 100 ccm Methylalkohol mit 100 ccm H₂SO₄ u. 10 g S. wurden 0,2 g 2-Aminoterephthal-4-estersäure und 7 g Neutralester, F. 133 bis 134°, gewonnen. — c. Veresterung mit Methyl-

alkohol allein. 5 g S. mit 50 ccm Methylalkohol ergaben 1 g der bereits unter

a. erhaltenen Estersäure F. 213°. - d. Behandlung des neutralen Silbersalzes mit Methyljodid. Es wurde zunächst das Ammoniumsalz aus 10 g S. und NH₈-Lsg. und aus diesem das Silbersalz mit AgNO₈ dargestellt. Durch Erhitzen von 11 g Silbersalz mit 20 g Methyljodid wurden 4 g Neutralester, F. 133 bis 134°, und 1 g Estersäure, F. 213°, erhalten. Der Vers. in der Kälte ergab aus 17 g Silbersalz und 30 g Methyljodid nur 0,3 g Estersäure, F. 213°. Bei Wasserausschluß und bei Anwendung von Bzl. anstatt Methylalkohol konnte keine Estersäure mit Sicherheit nachgewiesen werden. - e. Behandlung des sauren Kaliumsalzes mit Methyljodid. Durch Kochen von 5 g S. mit Methylalkohol, Kali und 8 g Methyljodid und wiederholtes Fällen mit W. wurde Methylaminoterephthalsäure erhalten, schm. bei 2650 unter Zers. Sie ließ sich durch Diazotieren und Verkochen nicht in die Oxyterephthalsäure F. 206-208° überführen. Nach WEGSCHEIDER ist das gewonnene Prod. ein Gemisch von Methylaminoterephthalsäure mit Aminoterephthalsäure u. Dimethylaminoterephthalsäure. - f. Halbverseifung des Neutralesters. 1. Mit Kali. 5 g Neutralester in h. methylalkoh. Leg. ergaben durch Kochen mit wss. Kalileg. 21/4 g, durch Kochen mit methylalkoh. Lauge 2 g Estersäure F. 213°, die mit der 2-Aminoterephthal-4methylestersäure identisch war. - 2. Mit HCl. Durch Einleiten von HCl-Gas in die sd. methylalkoh. Lsg. von 5 g Neutralester wurde 1/9 g 2-Aminoterephthal-4methylestersäure erhalten.

B. Acetaminoterephthalsäure, erhalten aus staubtrockner Aminoterephthalsäure und Essigsäureanhydrid, schwerer l. in den fur Aminoterephthalsäure angegebenen Lösungsmitteln, W. ausgenommen. Behandlung mit NH₈ und Fällung mit AgNO₈ ergab das Silbersalz, Versetzen mit methylalkoh. Kalilauge das saure Kaliumsalz der S. Durch Acetylieren der entsprechenden Aminoterephthalsäureester erhält man Ester der Acetaminoterephthalsäure. Neutraler Methylester dieser S. F. 167°; 2-Acetaminoterephthal-4-methylestersäure, F. 163°. Das Präparat scheint jedoch eine polymorphe Form dieser Verb. gewesen zu sein, da andere Unterss. einen höheren F. ergaben. Durch Acetylieren der Methylaminoterephthalsäure wurde Methylacetylaminoterephthalsäure, F. 255°, erhalten.

C. Einw. von Methyljodid auf hemipinsaures Silber. Das aus 5 g Hemipinsäure bereitete Silbersalz ergab mit Methyljodid 0,1 g Hemipin α-methylestersäure, F. 121°, und 5,2 g Neutralester. (Monatshefte f. Chemie 28. 803—17. 14/8. [25/4.*] Wien. I. chem. Univ.-Lab.)

Rudolf Wegscheider, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XVII. Abhandlung. Über Aminoterephthalestersäuren. Der Vf. hat sowohl die von Paul Cahn-Speyer (vgl. vorsteh. Ref.) erhaltene 2-Aminoterephthal-4-methylestersäure, als auch die andere mögliche Verb. durch Reduktion der beiden Nitroterephthalmethylestersäuren (Monatshefte f. Chemie 23. 405; C. 1902. II. 205) dargestellt.

I. Reduktion der Nitroterephthal-b-methylestersäure (mit Sn und HCl). Die gewonnene Estersäure, F. 216-217°, war mit der von Cahn-Speyer identisch. — II. Reduktion der Nitroterephthal-a-methylestersäure (mit Sn und HCl). Die hierbei erhaltene Estersäure, F. 216-217°, ist von der Cahn-Speyerschen verschieden, da ein Gemisch ungefähr gleicher Teile dieser beiden SS. bei 192-199° schm. Auch hat nach N. L. Müller die zweite Estersäure eine fast 3mal so große Affinitätskonstaute als die von J. H. Süss (Monatshefte f. Chemie 26. 1334; C. 1906. I. 668) gemessene Estersäure. Dieser zweiten Estersäure (durch Reduktion von Nitroterephthal-a-methylestersäure entstanden) kommt die Konstitution der 2-Aminoterephthal-I methylestersäure zu. Nach der vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4330; C. 1903. I. 318) benutzten Benennungsweise ist sie als

Aminoterephthal-b-methylestersäure, die bei der Veresterung der durch Reduktion von Nitroterephthal-b-methylestersäure entstandenen Aminoterephthalsäure erhaltene Verb. als Aminoterephthal-a-methylestersäure zu bezeichnen. (Monatshefte f. Chemie 28. 819—24. 14/8. [25/4.*] Wien. I. chem. Univ.-Lab.)

BLOCH.

Henry L. Wheeler, Notiz über die Synthese von Jodgorgosäure. Wheeler u. Jamieson (Amer. Chem. Journ. 33. 365; C. 1905. I. 1368) haben die Synthese von Jodgorgosäure beschrieben und haben gezeigt, daß diese S. mit dem Dijodtyrosin identisch ist. Da das als Ausgangsmaterial verwendete Tyrosin aus Seide Horn und Casein durch anhaltendes Kochen mit verd. H₂SO₄ (1:5) dargestellt worden war, glaubten Vff., daß es die 1-Modifikation sei. Henze (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 64; C. 1907. I. 1140) hat nachgewiesen, daß zwar das aus inaktivem Tyrosin dargestellte Dijodtyrosin, dagegen nicht das 1-Dijodtyrosin mit der natürlichen Jodgorgosäure identisch ist. Vf. weist nun darauf hin, daß die Eigenschaften des von ihm und Jamieson synthetisierten Dijodtyrosins tatsächlich mit denen der inaktiven Verb. und nicht mit den Eigenschaften des von Henze dargestellten 1 Dijodtyrosins übereinstimmen. Das Tyrosin war offenbar bei der Darst. inaktiv geworden. Die beste Rk. zur Identifizierung von Jodgorgosäure besteht in der leichten Überführbarkeit in Tyrosin beim Erwärmen mit konz. HJ. (Amer. Chem. Journ. 38. 356—58. Sept. [April.] New-Haven, Conn. Sheffield. Lab. of Yale Univ.)

J. v. Braun, Ketonsynthesen mit Hilfe von Dibrompentan. I. Wie PERKIN u. FREER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 275) für das 1,5-Dibromhexan und Kipping u. Perkin (Journ. Chem. Soc. London 57. 320) für das Phenylpentamethylenbromid gezeigt haben, geben diese Verbb. mit Acetessigester cyclische Acetylcarbonsäureester, die beim Verseisen in die entsprechenden SS. oder in Ketone übergehen. Ein analoges Verhalten war beim 1,5-Dibrompentan zu erwarten. Es zeigte sich, daß die Rk. zwischen dem Dibrompentan und Na-Acetessigester in sd. A., abweichend von der der obigen Bromide, stets einen doppelten Verlauf nahm:

 $(CH_9)_5Br_9 + 2Na \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_9 \cdot C_2H_5 = \\ C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_5) \cdot [CH_9]_5 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_9 \cdot C_2H_5 (I.) + 2NaBrund:$

 $\begin{array}{c} (CH_2)_5 Br_2 + 2 \, \mathrm{Na} \cdot \mathrm{CH}(\mathrm{CO} \cdot \mathrm{CH}_3) \cdot \mathrm{CO}_2 \cdot \mathrm{C}_2 H_5 = \\ [CH_2]_5 > C(\mathrm{CO} \cdot \mathrm{CH}_3) \cdot \mathrm{CO}_2 \cdot \mathrm{C}_2 H_5 \, (\mathrm{II}.) + \mathrm{CH}_2(\mathrm{CO} \cdot \mathrm{CH}_3) \cdot \mathrm{CO}_2 \cdot \mathrm{C}_2 H_5 + 2 \, \mathrm{NaBr}. \end{array}$

Es entstehen meist auf 1 Mol. der offenen Verb. 2 Mol. der cyclischen. Die Trennung der beiden Prodd. erfolgt nach dem Abdestillieren des A. durch Dest. mit Wasserdampf. — Der mit Wasserdampf leicht flüchtige Acetylhexamethylencarbonsäureäthylester (II.) ist eine aromatisch riechende Fl.; Kp₁₁. 120—124°; Kp. 241—245° unter geringer Zers. — Semicarbazon, C₁₁H₁₈O₂: N₂H·CO·NH₂. Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 144°. — p. Nitrophenylhydrazon, C₁₁H₁₈O₂: N₂H·C₆H₄·NO₂. Braungelbe Krystalle aus A., F. 145°; wl. in Ä.

Der neben dem cyclischen Ester entstehende Heptadiacetyldicarbonsäureester (I.) ist mit Wasserdampf außerordentlich schwer flüchtig und wird hierbei in geringer Menge als ein schweres Öl erhalten, das sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren, aber zum 2,9-Undekandion, CH₃·CO·[CH₂]_n·CO·CH₈, abbauen läßt. Zur Darst. dieses Ketons kocht man zweckmäßig die bei der Dest. mit Wasserdampf restierende Leg. mit Alkalien. — Das Diketon krystallisiert aus Lg. in Blättern vom F. 65°; ll. außer in Lg. — Semicarbazon, C₁₃H₂₆O₂N₆. F. 184°; wl. in A. — p-Nitrophenylhydrazon, C₂₃H₃₀O₄N₆. Rote Krystalle aus Essigester durch Lg., erweicht bei 85°, ist bei 88° vollständig geschmolzen. — Das ölige Oxim dieses Diketons liefert in alkal. Lsg. mit Benzoylchlorid ein Reaktionsprod, von butterartiger

Konsistenz, das ein Gemenge von 2 stercoisomeren Benzoyldioximen darzustellen scheint. Wird es mit alkoholfreiem Ä. behandelt, so bleibt die Verb. [CH₂]₂[C(CH₂): NO·CO·C₆H₅]₂ ungelöst; Krystalle aus A., F. 90°. — Bei der Verseifung des obigen Diesters entsteht neben dem Diketon wahrscheinlich Azelainsäure. — Verseift man den obigen Cyclohoxanacetylcarbonsäureester mit konz., wss.-alkoh. Alkalien, so entsteht neben der Hexahydrobenzoesäure das kürzlich von DARZENS (S. 332) beschriebene Hexahydroacetophenon, [CH₂]₅>CH·CO·CH₃; D²². 0,893; verbindet sich nicht mit Bisulfit; liefert ein öliges Phenylhydrazon. — p-Nitrophenylhydrazon, C₁₆H₁₉O₂N₃. Rotviolette Krystalle aus A., F. 154°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3943—48. 28/9. [12/8.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

Heinrich Haensel, Ätherische Öle. Terpenfreies Angelicawurzelöl, D15. 0,9508, $\alpha_{\rm D} = -3.16^{\circ}$, EZ. 87,3, nach der Acetylierung 168,1, hat nach dem Verseifen Kp740. 200-2630 u. enthält weder Ketone und Aldehyde, noch solche alkoh. Verbb., die in benzolischer Lsg. beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid reagieren. Die aus Angelicawurzelöl isolierten KW-stoffe scheinen außer Phellandren keine anderen Terpene zu enthalten. - Birkenrindenöl, durch Dest. der Rinde der Birke (Betula alba) mit gespannton Wasserdämpfen gewonnen (Ausbeute 0,052%), ist braun, riecht dem Birkenknospenöl ähnlich und wird beim Abkühlen durch Krystallausscheidung trübe; D22. 0,8953, SZ. 13,3, EZ. 11,5, nach der Acetylierung 56,9. Es enthält Palmitinsäure und ein höchst wahrscheinlich monocyclisches Sesquiterpen, Kp₇₅₀. 255—265°, D^{21.5}. 0,8839, $\alpha_D = -2,05°$, das mit Halogenwasserstoffen keine charakteristischen Derivate liefert. - Citronellöl von Neu-Guinea ist nur schwach gelblich gefärbt und ähnelt im Geruch mehr dem Java-Citronellöl; D20. 0.8839, $\alpha_D = -1.67^\circ$. Es enthält Citronellal u. Geraniol etwa in gleichem Mengenverhältnis, wie das javanische Öl; gefunden wurden 51,62% Citronellal u. 36,35% Geraniol. — Für 2 Muster algerischen Geraniumöles wurde beobachtet: D^{20,5}. 0,8945 (0.8920), $\alpha_D = -8.02^{\circ} (-9.07^{\circ})$, SZ. 5.3 (5.2), EZ. 55.7 (61.2); Gehalt an $C_{10}H_{18}O$ 69,16% (71,90%). - Ivaöl, aus Blättern und Blüten von Achillea moschata L. gewonnen (Ausbeute 0,605%), ist blaugrun gefärbt und riecht kräftig nach Cineol; D19. 0,9283, SZ. 13,6, EZ. 37,8, nach der Acetylierung 115,4. Aus den Verseifungslaugen des Öles wurde Palmitinsäure abgeschieden; das verseifte Öl hatte Kp751. 170-270°, es lieferte reichliche Mengen der Jodoldoppelverb. des Cincols, F. 116°, u. enthielt alkoh. Bestandteile, jedoch keine Aldehyde und Ketone.

Lemongrasöl von Neu-Guinea ist, verglichen mit gewöhnlicher Handelsware, heller in Farbe und etwas abweichend im Geruch; D²0. 0,8954, $\alpha_D = \pm 0^\circ$, nicht l. selbst in 20 Vol. $90^\circ/_0$ ig. A.; Citralgehalt $83^\circ/_0$. — Lorbeerblätteröl aus Palästina hatte D¹¹,6. 0,9152, $\alpha_D = -23,35^\circ$, EZ. 31,6, nach der Acetylierung 61,4; es lieferte die Jodoldoppelverb. des Cineols, F. 115—116°. — Terpenfreies Muskatnußöl, D¹°. 1,068, $\alpha_D = +3,88^\circ$, EZ. 10,5, nach der Acetylierung 55,1, wurde untersucht, um das immer noch problematische Myristicol daraus abzuscheiden; die Isolierung dieses A. in reinem Zustande aus dem verseiften Öle gelang indessen nicht, da er sich mittels Phthalsäureanhydrid nicht verestern ließ. — Walnußblätteröl wurde aus frischen Wallnußblättern in einer Ausbeute von 0,0124°/ $_0$ erhalten; es ist braun, hat den angenehmen Geruch der Blätter u. trübt sich beim Abkühlen, sowie beim Lösen in $90^\circ/_0$ ig. A. unter Paraffinabscheidung; D³°. 0,9037, SZ. 16,8, EZ. 18,4, nach der Acetylierung 105,9. — Zimtblätteröl aus Zimtblättern aus Victoria-Kamerun (Ausbeute 1,63°/ $_0$), war rektifiziert gelb und hatte D¹°. 1,041 und $\alpha_D = +1,04^\circ$. Geschäftsbericht April-September. Pirna.)

Paul Levy, Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums. Die Vermutung des Vfs. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3046; C. 1906. II. 1325), daß das bei

der Vakuumdest. von "Abietinsäurechlorid", $C_{10}H_{10}$ OCl, entstehende Abietin. $C_{10}H_{10}$ identisch sein dürfte mit der von Krämer u. Spilker (Ber. Disch. Chem. Ges. 32. 2953; C. 99. II. 1138; vgl. auch C. 1900. I. 297) aus Harzöl isolierten Verb. $C_{10}H_{20}$, hat sich nunmehr nach Verss. von Sandkuhl bestätigt. Das bei 200—202° unter 14,5 mm Druck übergehende Dest. aus Harzöl bildet, wie Abietin, eine wasserhelle, dicke Fl. — Abietinsäure verhält sich gegen schmelzendes Alkali, gegen Na-Amalgam in saurer und alkal. Lsg., gegen Zink und Eg., Na und A., Na und Amylalkohol völlig indifferent; sie bildet mit HBr in Eg.-Lsg. ein schwerer als Abietinsäure l. Additionsprod. Die Analysenzahlen bestätigen die Ausicht, daß in der Abietinsäure zwei doppelte Bindungen vorkommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3658—60. 28/9. [15/7.] Aachen. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)

Jakob Meisenheimer, Reaktionen ungesättigter Nitrokörper. 9-Nitroanthracen (I.) wird, wie früher (Liebigs Ann. 323. 205; C. 1902. II. 800) gezeigt, durch Einw. von alkoh. Kali und anschließende Behandlung mit Mineralsäure in das isomere Anthrachinonoxim (IV.) übergeführt. Von der damals nachgewiesenen Reaktionsfolge (I. bis IV.) bedurfte nur noch der Übergang von II. in III. der Aufklärung; es war die Vermutung geäußert worden, daß als Zwischenprod. zwischen beiden Formen das Nitrosomethoxyanthracen (V.) zu betrachten sei. Andeutungen für das Auftreten eines eatsprechenden Zwischenkörpers wurden nunmehr beim 2-Nitronaphthalin (vgl. Meisenheimer und Witte, Ber. Disch. Chem. Ges. 36. 4164; C. 1904. I. 286) und 9-Nitrophenanthren, welche durch alkoh. KOH in völlig analoger Weise wie 9-Nitroanthracen umgewandelt werden, gemacht; die tatsächliche Isolierung des Nitrosokörpers, des 1,4-Nitrosonaphtholmethyläthers (VI.), gelang bei der

Behandlung des 1-Nitronaphthalins mit methylalkoh. Kali. Damit ist die Existenzfähigkeit auch des letzten bisher noch hypothetischen Zwischengliedes in der von Nitrokörpern zu Chinonoximen leitenden Reaktionsfolge bewiesen, und die Gesamtrk. stellt sich als eine Aufeinanderfolge von Wasser-, bezw. Alkoholanlagerungen und -abspaltungen dar'

Ein ähnliches Verhalten wie die bereits genannten aromatischen Nitrokörper zeigen auch einige aliphatische, α-ungesättigte Nitroverbb. So lassen sich das 7-Nitrostilben, C₆H₅CH: C(NO₂)·C₆H₅, u. das 4'-Methoxy-7-nitrostilben, CH₃OC₆H₄·CH: C(NO₂)·C₆H₅, leicht in die zugehörigen Benziloxime umwandeln. In 2 andereu Fällen dagegen versagte die Rk., u. zwar schlug sie im einen, beim Phenylnitroäthylen, C₆H₅CH: CHNO₂, einen ganz anderen Weg ein, während im anderen, beim Anisylnitropropylen, CH₃OC₆H₄CH: C(NO₂)·CH₃, eine völlige Aufklärung des Reaktionsverlaufes nicht erzielt werden konnte.

Die Leichtigkeit, mit der die einzelnen Phasen der Oximumlagerung sich hinter-XI. 2. einander abspielen, ist bei den untersuchten Nitroverbb. bemerkenswert verschieden. Die erste Stufe, die Addition von Alkoholat in 1,4-, bezw. 1,6-Stellung an das konjugierte System von Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Stickstoff-Sauerstoff-Doppelbindung, C:C·N:O, bezw.C:C·C:C·N:O (L → II.) erfolgt sehr leicht, schon beim Zusammenbringen von Nitrokörper u. Alkoholat in alkoh. Lsg. in der Kälte, bei allen aliphatischen (oder fettaromatischen), α-ungesättigten Nitroverbb. Viel schwerer reagieren aromatische Nitrokohlenwasserstoffe; die Reaktionsfähigkeit nimmt vom Nitroanthracen über die Nitronaphthaline zum Nitrobenzol ab. Letzteres läßt sich überhaupt nicht mehr im gewünschten Sinne in Umsetzung bringen; bei 140—150° reagiert es mit methylalkoh. Kali sehr heftig unter B. dunkler Harzmassen. — Die Wiederabspaltung des angelagerten Alkohols erfolgt bei den aromatischen Substanzen leicht, bei den aliphatischen schwieriger.

Der zweite Teil der Rk., die Überführung der primären Additionsprodd. in die Acetale von Diketonoximen, bezw. Chinonoximen (II. —> V. —> III.) geht umgekehrt gerade bei den aromatischen Nitrokörpern am leichtesten, schwerer bei den aliphatischen von statten. Ähnliches gilt für die dritte Phase, die Verseifung der Acetal- zur Carbonylgruppe (III. —> IV.): Während die der aromatischen Reihe angehörigen Acetale außerordentlich leicht, zum Teil schon beim Stehen in alkal. Lsg., stets aber durch jede Spur Mineralsäure verseift werden, erfordert die Alkoholabspaltung aus den von Nitroäthylenen

sich herleitenden Acetalen mehrstündiges Digerieren mit konz. HCl.

Uber Phenylnitroäthylen (in Gemeinschaft mit Friedrich Heim). (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 466; C. 1905. I. 740.) Nachzutragen ist folgendes: 1,3-Diphenyl-2,4-dinitrobutan-1-oxymethan, $C_{17}H_{18}O_5N_9 = C_9H_5CH(OCH_9)\cdot CH(NO_9)\cdot$ CH(C₆H₅)·CH₂NO₂. Mol.-Gew. gef. 315,321; ber. 330. Natriumsalz, C₁₇H₁₆O₅N₂Na₂ - 2CH₃OH, farblose, sehr veränderliche Nadeln, ll. in W., A. - 1,3-Diphenyl-2,4,4-tribrom-2,4-dinitrobutan-1-oxymethan, $C_{17}H_{15}O_5N_9Br_8 = C_8H_6CH(OCH_8)\cdot CBr$ (NO2) · CH(C6H5) · CBr2NO2. F. 1850 (aus Aceton) bei raschem Erhitzen, es entsteht zuerst eine klare Schmelze, die sich langsam zersetzt. Aus Bzl. gewonnene Krystalle verwittern an der Luft. Macht aus KJ etwa 1 Mol. Jod frei. Auch 1-Phenyl-2,2,2-dibromnitroathan-1-oxymethan, C,H,O,NBr, (THIELE, HAECKEL, LIEBIGS Ann. 325. 10; C. 1903. I. 286), setzt aus KJ 2 Atome Jod in Freiheit. — Ein Dibromid, C₁₇H₁₈O₅N₂Br₂, wurde einmal aus Mutterlaugen des Tribromids nach Monate langem Stehen isoliert. Sehr große, farblose Prismen aus Aceton, F. 186º (Zers.). — Ein weiteres Bromid, weiße Blättchen aus CH, OH, F. 156°, wird durch Eintragen des festen Natriumsalzes in eine CS2-Lsg. von 4 Atomgewichten Brom gewonnen. -Eine Lsg. von 1,3-Diphenyl-2,4-dinitrobutan-1-oxymethan in konz., methylalkoh. Kali gesteht bald zu einem Brei von benzoesaurem Kalium; und zwar entstehen aus 5 g etwa 1,5 g Benzoesäure, das ist nahezu 1 Mol.-Gew. Der Rest der Substanz verwandelt sich in amorphe Flocken u. Harze, Benzylalkohol entsteht nicht. Vielleicht ist dieser Reaktionsverlauf so zu deuten, daß vorübergehend ein Acetaloxim, C. H. C(OCH₃)₂·C(: NOH)·CH(C₆H₅)·CH₁NO₂, gebildet wird. — Polymeres Phenylnitroäthylen, C18H14O4N2 (siehe Formel VII.) (PRIEBS, LIEBIGS Ann. 225. 339). Fast farblose Nadeln, F. 179-187º (Zers.), swl. in allen Lösungsmitteln. Mol.-Gew. gef. 306,314; ber. 298. In NaOCH,-Lsg. mit gelber Farbe 1.; durch CO, wird aus der mit W. verd. Lsg. die unveränderte Substanz abgeschieden.

Über 7-Nitrostilben (in Gemeinschaft mit Friedrich Heim). Die beiden stereoisomeren symmetrischen Diphenyldinitroäthane (SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 623. 3536; C. 1901. I. 834; II. 1309) liefern beim Behandeln mit alkoh. Alkali unter Verlust von HNO₂ das gleiche 7-Nitrostilben, C₆H₅CH: C(NO₂)·C₆H₅, welches auch durch Kondensation von Benzaldehyd mit Phenylnitromethan unter dem Einfluß aliphatischer Basen (KNOEVENAGEL, WALTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges.

37. 4509; C. 1905. I. 251) entsteht; durch NaOCH₃ läßt sich die letztere Kondensation nicht herbeiführen. — 7-Nitrostilben addiert sehr leicht NaOCH₃ zu C_6H_5 · $CH(OCH_3) \cdot C(: NO_3Na) \cdot C_6H_5$; dieses Na-Salz gibt beim Ansäuern mit CO_3 oder Essigsäure neben wenig 7-Nitrostilben 2 stereoisomere Diphenylnitroäthanoxymethane, welche beide durch Erhitzen mit methylalkoh. Kali auf 150° in Benziloximdimethylacetal, $C_6H_5C(OCH_3)_3 \cdot C(: NOH) \cdot C_6H_5$, umgewandelt werden. Letzteres liefert mit konz. HCl in der Kälte β -Benziloxim, in der Wärme Benzil; beim Kochen mit Benzylchlorid in alkal. Lsg. entsteht ein Benzyläther, welcher beim Erwärmen mit konz. HCl in α -Benziloximbenzyläther übergeführt wird. Aus letzterer Rk. kann man schließen, daß auch das ursprüngliche Acetal entsprechend der Formel VIII.

der syn- oder α -Reihe angehört; die B. von β -Benziloxim beim Behandeln des Acetals mit k., konz. HCl ist demnach auf eine Umlagerung zurückzuführen. In der Tat geht α -Benziloxim unter diesen Bedingungen in die β -Form über.

Experimentelles. Stilben wird am besten nach der GRIGNARDschen Rk. aus Benzylmagnesiumjodid und Benzaldehyd (Hell, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 453; C. 1904. I. 949; Klages, Hellmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1447; C. 1904. I. 1351) unter Arbeiten im H-Strome gewonnen. Das Rohprod. wird aus Bzl. umkrystallisiert und destilliert. — Der Zerfall von Benzalazin in Stilben u. N. (Curtius, Jay, Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 45) ist sehr unglatt; es entstehen nur 25% Stilben, daneben etwa 10% Benzonitril und ca. 40% kohliger Rückstand. Verss., Stilben aus Benzoin durch stufenweise Reduktion oder aus α-Phenylzimtsäurenitril durch Verseifung u. CO₂-Abspaltung zu gewinnen, verliefen negativ. — Das β-Diphenyldinitroäthan von Schmidt ist nur schwierig auf den angegebenen F. 150—152° zu bringen.

 α -1,2-Diphenyl-2-nitroäthan-1-oxymethan, $C_{15}H_{15}O_{8}N = C_{6}H_{6}CH(OCH_{8}) \cdot CH(NO_{8}) \cdot$ CeH_s. 4 g α- oder β-Diphenyldinitroäthan werden in 30 ccm Methylalkohol aufgeschlämmt und unter Kühlung mit 14 ccm 5% jeg. NaOCH3-Lag. verrieben. Bei langsamem Zusatz des Alkalis scheidet sich manchmal vorübergehend 7-Nitrostilben, F. 75°, in gelben Nadeln ab. Die farblose, klare Lsg. wird auf Eis gegossen, filtriert und mit CO, gefällt. Ein sehr reines Prod. wird auch erhalten, wenn das freie Alkali mit NH₄Cl abgestumpft und das überschüssige NH₃ durch einen kräftigen Luftstrom verjagt wird. Farblose Nadeln aus CH₃OH, F. 130—131°, zll. in CH₅OH, A., A., Bzl., sowie in fein verteiltem Zustande in Alkali, schwieriger in Soda. Aus der alkal. Lsg. wird es durch CO, oder Essigsäure fast unverändert gefällt, während beim Ansäuern mit starker HCl wesentlich Spaltung zu 7-Nitrostilben eintritt. Durch halbstündiges Kochen mit konz. methylalkoh. Kali wird es nicht verändert. - In den Mutterlaugen der α-Form findet sich das β--1,2-Diphenyl-2-nitroäthan-1oxymethan, C15H15O8N, in wechselnden Mengen. Farblose, große Prismen aus CH3OH, F. 97-98°; Mischproben mit der α-Form schm. bei 80-90°. In allen Lösungsmitteln leichter l. als die α-Form; aus der alkal. Leg. wird durch SS. der Hauptsache nach α-Form gefällt. Die trocknen Benzollsgg, beider Modifikationen geben mit NH₈-Gas keine Fällung. — 1,2-Diphenyl-2-nitroäthan-1 oxyäthan, C₁₈H₁₇O₈N, aus 7-Nitrostilben und äthylalkoh. Kali. Farblose, zll. Nadeln, F. 92°. - syn-L'enzilmonoximdimethylacetal, C16H17O2N. 0,5 g Diphenylnitroäthanoxymethan werden im Reagensglas mit 5 ccm 28% ig. methylalkoh. Kali auf 1500 erhitzt und 10-15 Miu. dabei erhalten. Beim Aufnehmen der erkalteten Schmelze in W. scheidet sich der größte Teil des Acetals ab, der Rest wird mit CO, gefällt. Weiße Nadeln aus CH₂OH, F. 208° (Zers.) bei raschem Erhitzen; zll. in CH₃OH, A., Bzl. Aus Bzl

krystallisiert es mit 1 /₈ Mol. Krystallbenzol. Die Alkalisalze werden durch W. bydrolysiert. Von neuem der Kalischmelze unterworfen, wird es zum Teil unter B. von Benzoesäure gespalten; letztere findet sich auch stets in der Darstellungsmutterlauge. — Benzyläther, $C_{33}H_{32}O_{3}N$, aus Benziloximdimethylacetal und Benzylchlorid (3 Mol.-Geww.) durch mehrstündiges Sieden mit methylalkoh. Kali (2 Mol.-Geww.) bis zur neutralen Rk. Derbe, farblose Prismen aus $CH_{3}OH$, F. 71—72°, ll. in $CH_{3}OH$, A. — Benzyläther des α -Benzilmonoxims, durch 2-stdg. Digerieren der vorigen Verb. (0,5 g) mit 20 ccm konz. HCl auf dem Wasserbade. F. 94—95°. — Beim Übergießen von 3 g syn-Benziloximdimethylacetal mit 90 ccm konz. HCl geht dieses langsam in Lsg.; dann erstarrt die Fl. zum Krystallbrei. Verdünnt man nach 24 Stdn. mit W., so fällt β -Benzilmonoxim als amorpher, langsam krystallinisch werdender Nd. F. roh um 100°, aus Bzl. krystallisiert gegen 70°. Die Krystalle verwittern an der Luft; der F. steigt dabei auf 105—108°. Behandelt man reines α -Benziloxim in der gleichen Weise mit konz. HCl, so erhält man ein Prod. von genau denselben Eigenschaften.

Über 4'-Methoxy-7-nitrostilben (in Gemeinschaft mit Leo Jochelson). Das Verhalten gegenüber methylalkoh. Kali ist analog dem des 7-Nitrostilbens. Bei der Acetalschmelze werden 20-30°/0 des Ausgangsmaterials unter B. von viel Anissäure, geringen Mengen von Benzoesäure, Benzaldehyd und anderen unaufgeklärten Prodd. gespalten. — Der Methyläther des 4'-Methoxylbenzil-7-oxim-7',7'-dimethylacetals wird durch h., konz. HCl unter Abspaltung der Acetalreste verseift zu dem gleichen, bei 94° schm. Äther, der auch durch Methylierung des 4'-Methoxybenzil-7-oxims in der Regel erhalten wird; einmal entstand indessen auf letzterem Wege ein 15° niedriger schm., leicht in die andere Form übergehender Äther, der offenbar stereoisomer war. Das Acetaloxim wird durch Zinkstaub u. Eg. zu Methoxydesoxybenzoin, CH₈OC₆H₄COCH₂C₆H₆, reduziert; letzteres entsteht auch durch Reduktion des Benziloxims mit Zinkstaub und NaOH. Das Methoxydesoxybenzoin läßt sich leicht in der CH₂-Gruppe bromieren und durch anschließende Behandlung mit Soda in das entsprechende Benzoin überführen.

Experimentelles. 4'-Methoxydiphenyl-7-nitroäthan-7'-oxymethan, C18H17O4N = CH₈OC₈H₄CH(OCH₈)·CH(NO₂)·C₈H₅. Aus 4'-Methoxy-7-nitrostilben u. methylalkoh. Kali erhält man eine farblose Lsg., die nach dem Verdünnen mit W. und überschüssiger NH₄Cl-Lsg. beim längeren Durchleiten eines schnellen Luftstromes allmählich einen gelblichen Nd. fallen läßt. Farblose Nadeln aus CH₈OH, F. 139°; wl. in allen Lösungsmitteln; ll. in alkoh. Kali. — 4'-Methoxybenzil-7-oxim-7',7'-dimethylacetal, $C_{17}H_{19}O_4N = CH_9OC_8H_4C(OCH_9)_9 \cdot C(: NOH) \cdot C_8H_5$. 200 ccm 30% ig. methylalkoh. Kali werden in geräumiger Schale auf 160-170° erhitzt und unter Umrühren 20 g 4'-Methoxy-7-nitrostilben zugesetzt. Die Rk. vollendet sich unter Aufbrausen in 1-2 Min.; das Acetal scheidet sich beim Aufnehmen in W. fast völlig ab. Lange, farblose Nadeln aus CH, OH, F. 206-2080 (Zers.) bei raschem Erhitzen; wl. in allen Lösungsmitteln. In konz. H, SO, mit blutroter Farbe unter B. von Anissäure l.; beim Kochen mit Essigsäureanbydrid entsteht Anissäuremethylester, F. 49,5-50,5°. - Methyläther, C18H21O4N. Aus der vorigen Verb. durch Erwärmen mit CH3J und Kali. Farblose Nadeln aus CH3OH, F. 82-83°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln außer Gasolin. — 4'-Methoxybenzil-7-oxim, C15 H18O3N = CH₃OC₆H₄COC(: NOH)·C₆H₅. Durch 24-stdg. Stehen des Acetals (30 g) mit 900 ccm konz. HCl. Derbe, prismatische, farblose Nadeln aus CH3OH, F. 130-131°; ll. in allen Lösungsmitteln außer W. und Gasolin. In Ätzalkalien mit gelber Farbe 1. - Methyläther, C16H18O3N. Aus der vorigen Verb. mit CH3J und Kali oder aus dem Methyläther des Acetals (F. 82-83°) durch Erwärmen mit konz. HCl. Farblose, ll. Krystalle, F. 93-94°. Wird durch längeres Kochen mit methylalkoh. Kali unter B. von Anissäure gespalten. Einmal wurde beim Kochen des Benziloxims

mit Kali und CH₃J ein bei 79,5° schm. Äther gleicher Zus. erhalten, der beim Lagern oder beim Erhitzen eines Gemenges mit der höher schm. Form in letztere überging. — p-Methoxydesoxybenzoin (4'-Methoxy-7'-ketodibenzyl), C₁₅H₁₄O₃ = CH₃· OC₆H₄COCH₂C₆H₅. 3,5 g Benziloxim werden in 35 ccm Methylalkohol u. 10 ccm methylalkoh. Kali gel., mit 150 ccm 10°/oig. NaOH versetzt u. mit 15 g Zinkstaub ³/4 Stdn. erwärmt; das abgeschiedene Öl wird in Ä. aufgenommen. Farblose, sternförmig gruppierte, ll. Krystallnadeln aus CH₃OH, F. 77—78°. Dieselbe Verb. entsteht bei der Reduktion des Acetaloxims (6 g) mit Zinkstaub (25 g) und 60 ccm Eg. in der Wärme. — p-Methoxybromdesoxybenzoin (4'-Methoxy-7-brom-7'-ketodibenzyl), C₁₅H₁₃O₂Br = CH₃OC₆H₄COCHBrC₆H₅. Aus der vorigen Verb. mit der berechneten Menge Brom in äth. Lsg. Farblose, ll. Nadeln aus CH₈OH, F. 73—74°. — p-Methoxybenzoin (4'-Methoxy-7'-ketodibenzyl-7-ol), C₁₅H₁₄O₈ = CH₈OC₆H₄COCH(OH)·C₆H₅. 7,5 g Bromid in 250 ccm A. werden mit 7,5 g Soda in 250 ccm W. 1 Stde. crwärmt, in W. gegossen und das Öl mit Ä. aufgenommen. Farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln aus CS₈ oder A., F. 108°; sll. in Bzl., Chlf., l. in CH₈OH, A., CS₂.

Über β-Nitroanethol (in Gemeinschaft mit Leo Jochelson). β-Nitroanethol addiert leicht Alkalimethylat; aus der alkal. Lsg. wird durch CO₂ das 1-Anisyl-2-nitropropan-1-oxymethan, durch Brom das entsprechende Bromid, CH₃OC₆H₄CH(OCH₈)· CBr(NO₂)· CH₃, ausgefällt. Die erstere Verb. wird durch alkoh. Kali nur sehr langsam weiter verändert; nach 10-stdg. Kochen mit konz., methylalkoh. Kali ist noch ein Teil unangegriffen, die Hauptmenge verschmiert; außerdem entstehen: Anissäure, Anisaldehyd, Anisalkohol. Die B. dieser Prodd. ist zum Teil auf einen Zerfall

nach den Gleichungen:

I. $CH_3OC_6H_4CH(OCH_3)C(: NO_2K)\cdot CH_3 + HOH = CH_3O\cdot C_6H_4CHO + HC(: NO_2K)\cdot CH_3 + HOCH_3;$ II. $2CH_3OC_6H_4CHO + H_2O = CH_3OC_6H_4COOH + CH_3OC_6H_4CH_2OH$

zurückzuführen. Da indessen vielmehr Anissäure entsteht, als der aufgefundenen Menge Anisalkohol entspricht, so muß ein Teil einer anderen Rk. entstammen, vermutlich der, daß zuerst das ursprünglich erwartete Acetal entsteht, welches sofort weiter zerfällt:

 $CH_3OC_8H_4C(OCH_3)_3 \cdot C(: NOH) \cdot CH_3 + 2H_2O = CH_3OC_8H_4COOH + HC(: NOH) \cdot CH_3 + 2CH_3OH.$

Experimentelles. Zur Darst. des Anetholpseudonitrosits, [CH3OC6H4CH(NO). CH(NO₃)·CH₃]₂, werden 3,5 1 30% ig. H₂SO₄ mit einer Lsg. von 250 g Anethol in 2 l Å. überschichtet und auf 0° gekühlt. Dazu läßt man im starken Strahl eine Auflösung von 500 g NaNO, in 500 ccm W. einfließen, hebt nach 2-3 Stdn. die obere Schicht ab und wäscht mit W., A. und A. gründlich aus. Ausbeute 265 g fast weißen Prod. (vergl. WALLACH, LIEBIGS Ann. 332. 318; C. 1904. II. 650). Dieses wird nach Wieland (Liebigs Ann. 329. 261; C. 1904, I. 29) durch Behandeln mit alkoh. NH3 in β-Nitroanthol, CH3OC6H4CH: C(NO2)CH3, übergeführt. - 1-Anisyl-2 nitropropan-1 oxymethan, $C_{11}H_{18}O_4N = CH_3OC_8H_4CH(OCH_8) \cdot CH(NO_9)$. CH₃; durch Lösen von β-Nitroanethol in methylalkoh. Kali und Fällen der mit Eis verd. Fl. mit CO₂. Hellgelbliche Fl., Kp₁₂₋₁₄. 172-174,5°. - 1-Anisyl-2-brom-2nitropropan-1-oxymethan, C11H14O4NBr. Durch Fällen der Lsg. von β-Nitroanethol in Alkali durch die berechnete Menge Bromwasser. Silberglänzende, Il. Nadeln aus Gasolin, F. 76°; die Schmelze bleibt bei 200° unverändert. — 100 g β -Nitroanethol lieferten nach 8-stdg. Kochen mit 1 1 30% jeg., methylalkoh. Kali 8 g Anissäure, 4-5 g einer Fl. vom Kp11-12. 124-128°, bestehend aus einem Gemenge von Anisaldehyd und Anisalkohol, 35 g nicht weiter verändertes 1-Anisyl-2-nitropropan-1oxymethan; der Rest verharzte. Essigsäure entstand höchstens spuren weise.

Über 1-Nitronaphthalin. Beim Erwarmen mit alkob. Kali wird es rasch in eine amorphe, schwarze M. verwandelt. In der Kälte wird es langsamer angegriffen; neben Harz entstehen dabei alkalilösliche Prodd. Der primär zu erwartende Dihydronitronaphtholmethyläther, gebildet durch Addition von CH₃OH an 1-Nitronaphthalin, konnte nicht beobachtet werden; als erstes faßbares Einwirkungsprod, wurde der 1,4-Nitrosonaphtholmethyläther, C11H2O2N (IX.), aufgefunden: 10 g 1-Nitronaphthalin werden im verschlossenen Gefäß bei 22-24° 8 Stdn. lang mit 100 ccm 30-35% ig. methylalkoh. Kali geschüttelt. Man gießt auf Eis, filtriert, turbiniert das dunkelrote Filtrat 15 Min. unter starker Kühlung mit 10 g Tierkohle, filtriert wieder und extrahiert mit Ä. Der gelbgrüne Ätherauszug hinterläßt nach sehr vorsichtigem Einengen 1-2 g moosgrüne Krystalle. Gelbgrüne, breite Nadeln aus CH₃OH, F. 64-65° (bei 63° Erweichen), ll. in A., A., Bzl., CS₂, swl. in Gasolin, unl. in W. In NaOCHa-Lsg. mit gelblicher Farbe l.; die Lsg. enthält jedenfalls das Natriumsalz des Naphthochinonoximdimethylacetals (XI.), welches indessen beim Ausschütteln mit A. oder Fällen mit CO, wieder in Nitrosonaphtholäther übergeht. Wird durch verd. Mineralsäure augenblicklich in Naphthochinonoxim verwandelt. --Die vom Nitrosonaphtholmethyläther durch Ausäthern befreite alkal. Lsg. enthält noch 1,4-Naphthochinonoxim, welches durch CO, daraus gefällt werden kann. Lichtgelbe Nadeln, die sich über 180° schwärzen und gegen 195° völlig zersetzen. Kaliumsalz, C10 H6O NK, gelbbraune Krystalle aus CH3OH-A. Methyläther, C11 H2. O2N (X.), aus dem K-Salz mit CH3J in der Kälte neben viel amorphen Prodd. Hellgelbe Nadeln aus CH3OH, F. 80-82°; ll. in allen Lösungsmitteln außer W. Die Substanz ist wahrscheinlich verschieden von dem von ILINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Gcs. 17. 2591) sowie von GOLDSCHMIDT u. SCHMID (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2226) aus 1,4-Nitrosonaphtholsilber und CHaJ erhaltenen Methyläther, F. 98°; die Verss. darüber werden fortgesetzt.

Über 9-Nitrophenanthren. Diese Substanz wird von methylalkoh. Kali in der Kälte nicht, in der Hitze allmählich angegriffen: 5 g werden mit 100 ccm konz. methylalkoh. Kali 1/3 Stde. gekocht. Gießt man dann in Eiswasser, so bleiben nur 0,1—0,2 g grünliche Flocken ungelöst; diese sind swl., schm., mit Eg. ausgekocht, bei 260° noch nicht, l. sich in konz. H₂SO₄ mit kornblumenblauer Farbe u. bestehen wohl aus einem Gemenge von Azo- u. Azoxyphenanthren. Das Filtrat davon wird mit Ä. extrahiert; die gelbgrünen Auszüge hinterlassen 2—3 g einer braunen Krystallmasse von Phenanthrenchinonoximdimethylacetal, C₁₆H₁₆O₈N (XII.).

Farblose Priemen aus CH₈OH, Blättchen aus Bzl.; ll. in allen Lösungsmittel außer W. und Gasolin. Es schm. bei raschem Erhitzen bei 166—167° (Zers.) nach vorherigem Erweichen zu einer gelbgrünen Fl. Färbt sich in säurehaltiger Luft gelb; durch Spuren von HCl wird es in die gelben Nadeln des Phenanthrenchinonoxims umgewandelt. Die schwach gelbliche, alkal. Lsg. gibt mit CO, und NH₄Cl einen weißen, mit Essigsäure einen rasch gelb werdenden und mit Mineralsäure einen gelben Nd.; bei längerem Stehen färbt sie sich dunkel und scheidet Phenanthrenchinonoximalkali in grünen Nadeln ab. — In den Mutterlaugen des Acetals findet sich ein grünlicher, amorpher Körper, wahrscheinlich 9,10-Nitrosophenanthrolmethyläther, der sich in alkoh. Alkalien l.; aus den Lsgg. wird durch CO, reines Acetal, durch

Mineralsäure Phenanthrenchinonoxim gefällt. — Die nach dem Ausäthern des Acetals hinterbleibende rotbraune, alkal. Fl. enthält noch ca. 2 g Phenanthrenchinonoxim, F. 158°; krystallisiert meist in grünlichgelben Nadeln aus A., in orange gefärbten Blättern aus Bzl. (Liebigs Ann. 355. 249—311. 7/9. [23/5.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.)

Meisenheimer.

Arthur Friedl, Charles Weizmann und Max Wyler, Die Fluoresceine und Eosine von 4-Oxyphthalsäure, 4-Methoxyphthalsäure und Hemipinsäure. Oxyfluorescein und -eosin zeigen in alkal. Lsg. nur sehr wenig Fluorescenz, während die Methoxyderivate außerordenlich stark fluoresceiren; der Eintritt einer zweiten Methoxygruppe vermindert dann die Fluorescenz fast ebenso stark wieder. Durch Kondensation der Oxynaphthoylbenzoesäure mit Resorcin wurde ein Fluorescein eines Monophenols erhalten; nach dessen Fluorescenz scheint es, daß die Einführung eines HOin den Phthalsäurekern fast dieselbe Wrkg. hat wie die Eliminierung eines HOaus dem Fluorescein selbst.

Oxyfluorescein, C20H12O8 (I.), aus 16 g 4-Oxyphthalsäure-Experimentelles. anhydrid und 22 g Resorcin bei 5-stdg. Erhitzen mit 60 g Chlorzink in 40 ccm W. auf 140-150°, rotes Pulver aus verd. Methylalkohol, F. ca. 350°, etwas l. in h. W., l. in Eg., leichter in verd. Essigsäure; die orangegelbe, alkal. Lsg. und die gelbe Lsg. in konz. H2SO2 fluorescieren wenig. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine gelbe Lsg., aus welcher beim Eingießen in W. Oxyfluoresceintriacetat, C28H18O8, gelbliche Nadeln aus Eg., F. 196-198°, ausfällt; die Lsg. in H,8O4 ist gelb u. fluoresciert; heißes Alkali hydrolysiert. — Tetrabromoxyfluorescein (Oxycosiu), C40H8O6Br4, aus 7 g Oxyfluorescein in Eg. beim 2-stdg. Kochen mit 13 g Brom, orange Pulver aus Nitrobenzol, F. ca. 200°; die rote, alkal. Lsg. fluoresciert wenig; färbt chromgebeizte Wolle etwas blaustichiger als Eosin. - Methoxyfluorescein, C31H14O6, aus 4-Methoxyphthalsäure wie die Oxyverb., rotes Pulver, F. ca. 300°; die gelbe, alkalische Leg. fluoresciert intensiv, die gelblichen Legg. in Eg., Alkohol, H.SO, nur wenig. - Methoxyfluoresceindiacetat, C26H18O8, weiße Nadeln aus Eg., F. 118-120°; die gelbe Lsg. in H2SO4 fluoresciert. - Tetrabrommethoxyfluorescein (Methoxyeosin), C21H10O8Br4, orangerotes Pulver, F. unbestimmt über 200°, löst sich in H2SO4 mit gelber Farbe; die rote, alkal. Lsg. fluoresciert stark; färbt chromgebeizte Wolle gelber als Eosin.

Dimethoxyfluorescein, $C_{22}H_{16}O_7$, aus Hemipinsäureanhydrid wie die vorhergehenden Verbb., gelbbraunes Pulver, F. ca 280°; die gelbbraune, alkal. Lsg. fluoresciert schwach; Acetylderivat, F. ca. 110°. — Tetrabromdimethoxyfluorescein (Dimethoxyeosin), $C_{22}H_{12}O_7Br_4$, rotes Pulver, zers. sich bei 250°; die rote, alkal. Lsg. fluoresciert wenig; die Lsg. in H_2SO_4 ist gelb; färbt Wolle gelber als Eosin. — α -Naphthotresorcinphthaleinanhydrid (II.) entsteht beim einstündigen Erhitzen von 15 g 1-Oxy-

$$\text{I.} \quad \overset{\text{HO} \cdot C_6H_3}{\overset{\text{CO} \cdot O}{\overset{\text{C}}{\circ}}} \text{C} \overset{\text{C}_6H_3(\text{OH})}{\overset{\text{CO} \cdot O}{\overset{\text{C}}{\circ}}} \text{O} \qquad \qquad \text{II.} \quad \overset{\text{C}_6H_4}{\overset{\text{CO} \cdot O}{\overset{\text{C}}{\circ}}} \text{C} \overset{\text{C}_6H_3(\text{OH})}{\overset{\text{C}}{\circ}} \text{O}$$

naphthoylbenzoesäure u. 5,5 g Resorcin mit 80 g konz. H_1SO_4 auf dem Wasserbad; gelbrotes, schwer zu reinigendes Pulver; die gelbbraunen, alkal. Lsgg. fluorescieren, ebenso die blaß orange Lsgg. in A. oder Eg. und die orangerote Lsg. in H_2SO_4 . — Durch Methylieren mit Methylsulfat in alkal. Lsg. entsteht α -Naphtholresorcinphthaleinanhydridmethyläther, $C_{26}H_{16}O_4$, ziegelrote Blättchen aus verd. Essigsäure, F. ca. 220°; die orange Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert. — α -Naphtholresorcinphthaleinanhydridacetat, $C_{26}H_{16}O_5$, Blättchen aus A., F. 207°. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1584—88. Sept. Manchester. Univ.)

des Naphthacenchinons. II. (Forts. von Journ. Chem. Soc. London 91. 411; C. 1907. 1. 1419.) 3(6)-Nitro-1'-oxy-2- β -naphthoylbenzoesäure, $C_{18}H_{11}O_{6}N = O_{2}N \cdot C_{6}H_{3}(CO_{2}H)$. CO·C10H6·OH, entsteht beim Schmelzen von 50 g Nitrophthalsäureanhydrid mit 150 g Borsäure und Erhitzen der Schmelze mit 40 g α-Naphthol und 75 g Borsäure auf 180° während 3 Stdn., orange Prismen aus verd. A., F. unscharf bei 200°; gibt beim Erhitzen mit konz. H, SO4 oder bei Einw. k. rauchender H2SO4 ein Naphthacenchinonderivat, das sich in alkoh. KOH mit roter, in H2SO4 mit violetter Farbe löst. - 3(6)-Amino-1'-oxy-2-β-naphthoylbenzoesäurc, C18H18O4N, aus der Nitroverb. durch Reduktion mit FeSO4 und Na2CO3, graues Pulver, aus der Lsg. der S. in Na2CO3 durch H,SO, gefällt, F. 167-170°; FeCl, färbt die alkoh. Lsg. dunkelgrün; behandelt man die rote Lsg. in H, SO, mit Borsäure und rauch. H, SO, und gießt in W., so erhält man in geringer Ausbeute 7(10)-Amino-1-naphthacenchinon, l. in H2SO4 mit violetter, in alkoh. KOH mit rotgelber Farbe. — 4(5)-Nitro-1'-oxy-2,3-naphthoylbenzoesäure, C18H11O6N, aus 4-Nitrophthalsäure, gelbes Pulver, F. unscharf bei 130 bis 140°, ll. in A., Eg. FeSO₄ u. Na₂CO₈ reduzieren zu 4(5)-Amino-l'oxy-2-β-naphthoylbenzoesäure, C18H18O4N, gelbes Pulver, F. 160-163°; FeCl3 färbt die alkoh. Lsg. dunkelgrün; Borsäure + rauch. H2SO4 erzeugen 8(9)-Amino-1-oxynaphthacenchinon in sehr geringer Ausbeute. — Oxydimethoxynaphthoylbenzoesäure, C20H16O6 == (CH₃O)₂C₆H₂(CO₂H) · CO · C₁₀H₆ · OH, aus 20 g Hemipinsäure und 60 g Borsäure bei 11/2-stdg. Erhitzen mit 14 g α-Naphthol u. 40 g Borsäure auf 180°, gelbliche Prismen aus Methylalkohol, F. 250-252°; beim Erwärmen der orangen Lsg. in H.SO. wird diese violett u. scheidet dann beim Eingießen in W. Trioxymonomethoxynaphthacenchinon, C₁₉H₁₉O₆, dunkelrotes Krystallpulver aus Nitrobenzol, F. 260° (unscharf), aus; l. in Alkali mit bläulichroter Farbe. — 2,6 · Dicarboxybenzoyl-1,5 · dioxynaphthalin, C28H16O8 = CO2H.C8H4.CO.C10H4(OH)2.CO.C3H4.CO2H, entsteht in geringer Ausbeute aus 12 g 1,5-Dioxynaphthalin, 50 g Phthalsäureanhydrid und 100 g Borsäure beim Erhitzen, gelbes Pulver, das sich über 300° zers., in H2SO4 mit violetter Farbe, die beim Erwärmen über Grün in Blau übergeht u. in Alkalien mit orange Farbe löst. Rauch. H₂SO₄ und Borsäure verwandeln es in 1,4,5-Trioxynaphthacenchinon (?), orange Krystallpulver aus Nitrobenzol, das bis 360° nicht schm.; die Legg. in H.SO. oder Na₂CO₈ sind kornblumenblau. — Löst man 1',5'-Dioxy-2-β-naphthoylbenzoesäure mit der doppelten Menge Borsäure in konz. H, SO, und fügt rauch. H, SO, hinzu, bis eine Probe eine blaue, alkal. Lsg. gibt, so scheidet sich beim Eingießen in W. 1,5-Dioxynaphthacenchinon, C18H10O4, ziegelrotes Pulver aus Nitrobenzol, das, ohne zu schm., unter 300° sublimiert, ab; in Alkali mit blauer, in H.SO, mit grünblauer Farbe l. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1588-93. Sept. Manchester. Univ.)

W. Meigen, Berichtigung betreffs Methylfurfur-anti-aldoxim. Nach Verss. von Gundlach ist das aus Methylfurol und NH₂OH in Ggw. von überschüssigem Alkali entstehende Oxim (F. 51—52°) nicht ein Gemisch von syn- u. anti-Oxim (FROMHERZ, MEIGEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 403; C. 1907. I. 731), sondern reines Methylfurfur-anti-aldoxim. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3567—68. 28/9. [5/8.] Freiburg. Chem. Univ.-Lab. Abt. der phil. Fakultät.)

R. Stoermer und D. Johannsen, Über Thiopyrazolone. 1-Phenyl-3,4,4-trimethylpyrazolon gibt mit PBr nicht in erwünschter Weise 1-Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol. Verss. unter Anwendung von P₂S₅ als Reduktionsmittel zeigten, daß bei genügend hoher Temperatur wohl ein Pyrazol entsteht, daneben aber u. besonders reichlich bei niedriger Temperatur, das 1-Phenyl-3,4,4-trimethyl-5-thiopyrazolon. Diese anscheinend als Zwischenprodd. bei der Reduktion entstehenden Thiokörper lassen sich allgemein auf diesem Wege gewinnen, besonders dann, wenn die Einw. von P₂S₅ auf verd. Legg. der Pyrazolone geschieht. Einige dieser Verbb. sind gelb

gefärbt, besonders wenn in der 4-Stellung die H-Atome durch gewisse Radikale ersetzt sind.

I-Phenyl-3,4,4-trimethyl-5-thiopyrazolon, C₁₄H₁₄N₂S; Formel nebenstehend; zur Durst. erhitzt man das aus Dimethylacetessigester und Phenylhydrazin erhältliche

235-237° schm. — 1-Phenyl-3-methyl-4,4-diäthyl-5-thiopyrazolon, C₁₄H₁₈N₂S; aus dem entsprechenden Pyrazolon in Xylollsg. u. P₂S₅ bei ¹/₂ stdg. Erhitzen auf 115°. Breite, gelbe Prismen (aus A.), F. 80°. — 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon, C₁₀H₁₀N₂S; man erwärmt eine 10°/₀ig. Lösung von Phenylmethylpyrazolon in Xylol mit P₂S₅ ¹/₂ Stde. lang auf 125°. Weiße, kochsalzähnliche Krystalle (aus A.), F. 109°; l. in SS. u. Alkalien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3701—3. 28/9. [15/8.] Rostock. Chem. Inst. der Univ.)

A. Windaus und W. Vogt, Synthese des Imidazolyläthylamins. Die Imidazole, die vor kurzem von WINDAUS mit der Zuckergruppe verknüpft worden sind, stehen auch mit einigen Alkaloiden u. Eiweißkörpern in Zusammenhang; die nachstehend beschriebenen Verss. sind als Vorarbeiten für die Synthese des Pilocarpins und Histidins zu betrachten. — Als Ausgangsmaterial diente die β - α -Imidazolylpropionsäure (I.), die nach WINDAUS und KNOOP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1166; 40. 799; C. 1905. I. 1142; 1907. I. 1107; vgl. auch INOUYE, S. 140) aus Glyoxylsäure, Formaldehyd u. NH, dargestellt werden kann; sie ist identisch mit der durch Entamidieren des Histidins (II.) erhältlichen (KNOOP, WINDAUS, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 144; C. 1905. II. 830) Säure und läßt sich durch Überführen in den Ester, das Hydrazid, Azid u. Urethan zum β - α -Imidazolyläthylamin (III.) abbauen, das seinerseits auch durch CO₄-Abspaltung aus dem Histidin zu gewinnen sein muß. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid + NaOH wird diese Base zu dem Tribenzoylbutylentriamin der Formel IV. aufgespalten. - Bezüglich der Aufspaltung des Imidazolkerns mit Hilfe letzterer Rk. scheint die Gesetzmäßigkeit zu gelten, daß Imidazol, sowie seine α - u. β -Alkylderivate hierbei leicht, die μ -Alkylderivate da-

gegen nur schwer, und die tertiären Imidazole gar nicht durch $C_0H_5 \cdot CO \cdot Cl$ aufgesprengt werden; ist in der Seitenkette eine $NH_5 \cdot Gruppe$ vorhanden, so erfolgt die Umwandlung in acyclische Amine ebenfalls leicht, bei Anwesenheit einer COOH-Gruppe dagegen wiederum überhaupt nicht.

Kocht man die *Imidazolylpropionsäure* 6 Stdn. mit 15% ig. alkoh. HCl, so hinterbleibt beim Eindampfen das *Chlorhydrat des Äthylesters*, das, unter starker Kühlung mit Pottasche zerlegt, den freien, durch ein Gemisch aus 3 Tln. Ä. + 1 Teil 95% ig. A. extrahierbaren Ester liefert. Letzterer ist ein in W., A., Ä. ll. Öl, das man zur Reinigung am besten in das *Oxalat*, 2 C₈H₁₂O₂N₂, C₂H₂O₄ + H₂O, überführt; rhombische Blättchen aus W., Aceton oder Methylalkohol; F. 158%. Ausbeute 65% der Theorie. — *Pikrolonat*, C₁₈H₂₀O₇N₆. Hellgelbe Nadeln aus wenig A. + Ä.; F. 226% unter Zers.; ll. in sd. A., wl. in W., fast unl. in Ä. — β-α-Imidazolylpropionsäure-hydrazid, C₆H₁₀ON₄, durch 12-stdg. Kochen des Esters mit 50% ig. Hydrazinhydrat-

lsg. dargestellt; Krystallwarzen aus 4 Tln. A. + A.; F. 142°; ll. in A., W., unl. in A., PAc.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. schon in der Kälte, FEHLINHsche Fl. beim Erwärmen; das Chlorhydrat ist in alkoh. HCl wl. - Das Azid ist in A. anscheinend wl. u. ließ sich der wss. Lsg. nicht entziehen; das Hydrazid wurde deshalb in absol. A. mit Amylnitrit + HCl diazotiert, dann die Fl. nach mehrstündigem Stehen 8 Stdn. gekocht, eingedampft u. der das Urethan enthaltende Rückstand durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. HCl in salzsaurcs β-α-Imidazolyläthylamin (III.) umgewandelt. Fächerförmig avgeordnete Prismen aus A.; F. 2400 unter Zers.; sll. in W., wl. in A., unl. in A.; gibt im Gegensatz zum Imidazol und seinen Homologen mit Zinkhydroxyd- oder Silberoxydammoniak keine wl. Ndd., wird aber durch HgCl, + KOH, sowie Phosphorwolframsäure aus der wss. Lsg. gefällt. Ausbeute ca. 55% der Theorie. — Pt-Salz, C₆H₉N₃·H₂PtCl₈. Orange Prismen aus W.; färbt sich oberhalb 200° grauschwarz, ohne zu schm.; ll. in h. W., swl. in A. - Pikrat, C. H. N. 2C. H. O. N. Tiefgelbe, rhombische Prismen aus W.; F. 239° unter Zers.; zwl. in k. W. — Pikrolonat, C₂₅H₂₆O₁₀N₁₁. Dieses sehr charakteristische Salz krystallisiert aus ca. 450 Tln. sd. W. in gelben, büschelförmig angeordneten Nadeln, die bei etwa 266° unter Zers. schm. - Das symm. Tribenzoylbuten-1-triamin-1,2,4 (IV.) erhält man durch Schütteln des Chlorhydrats mit kleinen Mengen Benzoylchlorid + NaOH, solange noch ein Nd. ausfällt; Nadeln aus 75% ig. A.; F. 1910; Il. in A., Aceton, fast unl. in W., A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3691-95. 28/9. [3/8.] Freiburg i. B. Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab.)

Ludwig Knorr, Zur Kenntnis des Morphins. XIV. Mitteilung: Ludwig Knorr, Heinrich Hörlein und Clemens Grimme, Über das Allopseudokodein, ein neues Isomeres des Kodeins. Von den beiden bisher bekannten Isomeren des Kodeins entsteht das Pseudokodein durch Wanderung des Alkoholhydroxyls von Stellung 6 nach 8, ist also mit ersterem strukturisomer und bildet dementsprechend ein dem Kodeinon isomeres Keton, das Pseudokodeinon (KNORR, HÖRLEIN, S. 159, 919). Das Isokodein von SHRYVER u. LEES (Journ. Chem. Soc. London 79. 576; C. 1901. I. 1058) ist dagegen ein Gemenge (vgl. LEES, TUTIN, Proceedings Chem. Soc. 22. 253; C. 1907. I. 352); nach quantitativen Verss. der Vff. erhält man aus ihm mehr als 50% der Theorie an dem dem eigentlichen Isokodein entsprechenden γ-Methylmorphimethin, daneben jedoch noch ölige Methinbasen u. 5% eines Phenanthrenkörpers, dessen Pikrat bei 147-1480 fl. wird. - Bei Bemühungen, das Isokodein in reiner Form darzustellen, haben Vff. nun ein neues Kodeinisomeres isoliert, das in dem rohen Isokodein neben Pseudokodein in geringer Menge vorkommt. Diese Base ist mit dem Pseudokodein optisch isomer und hat deshalb den Namen Allopseudokodein erhalten; bei der Oxydation mit CrO, liefert sie Pseudokodeinon, enthält also das Alkoholhydroxyl ebenfalls in Stellung 8. Die Isomerie der beiden Pseudokodeine ist mithin sterischer Natur und beruht auf der verschiedenen räumlichen Anordnung von H und OH in Stellung 8. Hiernach wird es wahrscheinlich, daß auch Kodein und Isokodein ein optisch isomeres Paar sind. - Aus den von den Vff. zusammengestellten Tabellen geht hervor, daß die Abstammung der 6 Methylmorphimethine von den 4 isomeren Kodeinen bereits richtig erkannt ist, daß aber die genetischen Beziehungen der Kodeine zu den isomeren Morphinen noch der definitiven Aufklärung bedürfen. - In letzterer Beziehung ist neuerdings von OPPE ermittelt worden, daß die von SHRYVER und LEES gegebene Beziehung: α-Isomorphin -> Isokodeinjodmethylat -> γ-Methylmorphimethin zutrifft; ferner fand der genannte Schüler KNORRs unter den Prodd, der Hydrolyse des Chloromorphids noch ein neues Morphinisomeres, das y-Isomorphin auf (F. 278°; $[\alpha]_{\rm p}^{15} = -94^{\circ}$. — Jodnethylat: F. 295°; $[\alpha]_{\rm p}^{15} = -51^{\circ}$), das bei der Methylierung Pseudokodein ergibt. - Da das Kodein der Methyläther des Morphins ist, so blieb nur noch festzustellen, ob das Allopseudokodein dem β -Isomorphin zugehört; diese Frage scheint während der Drucklegung der vorliegenden Mitteilung durch LEES (S. 1249) bereits gelöst zu sein, der bei der Methylierung des Isomorphins ein öliges " β -Isokodeinon" erhielt, das mit dem Allopseudokodein der Vff. identisch zu sein scheint. Hiernach wäre das β -Isokodein von LEES tatsächlich der Methyläther des β -Isomorphins.

Die Isolierung des Allopseudokodeins aus dem bei der Hydrolyse des Bromokodids nach SCHRYVER und LEES resultierenden Gemisch von Basen gelang nach 2 Methoden: 1. Lösen des Rohisokodeins in essigsäurehaltigem W. oder Sprit und Zufügen von KJ; die hierbei ausfallenden Jodhydrate können durch ihre ungleiche Löslichkeit in h., absol. A. getrennt werden; das Pseudokodeinsalz l. sich in ca. 180 Tin. k. und 45 Tin. h. A., während das Allopseudokodeinsalz in sd. A. nahezu unl. ist. - 2. Das mittels sd. Acetanhydrid dargestellte ölige Gemisch der Acetylderivate wird in der doppelten Menge A. aufgenommen, wobei dann das wl. Acetylallopseudokodein auskrystallisiert. - Durch Zerlegen des Jodhydrats, bezw. Verseifen der Acetylverb. wurde das Allopseudokodein als schwach blauviolett fluorescierendes Öl gewonnen; $[\alpha]_{\rm b}^{16}$ in alkoh. Lsg. $=-228^{\circ}$. — Jodhydrat, C₁₈H₂₁O₃N·HJ. Spieße aus 10 Tln. sd. W.; zers. sich bei 280—285°; [α]p¹⁶ in W. = -153°. - Das Pseudokodeinjodhydrat krystallisiert aus W. in Blättchen mit 1H,0, die bei 260-265° unter Zers. schm.; $[\alpha]_{\rm D}^{15} = -57^{\circ}$. — Bei der Oxydation des Allopseudokodeins nach der von KNORR u. HÖBLEIN (Ber. Disch. Chem. Ges. 39. 4410; C. 1907. I. 352) für das Pseudokodein gegebenen Vorschrift wurden 33% der Theorie robes und ca. 20% reines Peudokodeinon vom F. 174-175° erzielt. -Acetylpseudokodein, C20 H23 O4N. Nädelchen aus A.; F. 194-195°. - Jodnethylat, C21H26O4NJ. Blättchen aus A., die an der Luft allmählich 1 Mol. Krystallalkohol verlieren und unter Gasentw. bei etwa 260° schm. - Allopseudokodeinjodmethylat, C10H14O1NJ. Rechteckige Blättchen aus Methylalkohol; F. ca. 2150 unter Aufschäumen; $[\alpha]_D^{15}$ in wss. Lsg. = -142° . — Liefert beim Kochen mit NaOH eine als L-Methylmorphimethin bezeichnete Base C10 H23 O2N, die sich - ebenso wie das ε-Isomere — durch Kochen mit alkoh. KOH nicht isomerisieren läßt; [α]p16 in alkoh. Lsg. = -178°. - Jodnethylat, C30 H26 O3NJ. Scheidet sich aus Methyl- oder Äthylalkohol in einer an die Krystallisation der Seifen, bezw. an fl. Krystalle erinnernden Art als gallertähnliche M. ab, deren Verh. unter dem Polarisationsmikroskop von LINCK untersucht worden ist; aus A. durch Bzl. gefällt, bildet die Verb. ein Pulver vom unscharfen F. 180°; $[\alpha]_{\rm D}^{18}$ in wss. Lsg. = -148°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3844-51. 28/9. [10/8.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ludwig Knorr, Zur Kenntnis des Morphins. XV. Mitteilung: Ludwig Knorr und Rudolf Waentig, Über Desoxykodein und Desoxydihydrokodein. Das Desoxykodein, C₁₈H₂₁O₂N (KNORR, HÖRLEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 376; C. 1907. I. 741) wird am besten durch Reduktion von Bromo- oder Chlorokodid mit Zinkstaub und A. (ohne Verwendung von S.) dargestellt; reduziert man die genannten Halogenverbb. mit Na + A., so ergibt sich eine — entgegen der früheren Annahme — von dieser Base verschiedene Verb. C₁₈H₂₂O₂N, das Desoxydihydrokodein. Die beiden Reduktionsprodd. sind einander in den physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, nur ist das Desoxykodein mit seinen Derivaten rechtsdrehend, während die Dihydroverb. und deren Abkömmlinge linksdrehen; das rechtsdrehende Desoxykodein geht bei der Behandlung mit Na + A. in die linksdrehende Dihydroverb. über. Desoxy- und Desoxydihydrokodein sind Phenolbasen, so daß bei ihrer Entstehung eine Aufrichtung des indifferenten Brückensauerstoffatoms im Kodein angenommen werden muß. Aus der Arbeit von KNORR u. ROTH (S. 922) ist bekannt, daß diese Aufrichtung des Brückensauerstoffatoms beim Übergang von Morphin in

Apomorphin, von Thebain in Thebenin und von Kodein in Pseudoapokodein unter der Einw. von Säuren ziemlich leicht eintritt; die vorliegenden Verss. zeigen nun, daß der gleiche Vorgang auch in neutraler oder alkalischer Fl. erfolgen kann. - Inzwischen von Roth ausgeführte Verss. haben ergeben, daß Kodein bei der Reduktion mit Na + A. oder beim Behandeln mit Na-Athylat sich in hochschm., ebenfalls in Alkali l. Derivate verwandelt, die wahrscheinlich dimolekulare Abkömmlinge des Kodeins sind; ähnliche Substanzen sind ferner von SCHNEIDER bei der Einw. von Na-Äthylat auf Kodeinon gewonnen worden. - Auf Grund der neuen Morphinformel von Knorr und Roth (S. 919) ergeben sich für das Desoxykodein und dessen Reduktionsprod. die Symbole I. und II.; der Unterschied in der Hydrierungestufe tritt deutlich in der abweichenden Beständigkeit der aus beiden durch erschöpfende Methylierung erhältlichen Methinbasen hervor: Die aus dem Methyldesoxykodeinjodmethylat durch Kochen mit NaOH darstellbare Methinbase III. ist äußerst labil und zerfällt in saurer Lsg. schon von selbst unter B. von Dimethylmorphol, während die aus dem Methyldesoxyhydrokodeinjodmethylat resultierende Methinbase IV. infolge ihres den Methylmorphimethinen entsprechenden Hydrierungsgrades relativ widerstandsfähig erscheint.

Zur Darst. des Desoxykodeins kocht man Chlorokodid (oder auch Bromokodid, bezw. Pseudochlorokodid) 6 Stdn. mit Zinkstaub und A. unter Durchleiten von CO. behufs besserer Durchmischung der Emulsion, treibt dann den A. ab, nimmt den zähen braunen Rückstand in wenig verd. HCl auf und gießt die Lsg. in mit viel Ä. überschichtete NaOH ein. Das Desoxykodein geht dann, trotz seines Phenolcharakters, fast vollständig in den A. über und hinterbleibt nach dem Trocknen beim Verdunsten desselben als gelbliches Öl. Aus feuchtem Ä, erhält man dagegen kompakte, wasserbaltige Krystalle und aus verd. Methylalkohol sechsseitig oder rhombisch ausgebildete Blättchen mit 1/2 Mol. H2O, die bei ca. 1260 unter Aufschäumen zu einem glasig erstarrenden Ol schm.; Il. in Alkoholen, Aceton, Bzl., Chlf., Essigester; unl. in W.; feisch gefällt in NaOH l.; aus einer solchen Lsg. fällt konz. Alkali das Na-Salz in Nadeln, die von W. leicht hydrolytisch gespalten werden; [α]₀16 in alkoh. Lsg. = +1200. - Chlorhydrat, C₁₈H₂₁O₂N·HCl. Kry6tallisiert aus 12 Tln. sd. A. in derben Prismen, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten, bei ca. 165° sintern und gegen 270° unter Gasentw. schm.; [α]p¹⁶ in wss. Lsg. = +86°. - Jodhydrat, C18H21O2N.HJ. Nadeln aus W.; schm. gegen 265° unter Zers. - Benzoat. Tetraeder aus A., konzentrisch gruppierte Nadeln aus W.; F. ca. 1880; [α]p15 in absol. A. = +1060. - Beim Kochen mit Acetanhydrid liefert Desoxykodein ein Monoacetylderivat als in A., Bzl., Aceton II., in W. und NaOH wl. Öl, das bei der Verseifung das Ausgangsmaterial zurückbildet. - Jodhydrat, Can Has OaN · HJ. Nadeln aus W.; F. unscharf 230°. - Jodnethylat, C21H28O3NJ. Gelbliche Nadeln

mit 1 Mol. A., die gegen 270° schm. — Desoxykodomethin entsteht, wenn man die wss. Lsg. des glasig erstarrenden Desoxykodeinjodmethylats mit NaOH kocht; gelbe Prismen aus A.; F. 162—164°; färbt sich an der Luft rasch dunkel. Charakteristisch ist das Nitrat C₁₉H₂₈O₂N·HNO₃: gelbe, sich am Licht nur langsam dunkel färbende Nadeln aus der essigsauren Lsg. der Base + KNO₃; F. 202°. — Methyliert man das Desoxykodein in alkal. Fl. mit Dimethylsulfat und setzt das entstandene Sulfomethylat mit KJ um, so erhält man das Methyldesoxykodeinjodmethylat in Blättchen, die nach voraufgehendem Sintern bei 251—252° schm.; [α]_D¹⁵ in alkoh. Lsg. — +108°. — Beim Kochen mit NaOH erfolgt Umwandlung in Methyldesoxykodomethin, das sich als in Ä. ll. Öl abscheidet, schon nach wenigen Tagen stark nach Amiubasen riecht und dann in SS. nicht mehr klar l. ist; beim Stehen in salzsaurer Lsg. zers. es sich unter B. von Methylmorphol. — Auch das Jodmethylat der Methinbase ist wenig haltbar: bereits beim Mischen der Komponenten in Ä. entsteht Dimethylmorphol, und beim Kochen mit NaOH bilden sich, neben Trimethylamin, weitere Mengen dieses 3,4-Dimethoxyphenanthrens.

Desoxydihydrokodein wird aus Desoxykodein oder Chlorokodid durch Reduktion mit Na + A. in fast theoretischer Menge erhalten; derbe Krystalle aus wasserhaltigem A., Blättchen mit 1/2 Mol. H₂O aus verd. Methylalkohol: [α]p¹⁵ in absol. A. = -24°; schm. bei ca. 132° und gleicht auch in den Löslichkeitsverhältnissen sehr dem Desoxykodein. - Chlorhydrat, C18H28O2N.HCl. Krystalle mit 1 Mol. C2H5.OH, die bei ca. 1550 unter Aufblähen schm. und in A. etwas leichter l. sind als das entsprechende Salz des Desoxykodeins; $[\alpha]_D^{15}$ in wss. Leg. = -17°. -Benzoat. Tetraeder aus Essigester; F. ca. 180°; in W., A., Essigester etwas leichter l. als Desoxykodeinbenzoat; $[\alpha]_D^{16} = -9^{\circ}$. — Das Methyldesoxydihydrokodeinjodmethylat, C10 H210 N, CH2J, wurde durch Behandeln des Desoxydihydrokodeins mit Dimethylsulfat und Umsetzen des Prod. mit KJ gewonnen; schmale Blättchen aus W., derbere Nadeln aus A.; F. 248-249° nach voraufgehendem Sintern; [α]_D¹⁵ in 99% ig. A. = -12°. - Methyldesoxydihydrokodomethin entsteht beim Kochen der Methinbase mit NaOH als ätherl. Öl; auch das ebenfalls nicht krystallisierbare Jodnethylat ist recht beständig, denn bei 1/3-stdg. Kochen mit konz. NaOH spaltet es nur 3% seines N-Gehaltes in Form einer flüchtigen Base ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3860-68. 28/9. [13/8.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Frances G. Wick, Spektrophotometrische Untersuchungen über das Absorptionsvermögen und die Fluorescenz des Resorufins. Häufig hat eine Konzentrationszunahme der fluoresceierenden Legg. eine Verschiebung des Maximums des Fluorescenzspektrums nach der Seite der längeren Wellen hin zur Folge. Das kann von einer wirklichen Änderung des Fluorescenzspektrums herrühren oder von einer Änderung des Absorptionsvermögens der Leg., wobei die kürzeren Wellen stärker absorbiert werden als die längeren. Die Verfasserin sucht das durch das Studium des Diasoresorufins zu entscheiden. Sie untersucht, ob die Absorption dieses stark fluoresceierenden Körpers dem Exponentialgesetz für optisch vollkommene Stoffe gehorcht, ob die Zunahme der Konzentration einer entsprechenden Zunahme der Schichtdicke gleichwertig ist, ob sich das Fluorescenzmaximum mit der Konzentration verschiebt.

Die Beobachtungsmethoden werden ausführlich beschrieben. Die Konzentration wird im Verhältnis 1:64 variiert. Die Absorption gehorcht dem Lambertschen Exponentialgesetz. Das Beersche Gesetz von der Äquivalenz von Schichtdicke u. Konzentration gilt nur für verd. Lsgg., in konz. Lsgg. gilt es, der unvollständigen Ionisation halber, nicht. Das nicht ionisierte Resorufin besitzt kein Fluorescenzvermögen und absorbiert schwächer als die ionisierte Substanz. Das Fluorescenzmaximum verschiebt sich mit der Konzentration. Korrigiert man aber für die —

in verschiedenen Teilen des Fluorescenzspektrums verschiedene — Absorption der vom Licht durchlaufenen Schichten (mathematisch oder graphisch), so bleibt die Lage des Fluorescenzmaximums strikte konstant bei 0,595 μ. Diese feste Lage des Fluorescenzmaximums ist mit der Ionentheorie vollkommen verträglich, ebenso mit der Theorie von Nichols und Merrit (Naturw. Rundsch. 20. 249; C. 1905. I. 1687), nach der die Fluorescenz von einer Art Dissoziation herrührt. (Physikal. Ztschr. 8. 681—92. 15/10. [29/7.] Cornell Univ. Phys. Inst.) W. A. Roth-Greifswald.

Frances G. Wick, Fluorescenzabsorption im Resorufin. NICHOLS u. MERRITT fanden (Naturw. Rundsch. 20. 249; C. 1905. I. 1687), daß eine Substanz während der Fluorescenz vorübergehend das Vermögen erwirbt, dieselben Wellenlängen zu absorbieren, welche sie emittiert. Doch ist diese Beobachtung später wieder bezweifelt. Die Verfasserin untersucht, nachdem sie die Absorption und die Fluorescenz des Diazoresorufins studiert hat (s. vorst. Ref.), nunmehr die Fluorescenzabsorption. Ein vor dem Spalt eines Spektrometers stehender Glastrog kann von zwei Seiten beleuchtet werden, ebenso kann das Licht seitlich oder vorn vollständig abgeschirmt werden. Mittels eines LUMMER-BRODHUNschen Prismas u. eines verstellbaren Spaltes wird die Durchlässigkeit der Lsgg. festgestellt, dann die Fluorescenz und schließlich beide zusammen. Wenn sich das Absorptionsvermögen während der Fluorescenz nicht ändern würde, müßte die Summe der ersten beiden Ablesungen gleich der dritten sein. Das ist nie der Fall, vielmehr findet stets eine Zunahme der Absorption statt ("Fluorescenzabsorption"). Die Fluorescenzabsorption ist für alle Werte der Durchlässigkeit in einer gegebenen Messungsreihe fast konstant. Sie geht nicht im Einklang mit den gewöhnlichen Absorptionsgesetzen vor sich; vielmehr entspricht einer Intensitätszunahme des auffallenden Lichtes nicht immer eine Zunahme der Absorption. Bei geringer Fluorescenz nehmen Fluorescenz und Fluorescenzabsorption gleichsinnig zu; bei einem gewissen Punkt wird Sättigung erreicht, und einer weiteren Zunahme der Fluorescenzintensität entspricht keine Zunahme der Fluorescenzabsorption mehr. Das gleiche gilt für den Zusammenhang zwischen der Dicke der absorbierenden Schicht und Fluorescenzabsorption. Es scheint somit, daß die aus dem durchgelassenen Lichte absorbierte Energie mit zunehmender Schichtdicke bis zu einer gewissen Grenze wächst, und daß jenseits dieser Grenze die Fluorescenzabsorption durch weitere Steigerung der Schichtdicke nicht geändert wird. Bei Veränderung der Wellenlänge folgt die Kurve der Fluorescenzabsorption durchaus der der Fluorescenz, und zwar für alle untersuchten Konzentrationen. Wird durch die Konzentration das Maximum der Fluorescenz (scheinbar! s. vorsteh. Ref.) nach den längeren Wellen hin verschoben, so wandert auch das Maximum der Fluorescenzabsorption nach der gleichen Seite. Das Maximum der Fluorescenzabsorption liegt also nicht an der Stelle des tatsächlichen Maximums der Fluorescenz, sondern an der Stelle des durch die Absorption verschobenen Maximums. (Physikal. Ztschr. 8. 692-98. 15/10. [29/7.] CORNELL-Univ. Phys. Lab.) W. A. ROTH-Greifswald.

Henry L. Wheeler, Untersuchungen über Pyrimidine: Uracil-4-carbonsäure. 23. Mitteilung. (Vgl. S. 1529.) Nach Müller (Journ. f. prakt. Ch. 56. 488; C. 98. I. 445) entsteht bei der Einw. von HCl auf eine eisessigsaure Lsg. von Oxalessigsäureäthylester u. Harnstoff unter Austritt von A. und W. ein Kondensationsprod. Es wurde als Uracil-4-carbonsäureester angesehen, ohne daß der Nachweis erbracht wurde, daß tatsächlich ein Pyrimidinderivat vorliegt. Es wäre möglich, daß bei der Kondensation nur die Oxalylgruppe beteiligt ist, und daß ein Derivat eines fünfgliederigen Ringes, der Ester der Pyvureidsäure (vgl. Gabriel, Liebigs Ann. 348, 89; C. 1906. II. 769) entsteht. Vf. hat den Müllerschen Ester darge-

stellt und fand, daß bei der Verseifung eine mit der Pyvureidsäure isomere, aber nicht identische S. entsteht. Wird diese S. entsprechend den Angaben Gabriels

mit Bromwasser behandelt, so geht sie unter Abspaltung von CO, in Dibrombarbitursäure (I.) über. Daraus geht hervor, daß die in Frage stehende Säure Uracil-4-carbonsäure (II.) ist, u. daß der MÜLLER-

sche Ester tatsächlich die ihm ursprünglich zugeschriebene Pyrimidinstruktur besitzt. Das Verhalten der Uracil-4-carbonsäure gegen Bromwasser bestätigt die GABRIELsche Folgerung, daß Pyvureid- und Malylureidsäure keine Pyrimidinderivate sind.

Bei der Uracil-4-carbonsäure ist die Carboxylgruppe bedeutend fester gebunden, als bei der isomeren 5-Carbonsäure. Während die letztere beim Erhitzen mit 20% ig. H. SO4 in Uracil übergeführt wird, ist dies bei der 4-Carbonsäure nicht der Fall. Uracil kann deshalb in den Nucleinsäuren nicht als 4-Carboxylderivat enthalten sein. Uracil-4-carbonsäure krystallisiert, abweichend von der isomeren Pyvureidsäure, mit 1 Mol. H.O. Die wasserhaltige S. hat die empirische Formel der Orotsäure, doch weicht ihr F., ebenso wie die FF. des Methyl- u. Athylesters von den FF. der Orotsäure und deren entsprechenden Estern ab. Verss., Uracil-4-carbonsäureester durch Einw. von Pseudoäthylthioharnstoffhydrobromid auf Oxalessigester in alkal. Lsg. zu erhalten, verliefen negativ. Es entstand kein Pyrimidinderivat, sondern ein Pseudothioharnstoffadditionsprod. oder Salz. Die vom Vf. und seinen Mitarbeitern so vielfach angewandte Methode zur Darst. von Pyrimidinen versagt auch bei anderen stark saueren Estern. So geben Acetylcyanessigester, CH₂COCH(CN)CO₂C₂H₅, und Oxalmalousäureester, C₃H₅OCOCOCH(CO₂C₃H₅)₂, wie Oxalessigester, Additionsprodd., während sich Oxalpropionsäureester, C, H, OCOCO. CH(CH₈)CO₂C₂H₈, mit Pseudothioharnstoff in normaler Weise unter B. von 2-Mercapto-4-carbathoxy-5-methyl-6-oxypyrimidin (vgl. Johnson, S. 1531) kondensiert.

Experimentelles. Uracil-4-carbonsäure, C₅H₄O₄N₂·H₂O (II.). B. aus dem nach MÜLLER (l. c.) dargestellten Äthylester durch Verseifen mit KOH. Mkr. Zwillingskrystalle (aus W.), F. 347° unter Zers., l. in h., wl. in k. W., swl. in A. Wird beim Kochen mit rauchender HNO₅ nicht verändert. Bei der Einw. von Bromwasser geht sie in Dibrombarbitursäure, C₄H₂O₃N₂Br₂ (I.), über. Lange, farblose Prismen, F. 235° unter Aufbrausen. Wurde auch durch Einw. von Bromwasser auf Barbitursäure dargestellt. — Uracil-4-carbonsäuremethylester, C₅H₆O₄N₂. B. Die methylalkoh. Lsg. der S. wird mit HCl gesättigt u. stehen gelassen. Nadeln oder Prismen (aus W.), F. 230°. Versetzt man die wss. Lsg. der S. mit der äquimolekularen Menge KOH, so erhält man das normale K-Salz, C₅H₆O₄N₃K, verfilzte Nadeln, die bei 355° noch nicht schm. Uracil-5-carbonsäure gibt unter gleichen Bedingungen ein saures Salz. Ba-Salz, (C₅H₆O₄N₃)₄Ba, Nadeln oder Prismen.

Verbindung C₁₁H₃₀O₅N₃ entsteht bei der Einw. von Pseudoäthylharnstoffhydrobromid auf Oxalessigsäureäthylester in alkal. Lsg. Kugeln farbloser Nadeln (aus gleichen Teilen A. und W.), F. 133—134°, ll. in A., wl. in W. Beim Kochen mit HCl oder HBr wird ein Prod. (Nadeln oder Prismen, aus W., F. 206—207°, sll. in A.) gebildet, das S, aber keinen N enthält und, da es kein Pyrimidin sein konnte, nicht weiter untersucht wurde. Bei Einw. von Acetylcyanessigsäureäthylester auf Pseudoäthylharnstoffhydrobromid in alkal. Lösung entsteht ein Additionsprodukt C₁₀H₁₇O₃N₃S (farblose Zwillingskrystalle, aus A., F. 159° unter Aufbrausen), das beim Kochen mit Alkali, SS. oder Essigsäureanhydrid zers. wird. — Verbindung C₁₇H₃₂O₇N₄S₂, aus Oxalmalonsäureäthylester und Pseudoäthylthioharnstoff. Säulen (aus A.), F. 181° unter Aufbrausen, sll. in h. W., l. in A. Die Zus. entspricht einem Additionsprod. aus 2 Mol. Pseudothioharnstoff und 1 Mol. Ester. (Amer.

Chem. Journ. 38, 358-66. September. [Mai.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

Emil Fischer und Emil Abderhalden, Bildung von Polypeptiden bei der Hydrolyse der Proteine. Der Inhalt dieser Abhandlung ist im wesentlichen bereits nach Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin S. 545 referiert. Nachzutragen ist folgendes: Ein Dipeptid der Glutaminsäure, die einen erheblichen Bestandteil vieler Proteine bildet, fanden die Vff. unter den Spaltprodd. des Gliadins. Durch Vergleich mit einem synthetischen Präparat wurde es als l-Leucyl-d-glutaminsäure, C11 H20 O5 N2, erkannt. Es wurde mit Hilfe der geringen Löslichkeit seines Ag-Salzes (eines anfangs weißen, bald dunkel werdenden Nd.) isoliert. Krystalle (aus h. W. u. A.), F. unscharf gegen 232° (korr.) unter Zers. $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. HCl = +10,20°; gibt bei der Hydrolyse mit 25% ig. H.SO4 quantitativ l-Leucin und Glutaminsäure. - Bei der Hydrolyse des Elastins erhielten die Vff. ein Dipeptid, von welchem sie vermuteten, daß es eine Kombination von Glykokoll u. Valin sei. Inzwischen von H. Scheibler synthetisch dargestelltes aktives Glycylvalinanhydrid gleicht in jeder Beziehung, besonders auch bezüglich der eigentümlichen Krystallisationsphänomene, dem Prod. aus Elastin, so daß die Identität beider Präparate sehr wahrscheinlich ist. - In einer Fußnote bemerkt E. FISCHER und weist nach, daß der Anspruch von P. A. LEVENE (S. 613) auf die Entdeckung des ersten krystallisierten Derivats eines Dipeptids aus Proteinen in jeder Beziehung unberechtigt ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3544-62. 28/9. [30/7.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

Physiologische Chemie.

U. Suzuki u. K. Yoshimura, Über die Verbreitung von "anhydrooxymethylendiphosphorsauren Salzen" oder "Phytin" in Pflanzen. Das von Posternak (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 42 405; C. 1904. II. 717) mit Phytin bezeichnete Ca-Mg-Salz der Anhydrooxymethylendiphosphorsäure wurde von den Vff. in zahlreichen pflauzlichen Gebilden nachgewiesen und hierbei gefunden, daß der größte Teil des P in Pflanzensamen in Form von Phytin, während in Wurzeln, Zwiebeln u. Obst der anorganisch gebundene P vorherrscht. Das V. von Phytin in Knochen ist zweifelhaft. Zur Darst. des Phytins extrahieren Vff. 100 g Reiskleie, die etwa 8% Phytin enthält, mit A., kochen zweimal mit 95% igem A. aus, verteilen den Rückstand in 40 ccm 0,2% ig. HCl, filtrieren nach 6 Stunden, fällen mit absol. A., filtrieren nach 24 Stunden und waschen mit 50% ig. A., absol. A. und A. Das noch zweimal durch Auflösen in 0,2% ig. HCl und Fällen mit absol. A. gereinigte Prod., ein weißes, nicht hygroskopisches Pulver, verlor beim Glühen 27,31% und enthielt 23,48% P, 17,48% Mg u. 5,18% Ca; l. in k. W. mit schwach saurer Rk., ll. in verd. Mineralsäuren, unl. in Methylalkohol, A. u. Essigsäure. Die wss. Leg. scheidet beim Kochen weiße Flocken aus, die sich beim Erkalten wieder lösen, u. wird durch Mo-Leg., Pb-Acetat, Cu-Acetat u. BaCl, gefällt. AgNO, gibt weißen, in HNO3 wieder l. Nd. Aus kohlehydrat- u. eiweißreichen Samen läßt sich Phytin durch 0,2% ig. HCl nur unvollständig ausziehen, wohl aber, wenn man die Stärke verkleistert und mit P-freier Diastase verzuckert.

Bei der Best. der Phosphorsäure im Pflanzenextrakt fanden Vff., daß die gewöhnliche Molybdänmethode dieselben Resultate lieferte wie das Verf. von Hart u. Andrew unter Anwendung einer Mo-Lsg. mit sehr wenig HNOs, und wie das Verf. von E. Schulze und Castoro, das auf der Löslichkeit der frisch gefällten Di- und Tricalciumphosphate in neutraler Ammoniumcitratlsg. beruht. Die von anderen Autoren beobachteten Abweichungen rühren wahrscheinlich daher, daß

die Einw. eines in den Samen vorhandenen, Phytin spaltenden Enzyms (siehe nachsteh. Ref.) nicht ausgeschaltet wurde. (Bull. College of Agric. Tokyo 7. 495—502. 24/9.)

MACH.

U. Suzuki, K. Yoshimura u. M. Takaishi, Über ein Enzym, "Phytase", das "Anhydrooxymethylendiphosphorsäure" spaltet. Bei in W. suspendierter Reiskleie wird die organische P-Verb. nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gel. u. unter B. von Phosphorsäure gespalten. Dies Verhalten ist nach den Verss. der Vff. auf die Einw. eines Enzyms zurückzuführen, dessen Isolierung aus entfetteter Reiskleie gelang, und für das Vff. die Bezeichnung "Phytase" vorschlagen. Das P-freie, im Lichte wie im Dunklen wirksame, weder diastatische, peptische, noch tryptische Wrkg. zeigende, in W. ll. Enzym wurde auch in keimenden Samen nachgewiesen; es spaltete aus Phytin (siehe vorsteh. Ref.) energisch Phosphorsäure ab, eine Wrkg., die von anderen Enzymen nicht geäußert wurde, nur Emulsin, das vielleicht unrein war, spaltete etwas Poo ab. Als weiteres Spaltungsprod. des Phytins wurde Inosit nachgewiesen. Diese enzymatische Spaltung des Phytins spricht stark für das ursprüngliche Vorhandensein von Inosit, so daß die Phytinsäure als Inosithexaphosphorsäure, C.H. [O.PO.(OH)], aufzufassen wäre, zumal weder die Abspaltung von Formaldehyd aus Phytin, noch die Umwandlung von Formaldehyd in Inosit gelang. (Bull. Coll. of Agric. Tokyo 7. 503-12. 24/9.)

Wyndham R. Dunstan und Thos. A. Henry, Das cyanbildende Glucosid des Leins. Vff. wollen das zuerst von Jobissen u. Hairs (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] 21. 5; C. 91. II. 702) im Flachs aufgefundene und teilweise beschriebene Glucosid Phaseolunatin statt Linamarin genannt wissen, weil es sich mit dem von Vff. in Phaseolus lunatus aufgefundenen und genau beschriebenen Glucosid (Proc. Royal Soc. London 72. 285; C. 1903. II. 1333) nach späteren Unterss. der Vff. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie B. 145; C. 1906. II. 893) identisch erwiesen hat. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 790 bis 793. 27/9. [6/7.*] London S. W. Imperial Inst.)

A. Jorissen, Das Linamarin, das Cyanwasserstoffsäure erzeugende Glucosid, Antwort auf die Mitteilung der Herren Dunstan und Henry. (S. voranst. Referat.) Vf. begründet die Prioritätsansprüche des Namens Linamarin gegenüber dem von Dunstan u. Henry vorgeschlagenen Namen Phaseolunatin für das HCN-bildende Glucosid des Flachses (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 793—98. 27/9. [6/7.*] Lüttich. Inst. de pharmacie de l'Univ.).

Alfred Gilkinet, Linamarin. Vf. spricht sich in einem Begleitwort zu der vorstehenden Mitteilung gleichfalls für den Namen Linamarin gegenüber Phaseolunatin aus und findet die Berechtigung der Prioritätsansprüche JORISSENS in einem langjährigen wissenschaftlichen Brauch begründet. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 799—800. 27/9. [6/7.*].)

C. Gerber und S. Ledebt, Kochsalz als Sensibilisator pflanzlicher Labfermente. Gekochter Milch gegenüber wirkt NaCl als starker Beschleuniger der Koagulation durch Säfte der Broussonetia papyrifera und Ficus carica. 1,20 g im 1 genügen, um den inaktiven Saft zu aktivieren; 80 g im 1 sind noch ohne Schädigung. Gegenüber roher Milch ist die Wrkg. schwächer. NaCl spielt bei pflanzlichen Laben eine ähnliche Rolle, wie Ca-Salze bei tierischen. Niedrige Temperaturen wirken verzögernd, mittlere beschleunigend, bei erhöhten Temperaturen wird die Wrkg.

bei roher Milch wieder geringer, während sie bei gekochter Milch anbält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 577—80. [30/9*.].)

Georges Dreyer u. Olav Hanssen, Untersuchungen über die Gesetze der Lichtwirkung auf die Glucoside, Enzyme, Toxine und Antikörper. Vff. prüften für zwei Glucoside, Saponin und Cyclamin, für drei Enzyme, Lab, Trypsin und Papayotin, für zwei Toxine, Ricin und Abrin und für ein Immunseram, Coliagglutimin die hämolytische Kraft, die Agglutinationswrkg. auf Blut und Bakterien u. die enzymatische Wrkg. unter dem Einfluß der Bestrahlung mit einer Silberelektrodenlampe. Die Bestrahlung fand in Quarzgefäßen bei 15-16° statt. Die Resultate sind die folgenden: 1. Das Licht schwächt die Wrkg. der genannten Stoffe. 2. Diese Abnahme wird vorwiegend durch ultraviolette Strahlen veranlaßt. 3. Sie entspricht bei fortdauernder Bestrahlung einer monomolekularen Rk., ausdrückbar durch die Formel $\frac{dx}{dt} = k \ (a-x); \ (x = \text{Menge des in der Zeit } t \text{ veränderten Körpers}).$ 4. Die beiden Glucoside spalten bei starker Bestrahlung Zucker ab. 5. Das Licht wirkt koagulierend auf Eiweißlsgg. 6. Nimmt man bei der Koagulation der letzteren die Abnahme der Durchsichtigkeit in der Zeiteinheit als Maß, so gelangt man zu der Formel einer monomolekularen Rk. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 564-66. [30/9*.].)

Bertani Tomei, Gegen die Peronospora der Weinstöcke. Versuche während der Weinernte 1906 in Langhirano. Das Jahr 1906 war der Entw. der Peronospora durchaus nicht günstig. Aber auch in solchen Jahren sollten die Weinbauer von der üblichen Bespritzung nicht absehen. Für diese Zwecke eignet sich am besten, wie schon auch von anderer Seite gezeigt worden ist, eine Brühe, bereitet mit 0,5% CuSO4 und CaO bis zur Neutralisation, die sich auch im Vergleich zu allen anderen vorgeschlagenen Brühen am billigsten stellt. Natürlich muß man, wenn es erforderlich, bei Regen und dergl., die Bespritzung sofort wieder vornehmen. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 371—90.)

J. Lifschütz, Die Oxydationsprodukte des Cholesterins in den tierischen Organen (Knochen — Blut). 2. Mitteilung. (1. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 436; C. 1907. I. 627.) Es ist dem Vf. gelungen, die bisher nur im Schweißfette der Schufwolle beobachteten Oxydationsprodd. des Cholesterins in den Fettgebilden des Blutes und der Knochen mit Sicherheit nachzuweisen. Erleichtert wurden die Unterss. durch die scharfen optischen Merkmale, welche wenigstens die ersten Stufen jener Oxydationsprodd., das Oxycholesterin, C20H42(OH)3, und dessen ätherartige Vorstufe, die Verb. (C26 H43 O), O in Eg. + H2SO4 in der Kälte in Farbe und Spektrum zeigen. - Die Leg. von Knochenfett in Eg. + H2SO4 gibt weder Grünfärbung, noch das Absorptionespektrum des Oxycholesterins. Verseift man jedoch das Fett mit alkoh. KOH, so zeigt das mittels Ä. isolierte Unverseifbare desselben beide Rkk. in kräftiger und charakteristischer Weise. Die Verseifung u. die sorgfältige Trennung von den Fettsäuren ist nötig, weil die Oxycholesterine in ihren Esterverbb., bezw. in Ggw. von Ölsäure die Essigschwefelsäurerk. nicht geben. -Der A.-Extrakt von entfettetem Knochenschrot des Handels zeigte, in gleicher Weise behandelt, die gleichen Rkk.

Zum Nachweis der Cholesterinoxydationsprodd. im Blut wurde frisches, auf dem Wasserbade gut eingetrocknetes Rinderblut fein zermahlen und mit Benzin 6 bis 8 Stdn. lang extrahiert. Die 1,5—1,8% vom Trockenblut betragende, klebrige Fettmasse ist ll. in allen Fettlösungsmitteln, wl. und nur teilweise in A.; sie liefert sowohl starke Cholestolrk., wie kräftige Grünfärbung u. scharfes Spektrum. — Noch

deutlicher gibt diese Rkk. das aus dem Fett isolierte Unverseifbare, welches Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse eines Gemenges von Cholesterin und dessen neutralen Oxydationsprodd. besitzt. Vf. beschreibt eingehend das hierbei auftretende Absorptionsspektrum. Aus der großen Intensität der Essigschwefelsäurerk. geht hervor, daß hier die Oxycholesterine gegenüber dem Cholesterin in überwiegender Menge vorhanden sind. - Das aus dem verseiften Teil frei gemachte Fettsäuregemisch besitzt die Säurezahl 181,44, ist unl. in W., Il. in A. und zeigt keine der erwähnten Rkk. - Isocholesterin war weder im Knochen-, noch im Blutfette vorhanden. - Beim Lösen des zuletzt erwähnten Fettsäuregemisches in Benzin bleibt ein kleiner Teil ungel., der vielleicht aus Cholesterincarbonsäure besteht. - Hierüber, sowie über Unterss. der anderen tierischen Organe, Hirn, Leber, Pankreas etc., beabsichtigt der Vf. später zu berichten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 140-47. 4/9. [30/7.] Bremen.)

Hideyo Noguchi, Über eine lipolytische Form der Hämolyse. Vf. hat in der Pankreaslipase ein komplexes Hämolysin gefunden. Die durch A-Fällung einer Pankreasemulsion dargestellte, durch A. von Fett befreite Lipase ist hämolytisch unwirksam, erzeugt aber im Verein mit einem nicht hämolytischen höheren Neutralfett vollständige Hämolyse. Dieselbe ist auf die Wrkg. freier Fettsäuren, erzeugt durch die Spaltung des Fettes, zurückzuführen. Die Lipase wurde aus Hunde- oder Meerschweinchenpankreas dargestellt; als Neutralfette dienten Triolein, Butter und Fettgemische tierischer Herkunft. Es wird die Hemmung der lipolytischen Hämolyse durch KCN u. NaF und die beschleunigende Wrkg. einer 1/500-n. Lsg. von taurocholsaurem, glykocholsaurem und cholsaurem Na festgestellt. (Biochem. Ztschr. 6. 185-91. 1/10. [14/8.] New-York. ROCKEFELLER Institut for Medical Research.)

Hideyo Noguchi, Über die chemische Inaktivierung und Regeneration der Komplemente. Aus der Tatsache, daß die Komplementeigenschaften des Serums von selbst verschwinden, und physikalische Wrkgg., wie Licht u. Wärme, Inaktivierung hervorrufen, ist der Schluß gezogen worden, daß Komplemente sehr labile Verbb. sind. Von der Möglichkeit ausgehend, daß nicht die Komplemente, sondern das Medium, in dem sie sich befinden, leicht Veränderungen, die die Inaktivierung veranlassen, erleidet, prüft Vf. die Wrkg. von SS. und Alkalien auf die Aktivität der Komplemente. Jede S., die stärker als CO, und höhere Fettsäuren ist, inaktiviert Komplemente in einer Konzentration von etwa 1/40-n. bei zweibasischen SS., wenn diese einer gleichen Menge Serum zugesetzt wird. Im Maße, wie die Wertigkeit der S. zunimmt, verringert sich die erforderliche Menge. Verschiedene Alkalien inaktivieren, wenn sie in einer Konzentration von etwa 1/80-1/40-n. vorhanden sind, doch verschieden stark. NaOH wirkt schnell, aber weniger ausgesprochen, als NHs, von dem eine größere Menge als von NaOH erforderlich ist. Ca(OH), ist weniger wirksam. Salze von starken SS. und schwachen Basen inaktivieren nur in hohen Konzentrationen (etwa 1/1-n.). Salze starker SS. mit schwachen Basen sind in 1/10-n. oder noch schwächeren Lsgg. wirksam. Salze von schwachen Basen und schwachen SS. besitzen keine inaktivierende Eigenschaft.

Die Wrkg. der Komplemente kann gänzlich oder teilweise durch Entfernung der Zusätze mittels Neutralisation oder Fällung wieder hergestellt werden. Das Mileu ist demnach von großem Einfluß. Es wird die Ansicht erwähnt, daß die Komplemente Salze der Ölsäure oder höherer Fettsäuren mit organischen Basen sein könnten. Bezüglich der Methodik sei auf das Original verwiesen. (Biochem. Ztschr. 6. 172-84. 1/10. [9/8.] Neu-York. ROCKEFELLER, Inst. für Medical Research.)

mit Pyogenes communis. Bei Verss., die Vf. mit Blutserum, das in vitro infiziert wurde, nach Methoden, die im Original nachzusehen sind, anstellte, fand er, daß die pathogenen Agenzien das Serum durch Spaltung zwar chemisch verändern, sich aber darauf beschränken, Albumin in Globulin zu verwandeln, ohne Albumosen zu bilden. Diese chemische Veränderung findet sich in gleicher Weise bei Verss. in vivo; die Existenz der Toxalbumosen ist demnach noch nicht bewiesen. Die Globuline lassen sich durch verd. wss. Salicylsäurelsg. fällen und so von Albuminen trennen. (Biochem. Ztschr. 6. 149—57. 1/10. [23/7.] Bologna. Inst. f. pathol. Anatomie der Univ.)

Max. Oker-Blom, Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung. X. Mitteilung. Einige Gleichgewichtsbeziehungen des Serumeiweiβes zu anderen Serumbestandteilen. Serumeiweiβ besitzt ein selbständiges Diffusionsbestreben und ist daher auch osmotisch wirksam. Es besitzt die Neigung, mit Vorliebe in eine NaCl-Lsg. einzuwandern, deren NaCl-Gehalt höher als der des eigenen Serums ist. (Skand. Arch. f. Physiol. 20. 102—14. 11/10. Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

W. Profitlich, Untersuchungen über die elementare Zusammensetzung der Leber. Vf. bestimmt nach im Original einzusehenden Methoden die Trockensubstanz, den Glykogen-, Stickstoff-, Fett- und Aschengehalt, sowie C u. H der nicht entfetteten Trockensubstanz und kommt zu folgenden Resultaten: 1. Das Lebergewicht bei Hunden betrug 3,31—3,73% des Körpergewichts. — 2. Der Trockensubstanzgehalt der Leber stand zu ihrem Wassergehalt im Mittel im Verhältnis bei Hunden: 1:2,42; bei Ochsen: 1:2,52. — 3. Die Hundelebern enthielten folgende Mengen an Glykogen, Fett und Stickstoff:

			Ge	wi	cht der Leber	Glykoge	en	Fett		Stickst	toff
Hund	I	-		7-13	220,3 g	2,696	2	6,879	g	8,17	g
17	II	1			315,5 g	17,12	9	12,24	g	7,57	g
17	ш				269,0 g	9,79	g	14,39	g	9,08	g
11	IV				255,0 g	5,78	g	12,49	g	8,87	g

Hund I. war im Hungerzustand gehalten worden. Während der prozentige N-Gehalt der Lebern gut genährter Hunde nur wenig schwankt, differieren die entsprechenden Werte bei Ochsenlebern bis fast 1%. Die C- und H-Gehalte schwanken beträchtlich. Das Verhältnis von N zu C im Fleischreste der Lebern, der "Fleischquotient", beträgt für sämtliche untersuchten Lebern im Mittel 1:3,15. (PFLUGERS Arch. d. Physiol. 119. 465—82. 28/9. Bonn. Physiol. Inst. d. Univ.) Löß.

G. Buglia, Über die physikalisch-chemischen Änderungen der Muskeln während der Ermüdung. Vf. stellt an Hunden Verss. über die Schwankungen des osmotischen Druckes und der elektrischen Leitfähigkeit des Muskels, bezw. des aus dem lebenden Tiere gewonnenen Muskelsaftes während einer allmählich steigenden Arbeit bis zur Ermüdung an. Die Muskelarbeit wird durch Faradisation hervorgebracht. Es zeigt sich, daß die Gefrierpunktserniedrigung des Saftes normaler Muskeln stets größer als die des Blutserums desselben Tieres ist, die elektrische Leitfähigkeit hingegen diese Unterschiede nicht zeigt. Bei ermüdeten Tieren wird der osmotische Druck des Blutes gesteigert, aber keineswegs im Verhältnis zur Dauer der Ermüdung, während die elektrische Leitfähigkeit des Serums sich von der normalen nicht unterscheidet. Leitfähigkeit und osmotischer Druck der ermüdeten Muskeln hingegen zeigen bei genügend langer Ermüdung konstante Verminderung. Es wird versucht, diese Ergebnisse theoretisch zu deuten. (Biochem. Ztschr. 6. 158—71. 1/10. [3/8.] Neapel. Physiolog. Inst. d. Univ.)

- G. Bonamartini, Einwirkung neutraler Salse auf die Koagulationstemperatur eines der Muskelalbumine. Nach den Unterss. findet sich im Ochsenmuskel ein Albumin, das bereits bei 42° koaguliert u. sich von dem bisher bekannten typischen Muskelalbumin, bei 73° koagulierend, sowie von dem Myoglobulin von HALLIBURTON und dem Albumin des Muskelserums von KUHNE unterscheidet. Dieses bei 420 koagulierende Albumin ist wohl identisch mit dem von DEMANT beschriebenen, wenn dieser auch den Koagulationspunkt seines Albumins zu 47° angibt. Die Konzentration der Lsg. und die der natürlichen Salzlsgg. hat auf die Koagulationstemperatur keinen Einfluß, wohl aber die Ggw. künstlich zugefügter Salze (NH,Cl, NaCl, (NH₄)₂SO₄, sowie MgSO₄), die die Koagulationstemperatur erniedrigen, und zwar um so mehr, je größer die Menge des zugefügten Salzes, und je stärker die Konzentration des Albumins ist. Die verschiedenen Salze wirken verschieden, NH4Cl z. B. am stärksten, und hängt die Wrkg. der Salze wahrscheinlich mit dem Grade ihrer Dissoziation in ihre Ionen zusammen. (Gaz. chim. ital. 37. II. 190-200. 29/8. [3/7.] Rom. Hygien. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.
- 8. Dombrowski, Untersuchungen über die chemische Natur des Grundfarbstoffs des Urins. Nach Eindampfen von frischem Urin im Vakuum und Abscheidung der Salze erhält man das Urochrom durch Fällen mit Cu-Acetat in schwach saurer Lsg. Für die Analysen wurde außer dem freien Farbstoff das Ca- und das Ag-Salz bereitet. Im Mittel enthält das Urochrom: C 43,09%, H 5,14%, N 11,15%, S 5,09%, O 35,53%. Es ist, ebenso wie seine Salze, amorph, leicht zersetzlich und gibt bei gewöhnlicher Temperatur seinen S an Alkalien ab. Urochrom enthält eine Pyrrolgruppe, die in alkoh.-saurer Lsg. an der Luft sich polymerisiert und ein dem gewöhnlichen polymerisierten Pyrrol identisches Spektrum liefert. Durch h. HCl spaltet Urochrom Uromelan, einen schwarzen, S-haltigen Farbstoff, ab, der vielleicht zur Klasse der schwarzen Pigmente der Haare u. a. gehört. In 24 Stunden werden etwa 0,4—0,7 g Urochrom ausgeschieden; die Menge steigt bei Infektionskrankheiten. Wahrscheinlich stammt das Urochrom aus dem Eiweißzerfall. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 575—77. [30/9.*].)
- M. Siegfeld, Die Einwirkung mäßiger Wärme auf das Labferment. Vf. hat nachgewiesen, daß durch Erwärmen von Lablsgg. auf 30-40° die Labstärke geschwächt wird, und zwar um so stärker, je länger diese Einw. anhält, und je verdünnter die geprüften Lablsgg. sind. In der Annahme, daß hierbei hydrolytische Zerss. beteiligt sind, geschah bei einigen Verss. die Verdünnung der Labpräparate nicht mit W., sondern mit 10% ig. und mit gesättigter NaCl-Lsg. Während nun eine Einw. von 40° auf wss. Legg. fast eine völlige Vernichtung der Labstärke herbeiführte, fand bei Verwendung von 10% ig. NaCl-Lsg. nur eine Verminderung derselben um etwa die Hälfte, und bei Anwendung von gesättigter NaCl-Lsg. nur um etwa 10-14% statt. Da konz. Lablsgg. erhebliche Mengen NaCl enthalten, ist ihre höhere Widerstandskraft gegen die Einw. von Wärme vielleicht auf diesen Gehalt an NaCl zurückzuführen. NaCl ist ohne nennenswerten Einfluß auf das Ergebnis der Labprüfung. Vgl. hierzu auch: WEIGMANN, "Die Gärungen der Milch und der Abbau ihrer Bestandteile", sowie: Korschun (Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 141; C. 1902. II. 1138). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 426-30. Oktober. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) RUHLE.
- M. Arinkin, Zur Kenntnis der Toxine (Endotoxine) der Vibrionen. Die umfangreiche Unters. beschäftigt sich mit den hämolytischen Eigenschaften des Vibrio Naskin unter verschiedenen physikalischen, bakteriologischen und chemischen Bedingungen. (Biochem. Ztschr. 6. 226—50. 1/10. [16/8.] Berlin. Pathol. Inst. d. Univ.)

E. P. Cathcart, Über die Zusammensetzung des Hungerharns (cf. S. 929 und 1181). Die Stoffwechseluntersuchung bei einem Hungerkünstler während einer zweiwöchentlichen Hungerperiode wird in der vorliegenden Unters. wesentlich auf die Zus. des Harns ausgedehnt. Die Hauptwerte finden sich in der folgenden Tabelle:

Tag des	Au	sscheidung	STATE STATE OF THE			
Experi- ments	Gesamt-N	Harnstoff			Kreatin u. Kreatinin	S mand would be to the comment of th
3 4 5 6 I. II. III. IV.	17,25 15,81 16,64 16,45 10,51 14,38 13,72 13,72	15,06 13,83 13,33 14,60 8,96 12,65 12,26 11,23	0,62 0,62 0,58 0,52 0,40 0,67 0,73 1,30	0,12 0,15 0,15 0,17 0,12 0,06 0,06 0,08	0,52 0,51 0,53 0,44 0,50 0,43 0,52	Eier- u. Milchdiät
V. VI. VII. VIII. IX. X. XI. XII.	10,77 9,67 9,52 - 8,38 8,49 8,77	8,39 7,36 6,76 — 6,02 6,26 6,62	1,35 1,22 1,41 — 1,17 1,10 1,05	0,10 0,12 0,12 0,16 0,16 0,16 0,17	0,43 0,42 0,43 	Hunger
XIII. XIV. 1 2 3 4	7,78 7,43 3,58 2,84 8,46	5,99 5,80 2,29 1,76 6,98	0,73 0,52 0,35 0,31 0,32	0,17 0,24 0,18 0,14 0,16	0,34 0,40 0,38 0,41 0,41	Stärke- u. Sahnen- diät Eier- und Milchdiät

Zahlreiche Einzelheiten und die Schwankungen der anorganischen Bestandteile im Hungerharn sind im Original einzusehen. (Biochem. Ztschr. 6. 109—48. 1/10. [18/7.] Glasgow. Univ.)

Löb.

0. Kellner, Untersuchungen über den Eiweißbedarf der Milchkühe. Im Verlauf von Unterss., die den gesamten Stoff- und Energieumsatz der Milchkühe aufklären sollen, konnte Vf. nachweisen, daß fast die ganze Menge des verdauten Rohproteins, die über den Erhaltungsbedarf hinaus gereicht worden war, in die Milch übergegangen ist. Durch diese Verss., die auch von anderen Autoren bestätigt sind, geht hervor, daß das milchgebende Tier bei reichlicher Kohlehydratzufuhr und gleichzeitiger Einschränkung der verdaulichen, N haltigen Stoffe des Futters gezwungen werden kann, mit dem verabreichten Rohprotein außerordentlich haushälterisch umzugehen. Eine Übertragung dieser Resultate auf die Praxis hält Vf. für gewagt, da erst durch ausgedehnte Verss. nachzuweisen wäre, wie weit man mit der Proteinzufuhr herabgehen kann, ohne die Milchleistung zu beeinträchtigen. Auch über das Minimum an Eiweiß, das zur Erzeugung einer bestimmten Menge Milch notwendig ist, ließ Vf. Verss. anstellen. Diese Frage ist unzertrennlich mit der Frage nach der Wrkg. der nicht eiweißartigen Substanzen des Futters verbunden. Es ist schon von mehreren Seiten nachgewiesen, daß das Asparagin beim Wiederkäuer eine "eiweißsparende" Wrkg. entfaltet, sofern die Nahrung eiweißarm, aber kohlehydratreich ist. Desgleichen hatte Vf. früher festgestellt, daß auch Ammoniumsalze in gleicher Richtung wirken. Da milchgebende Tiere ebenso wie

wachsende Tiere ein stark ausgeprägtes Eiweißbedürfnis haben, eignen sich dieselben besonders zu Unterss. über die Bedeutung der nicht eiweißartigen N-Substanzen. Als Ersatz für Klebermehl erhielten die Tiere essigsaures Ammonium und Stärkemehl in die Ration, und es gelang, einen recht erheblichen Teil des verdaulichen Nahrungseiweißes durch Ammoniak zu ersetzen, sofern man durch gleichzeitige Kohlehydratgabe den Stärkewert etwas erhöhte. Vf. schließt aus diesen Verss., daß es N-Substanzen nicht eiweißartiger Natur gibt, die wahrscheinlich im Futterbrei in Eiweiß umgewandelt, in Ggw. zureichender Mengen Kohlehydrat bei der Milchbildung an die Stelle des Nahrungseiweißes treten können. (Milch-Ztg. 36. 469—70. 5/10. Möckern. Kgl. landw. Versuchsstation nach Sächs. Landw. Zeitschr. 1907. Nr. 35.)

Giuseppe Franchini, Über den Ansatz von Lecithin und sein Verhalten im Organismus. Die Ergebnisse der umfangreichen Unters., deren Methodik u. Daten im Auszuge nicht wiedergegeben werden können, sind folgende:

1. Lecithinfütterung steigert bei Kaninchen den Lecithingehalt in der Leber u. in den Muskeln, nicht aber im Gehirn. — 2. Der erhöhte Gehalt der Leber an Lecithin erhält sich ziemlich lange nach Beendigung der Verfütterung mit Lecithin (bis zu 15 Tagen). — 3. Im Urin findet sich eine geringe Zunahme der Glycerinphosphorsäure, kein Cholin, wohl aber Ameisensäure, die als Spaltungs- und Oxydationsprod. des Cholins aufzufassen ist. — 4. Im Kot ist der Lecithingehalt bei der Lecithinfütterung wenig vermehrt. — 5. In den Muskeln u. in der Leber läßt sich bei der Lecithinfütterung Glycerinphosphorsäure in vermehrter Menge nachweisen. (Biochem. Ztschr. 6. 210—25. 1/10. [13/8.] Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.)

M. Ascoli u. G. Izar, Beeinflussung der Autolyse durch anorganische Kolloide. II. Mitteilung. Wirkung von einigen positiv geladenen Kolloiden, sowie von kolloidalem Palladium, Arsentrisulfid und Mangandioxyd auf die Leberautolyse. In Fortsetzung früherer Versuche (S. 1183) untersuchten Vff. nach der dort angegebenen Methodik die Beeinflussung der Leberautolyse durch einige Kolloide. Spuren kolloidalen Ferrihydroxyds (1/10 mg Fe entsprechend) sind imstande, die Autolyse deutlich anzufachen; größere Mengen verursachen Hemmung. Durch Erhitzen wird seine Wrkg. deutlich geschädigt. Auch kleine Mengen kolloidalen Aluminiumhydroxyds beschleunigen die Leberautolyse, größere Mengen aktivieren geringer, allzu große Mengen hemmen die Autolyse. Ähnlich verhält sich das kolloidale Arsentrisulfid und das kolloidale Mangandioxyd. Das elektrisch hergestellte kolloidale Palladium wirkt beschleunigend auf die Autolyse; auch bei höheren Konzentrationen bleibt eine Hemmung aus. Jedoch sind die hier erreichbaren Maximalkonzentrationen geringer als die der auf chemischem Wege hergestellten Kolloide, welche auf die Autolyse verzögernd wirken. Die Arbeit enthält zahlreiche Versuchsdaten. (Biochem. Ztschr. 6. 192-209. 1/10. [14/8.] Pavia. Inst. f. spez. Pathol. d. K. Univ.] Löb.

W. E. von Hertzen u. K. H. Öhman, Über die Einwirkung des Hirudins auf den Kreislauf. In Bestätigung der Resultate Bodongs (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 52, 242—61; C. 1905. I. 620) findet Vf., daß Hirudin das Herz u. die Blutgefäße im großen u. ganzen unbeeinflußt läßt. (Skand. Arch. f. Physiol. 20, 1—4, 11/10. Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.)

E. Louis Backman, Die Wirkung einiger stickstoffhaltigen, im Blut und Harn physiologisch vorkommenden, organischen Stoffwechselprodukte auf das isolierte und

überlebende Säugetierherz. Geprüft wurden Harnstoff, Ammoniumcarbamat, Ammoniumcarbonat, Natriumbippurat, Kreatin, Hypoxanthin, Xanthin, Natriumurat und Allantoin. Als Versuchsobjekt diente das Kaninchenherz. Die angewandte Methode war die modifizierte LANGENDORFF-LOCKESche. Alle untersuchten Substanzen haben in den Mengen, in denen sie physiologisch und pathologisch im Blute vorkommen, eine ähnliche Wrkg, auf die Arbeitsweise des isolierten, überlebenden Säugetierherzes. Sie vermehren die Schlaghöhe. Harnstoff, ferner die niedrigsten geprüften Konzentrationsgrade des Ammoniumcarbamats (0,0005%), des Ammoniumcarbonats, des Hypoxanthins, des Xanthins u. der Harnsäure zeigen außerdem eine beschleunigende Wrkg. auf die Frequenz. Diese Wrkg. zeigt sich am deutlichsten beim Harnstoff, sie ist jedoch auch hier nicht so ausgesprochen, wie die Wrkg. auf die Schlaghöhe. Die höchsten Konzentrationsgrade (2%) des Harnstoffs bieten Lähmungswrkgg. dar, die Schlaghöhe nimmt ab, und die Frequenz vermindert sich. Es ist möglich, daß diese nur vorübergehende Wrkg. nicht für den Harnstoff spezifisch ist, sondern durch den relativ hohen osmotischen Druck der Perfusionsflüssigkeit bedingt ist. - Vf. wirft die Frage auf, ob die angeführten Stoffe im Sinne von Excitantien oder von Nährstoffen wirksam sind. Es scheint, daß die einzelnen Verbb. verschieden wirken. Harnstoff, Ammoniumcarbamat, Ammoniumcarbonat, Hippursäure u. Kreatin haben hauptsächlich eine stimulierende Wrkg., Hypoxanthin, Xanthin, Harnsäure u. Allantoin eine mehr ernährende. (Skand. Arch. f. Physiol. 20. 5-101. 11/10. Upsala. Physiol. Inst. d. Univ.)

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Kneubühler, Über verschiedene Einflüsse auf die Sporenresistenz mit besonderer Berücksichtigung der Nährböden. Zur Prüfung auf die Widerstandsfähigkeit von Bakteriensporen wurde Sporenmaterial an Seidenfäden angetrocknet, diese dann im Kochschen Dampftopf unter gewissen Vorsichtsmaßregeln eine bestimmte Zeit der Einw. von strömendem Dampf ausgesetzt und schließlich in Bouillon eingebracht. Zu den meisten Verss. diente Bacillus mesentericus niger. Von den auf pflanzlichen Nährböden herangezüchteten Sporen waren die auf Bohnenblättern und Spargel gewachsenen am widerstandsfähigsten. Ferner wurde geprüft der Einfluß der Rk. des Nährbodens, des Alters der Kulturen, des Sauerstoffs. Auf reinen, stickstofffreien Kohlehydratnährböden herangewachsene Sporen erwiesen sich als weniger resistent als aus stickstoffhaltigen Nährlagg, gewonnene. Durch absol. A. wird bei einstündiger Einw. die Resistenz der Sporen von B. mesent, niger erhöht, durch 2-stdg. Behandlung verringert; 50-70% ig. A. sind ohne Einfluß. Bei Milzbrandsporen dagegen wird auch noch durch 48 Stunden lange Einw. von 70% ig. oder absol. A. die Resistenz erhöht. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 45. 602-7. 28/9. Zürich. Bakt. Inst. des eidgenöss. Polytechnikums. Vorstand: Prof. Dr. O. ROTH.) MEISENHEIMER.

Berghaus, Über die Wirkung der Kohlensäure, des Sauerstoffes und des Wasserstoffes auf Bakterien bei verschiedenen Druckhöhen. Die Choleravibrionen wurden durch CO₂ stets abgetötet; für Milzbrandbazillen und den Bac. faecalis alcaligenes wirkt CO₃ nur entwicklungshemmend, wenn ein Druck bis zu 1 Atm. 24 Stunden lang auf ihnen ruhte. Wurde diese Grenze aber überschritten, so waren sie nicht mehr vermehrungsfähig. Die Mehrzahl der sonst untersuchten Keime war imstande, auch während der Einw. der CO₂ sich zu vermehren und auf der Agaroberfläche Rasen zu bilden. Die Grenze, bei der ein derartiges Wachstum noch sichtbar war, lag bei den meisten Keimen bei 1 Atm., nur die Coliarten, sowie der Bac. enteri-

tidis GÄRTNER und in geringerem Maße auch Staphyloc. pyogenes aureus und der Proteus ließen sich selbst bei höheren Konzentrationen (bis zu 2 Atm.) im Wachstum nicht sonderlich beeinflussen. Typhus- und Paratyphusbazillen erlagen der Einw. der CO₂ unter Druck, ihnen folgten die anderen pathogenen Darmbakterien. — Die Wrkg. des O ist eine schwächere, wie diejenige der CO₂. Während in der CO₂-Atm. von 15 Atm. auch die resistentesten der untersuchten Keimarten, die Colibakterien, abgetötet wurden, konnte ein O-Druck von 75 Atm. eine große Anzahl von Keimen nicht derartig schädigen, daß sie nicht noch nachträglich in der atmosphärischen Luft sich vermehrten. Es ergaben sich sonst dieselben Verhältnisse, wie für die Nährböden überhaupt. — Die untersuchten Bakterien, die in einer O-freien Atmosphäre sich zu vermehren vermochten, wuchsen unter H bei Druck nicht so intensiv, wie unter aeroben Verhältnissen. Die Zahl der lebensfähigen Individuen hatte in der H-Atm. mitunter wesentlich abgenommen. (Arch. f. Hyg. 62. 172—99. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.)

F. Worthmann, Untersuchungen über die Eijkmansche Probe und ein eigenartiges, Gärung erregendes Bakterium. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 37. 742; Arch. f. Hyg. 54. 386; C. 1905. I. 466; 1906. I. 962; ferner Bulín S. 1457.) Es gibt zwar viele Stämme des Bakterium coli, die einen negativen Ausfall der Eijkmanschen Probe liefern, doch kommen dieselben anscheinend stets mit solchen in Gemeinschaft vor, die bei 46° Gas bilden. Die Eijkmansche Probe wird daher bei Wässern, die fäkaler Verunreinigung ausgesetzt waren, stets positiv ausfallen, wenn genügende Mengen des W. zur Anstellung der Probe verwendet werden. Es gibt eine Reihe von Bakterien außer Bact. coli, die einen positiven Ausfall der Eijkmanschen Probe bedingen; doch kommen dieselben als Fehlerquellen für die Praxis nicht in Betracht. Eines unter diesen, der Bacillus aerogenes paradoxus, besitzt die zu der herrschenden Anschauung in Widerspruch stehende Eigenschaft, aus Milchzucker Gas zu bilden, aus Traubenzucker aber nicht. Dieser Bacillus stammt aus Kanalwasser. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1907. Heft 9. 185—96. Berlin.)

K. Nowack, Untersuchungen über die Zuverlässigkeit der Eijkmanschen Probe. Vf. stellte Verss. darüber an, ob bei Ggw. des Bact. coli in geringster Anzahl die Eijkmansche Probe positiv ausfällt. Da die Fähigkeit des Bact. coli der Warmblüter, Traubenzucker bei 46° zu vergären, abhängig von der Menge der ausgesäten Bacillen und bei den einzelnen Stämmen verschieden ist, so beweist der negative Ausfall der Probe in der von Eijkman angegebenen Form nicht in allen Fällen die Anwesenheit von Bact. coli im W. Wenn man aber je 50 ccm des W. mit 50 ccm Bouillon mischt und 24 Stunden bei 37° bebrütet und dann erst mit dieser angereicherten Kultur den Eijkmanschen Vers. anstellt, so kann man positive Resultate auch in solchen Fällen erhalten, in denen das ursprüngliche Verf. negativ ausfiel. Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1907. Heft 9. 197—205. Berlin.)

A. Laveran und A. Thiroux, Wirkt arsenige Säure vorbeugend gegenüber den Trypanosomiasen? Entgegen den Resultaten von Löffler und Rühs, welche die arsenige S. gegen Nagana äußerst wirksam fanden, erhielten Vff. bei Tierverss. mit weniger virulenten Trypanosomen negative Resultate. Die nach hoher Dosierung in Blut und Lymphe vorhandene arsenige S. verhindert nicht die Vermehrung der Trypanosomen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 561—64. [30/9.*].) Löß.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kranepuhl, Beiträge zur Frage der Abwasserdesinfektion mittels Chlorkalkes. Bei Rohabwasser konnte Vf. mit Chlorkalk von ca. 30% Gehalt an freiem Chlor, Zusatz von 1:7000, nur in etwa 45% der Fälle innerhalb 2 Stunden eine Abtötung der Colikeime erzielen. Mit schlechterem Chlorkalk, welcher unter 95% an freiem Chlor enthielt, wurde in den Verss. keine Desinfektion erreicht. 9 mal wirkte der Chlorkalk 4 Stunden ein, dabei wurde in 7 Fällen eine Abtötung der Colikeime erzielt. Demnach führt man durch Chlorkalk in der Konzentration von 1:7000 keine befriedigende Desinfektionsk. in 2—4 Stunden herbei. — Bei einer Konzentration von 1:2000 und 2stündiger Einw. war in 79% der Fälle eine Abtötung von Bact. coli in den Abwässern vorhanden, bei 1:5000 u. zweistündiger Einw. in 64% der Fälle.

Eine Kontrolle, bezw. Beurteilung der ausreichenden Desinfektion auf chemischem Wege, d. h. durch Best. des nach der Einwirkungszeit noch überschüssigen freien Chlors, wie dies Schumacher (Ges. Ing. 1905. Nr. 22—24) empfiehlt, hält Vf. nicht für angängig. Will man mit der Desinfektion ziemlich sicher gehen, so wird man eine geringere Konzentration als 1 Teil Chlorkalk auf 1000 Teile Abwasser nicht anwenden dürfen, oder die Konzentration 1:4000 4 Stunden lang einwirken lassen; beide Forderungen dürften in der Praxis vielfach auf Schwierigkeiten stoßen. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1907. Heft 9. 149—61. Berlin.)

0. Kurpjuweit, Zur Frage der Desinfektion ungereinigter und gereinigter städtischer Abwässer mit Chlorkalk. Vf. stellt zunächst Verss. über die Tiefenwrkg. des Chlorkalks an. Er stellte fest, daß durch eine 1% ige Chlorkalklsg. Bact. coli im Inneren von Fäkalknollen, die einen Durchmesser von 11/2-2 cm hatten, selbst nach 24 Stdn. nicht abgetötet wurde. In Gelatinewürfeln, die mit Coli geimpft waren, vermochte der Chlorkalk einzudringen und dort desinfizierende Wrkg. zu entfalten. - Die weiteren Verss. beschäftigten sich mit der Desinfektion von ungereinigtem und mechanisch gereinigtem städtischen Abwasser. Die Desinfektion ungereinigter roher Abwässer ist fast unmöglich oder kann nur mit außerordentlich hohen Chlorkalkdosen, z. B. im Verhältnis 1:100 einigermaßen brauchbar durchgeführt werden. Die praktische Anwendung einer derartigen Chlorkalkkonzentration dürfte aber in größerem Maßstabe nicht möglich sein. Bei diesen Verss. war es oft aufgefallen, daß der freie Chlorgehalt der einzelnen Abwasserproben bei gleichem Chlorkalkzusatz außerordentlich schwankte. Es wurden deshalb Versuche über die Chlorbindung der Abwässer und Fäkalien angestellt. Dieselbe ist verschieden und hängt auch mit der ungleichmäßigen Beschaffenheit des Abwassers zusammen.

Durch die Entfernung aller gröberen Partikel aus dem Abwasser wird eine wesentliche Verbesserung der Desinfektion erzielt. Die Konzentration der Abwässer spielt dabei mit eine wesentliche Rolle. Typhusbacillen, die in ein durch Sandfang und Gitter gereinigtes Abwasser eingeimpft wurden, waren durch eine Verdünnung von 1:2000 Chlorkalk nach 2 Stdn. vernichtet. Von einer längeren Desinfektionsdauer als 2 Stdn. ist kaum eine wesentlich bessere Wirksamkeit zu erwarten.

Schließlich wurden Desinfektionsverss. mit größeren Abwassermengen angestellt. Dieselben führten zu dem Ergebnis, daß jede größere Stadt schon zu seuchefreien Zeiten darüber eine Reihe von Verss. anstellen soll, welche Clorkalkmenge erforderlich ist, um in ihrem Abwasser das Bact. coli (als Testbacterium) abzutöten. So z. B. fand Vf., daß für das mechanisch gereinigte Charlottenburger Abwasser im

Winter die Chlorkalkkonzentration von 1:5000 bei 2-stünd. Einw. ein genügendes Resultat ergeben haben würde. Die chemische Kontrolle über die Wirksamkeit der Desinfektion und eine nur zeitweise vorgenommene bakteriologische Kontrolle ist nicht angängig. — Den Schlamm kann man an Ort u. Stelle mit einer 1% igen Chlorkalklsg. versetzen u. an abgelegener Stelle untergraben. Oder man behandelt den Schlamm in besonderen Faulkammern, um ihn in eine leicht zu entwässernde M. überzuführen und damit zugleich leicht von pathogenen Keimen zu befreien. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1907. Heft 9. 162—84. Berlin.)

Klut, Versuche über das Verhalten plastischer Dichtungsmittel zu Gummi. Die Verss. sollten die Frage beantworten, welches plastische Dichtungsmittel in enge Berührung mit Gummi gebracht werden kann, ohne daß der Gummi angegriffen wird, im Hinblick auf die Tatsache, daß es bisher keine gute, absolut dichte Verb. zwischen Fayencestutzen der Klosettbecken u. den Muffen der gußeisernen Abflußröhren gibt. Nach den Verss. erscheint für die in Betracht kommenden Zwecke am geeignetsten der Asphaltkitt. Es entspricht dies Beobachtungen, die auch schon Stephan Mattar mit diesem Dichtungsmittel gemacht hat (Städteztg. 1906. 349). In zweiter Linie käme der Marineleim in Frage. Glaserkitt hatte Gummi angegriffen; Tonkitt eignet sich nicht, weil er nach dem Austrocknen zerbröckelt. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1907. Heft 9. 206—10. Berlin.)

Christian, Kritisches und Experimentelles zur Autandesinfektion. Vf. erörtert einige prinzipielle Gesichtspunkte für die Feststellung und Beurteilung der Wrkg. von Desinfektionsmitteln, und teilt Verss., die er mit Autan angestellt hat, mit. Nach seinen Bestst. lieferte 1 kg Autan mit der entsprechenden Menge W. ca. 20 bis 30 g Formaldehyd u. 180—240 g Wasserdampf; nach der Elberfelder Vorschrift kommen auf 1 cbm Raum 0,9 g Formaldehyd und ca. 7 g Wasserdampf. Durch diese geringen Mengen werden weder Milzbraudsporen, noch Colikeime vernichtet; letztere gingen erst bei Verwendung der doppelten Autan- und Wassermengen zugrunde. Bei Temperaturen unter 16° wird auch diese Wrkg. mangelhaft. Die Autanwrkg. beschränkte sich im allgemeinen auf den großen Mittelraum, während Ecken und Winkel undesinfiziert blieben. Nach Vf. ist das Autanverf. den älteren Methoden der Formaldehyddesinfektion nicht gewachsen. (Hygien. Rdsch. 17. 571 bis 591. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.)

Franz Ballner und Hans Reibmayr, Beiträge zur Raumdesinfektion mittels Autan. Das Autanverf. ist nach den bisher von der Fabrik gegebenen Vorschriften den alten Methoden der Raumdesinfektion mit Formaldehyd noch nicht gleichwertig, denn die Menge Autan, welche die Fabrik für 1 cbm vorschreibt, ist nicht imstande, genügend Wasserdampf zu liefern, um eine völlige Sättigung herbeizuführen. Das vorgeschriebene Quantum Autan entwickelt zu wenig Formaldehyd, um eine auch nur annähernd brauchbare Desinfektion zu bewirken. Die Verteilung der Dämpfe scheint keine so gleichmäßige zu sein, wie z. B. beim Flüggeschen Verf. Vf. hält mit Rücksicht auf die äußeren Vorteile des Verf. eine Vervollkommnung desselben für wünschenswert. (Hygien. Rdsch. 17. 967—78. 15/8. Innsbruck. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

Ad. Nieter, Über die Verwendung von Paralysol, einem festen Kresolseisenpräparat, zu Desinsektionszwecken. Von der Lysolsabrik SCHÜLKE und MAYR in Hamburg wird ein Lysolpräparat hergestellt, welches aus einer chem. Verb. von Kresolen mit Alkalimetallen bestehen soll. In dieser Verb. kommen auf je 1 Kaliumion 3 Mol. Kresol (8,3% Kalium u. 91,7% Kresol). Man nimmt für die Verb. die Formel C₆H₄·CH₃·OK·3 C₆H₄·CH₃·OH an. Sie krystallisiert in weißen Nadeln, F. 146% und ist nicht hygroskopisch. — Das in fester Tablettenform gefertigte Präparat (1 g pro Tablette) besitzt einen nur schwachen Phenolgeruch; es soll für Toilettenzwecke, zum Abwaschen von Bürsten, Kämmen und zur Desinfektion, aowie zum Reinigen von Wunden dienen. Die desinfizierende Wrkg. des Paralysols ist gegenüber den vegetativen Mikroorganismen in 1½% iger Lsg. schon nach sehr kurzer Zeit (1 Min.) eine zuverlässige. Für Streptokokken, Typhus-, Diphtherie- u. Choleraerreger genügen bereits ½ und ½% ige Lsgg., die in 3 Min. abtötend wirken. — Die tödliche Dosis des Paralysols liegt für Meerschweinchen pro kg Körpergewicht bei 0,4—0,5 g. (Hygien. Rdsch. 17. 451—59. Halle. Hyg. Inst. d. Univ.)

Emerich Ujhelyi. Ziegenmilchuntersuchungen. Vf. hat im Jahre 1904 ausgeführte Unterss. (Milch-Ztg. 34. 403; C. 1905. II. 910) im Jahre 1906/7 an zwölf Ziegen wieder aufgenommen. Die Probemelkungen fanden monatlich 2 mal, die Milchunterss., zu denen die Früh- und Abendmilch zusammengemengt wurden, 1 mal statt. Die Versuchstiere gaben 10¹/2 Monate hindurch Milch, von welcher Zeit 1¹/2 Monate auf die Saugzeit entfallen. Während der verbleibenden 9 Monate lieferten die Ziegen für den Tag durchschnittlich 1¹/2 l Milch. Der durchschnittliche, nach dem Gerberschen Verf. ermittelte Fettgehalt der einzelnen Proben war während derselben Zeit 4,52°/0. Für die weitere chemische Unters. wurden die 12 Proben jedes der 9 Monate vermischt. Diese von Say ausgeführten Unterss. ergaben im Durchschnitt für W.: 85,62°/0, Fett: 4,77°/0, Milchzucker: 4,50°/0, Eiweißstoffe: 4,28°/0, Asche: 0,82°/0, D.: 1,0329. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 430—35. Oktober. Kgl. ungar. milchwirtsch. Vers.-Stat. in Magyaróvár.)

T. Takahashi, Studien über Sakekrankheiten. (Vergl. Bull. College of Agric. Tokyo 7. 101; C. 1906. II. 621.) Bei der Unters. von 50 weiteren verdorbenen Saképroben wurde folgendes gefunden: In Saké, der die in Japan uuter dem Namen Hyochi bekannte Krankheit zeigt, findet sich eine besondere Bacillenart, die Vf. Bac. saprogenes Saké nennt, und den charakteristischen Hyochigeruch und außerdem Milchsäure erzeugt. In derartigem Saké sind jedoch auch häufig noch andere Arten und zuweilen Mycoderma vorhanden, die indirekt das Wachstum des Bac. saprogenes begünstigen mögen. Vf. unterscheidet von letzterem 2 Hauptarten mit 7, bzw. 9 Untervarietäten, die teils Proteinstoffe, teils einfachere N-Verbb. benötigen u. sich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen A. u. ihr Verhalten gegen die Zuckerarten unterscheiden. Auch gewöhnliche Milchsäurebakterien wurden in Hyochisaké gefunden, die gegen A. widerstandsfähiger sind als die bekannten Arten. Alle 6 vom Vf. isolierten Spezies vermögen S. aus Xylose und mit einer Ausnahme auch aus Stärke und α-Methylglucosid zu bilden. Die ferner in Hyochisaké gefundene Essigsäurebakteriengruppe gehört zu der Varietät von Bac. Küttingianum, ist sehr resistent gegen A. und übertrifft Bac. Küttingianum in der Fähigkeit, aus Zucker S. zu bilden. (Bull. College of Agric. Tokyo 7. 531-63. 24/9.)

Adolf Beneschovsky, Chemische Untersuchung von Mosten und Weinen, welche aus gesunden und kranken Trauben der Görzer Provinz erzeugt wurden. (Unter Mitwrkg. von A. N. Papež.) Vf. hat 29 Moste aus gesunden u. kranken Trauben (letztere von Reben stammend, die von Peronospora, Oidium oder Brunissure befallen waren) u. die aus diesen Mosten durch Most- u. Maischgärung hergestellten Weine untersucht. Die Hauptergebnisse dieser Unterss. sind: 1. Peronosporierte Trauben liefern alkoholarme und daher minderwertige Weine. — 2. Weine aus

kranken Trauben haben durchschnittlich einen ebenso hohen Extraktgehalt wie die aus gesunden Trauben hergestellten. — 3. Durch Mostgärung erzeugte Weine haben stets weniger Extrakt wie die entsprechenden, aus demselben Material stammenden, durch Maischgärung erzeugten Weine. Verhältnismäßig noch größer sind die Unterschiede im Aschengehalt. Für die Beurteilung der Naturechtheit von durch Mostgärung erzeugten Weinen können daher nicht dieselben Grenzzahlen aufgestellt werden, wie für die durch Maischgärung gewonnenen. — 4. Die einheimischen Rotweine sind durchschnittlich säurereicher als die Weißweine. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 10. 685—703. September. Görz. Landw.-chem. Vers.-Stat.)

G. Salomone, Dimethylketol in einigen italienischen Weinen. Der Bacillus tartarico Grimbert vermag nach GRIMBERT (Compt. rend. de Biologie 1901. 304) Weinhefe und Kohlenhydrate zu vergären unter B. von A., Milchsäure und Acetylmethylcarbinol, CH₈COCHOHCH₈. Zur Best. des letzteren kann man entweder das Osazon des Diacetyls bilden u. es nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure zur Wägung bringen oder aber richtiger das durch Reduktion des Tollensschen Reaktivs abgeschiedene Ag der Menge nach ermitteln. Zu diesem Zweck werden 100 ccm Wein mit Na₂CO₈ neutralisiert, auf dem Wasserbade zur Trockne destilliert, zum Destillat 10-15 ccm frisch bereitete, ammoniakalische AgNO₈ gefügt und 24 Stdn. im Dunklen verschlossen stehen gelassen. Nach diesen beiden Methoden erhielt Vf. in 2 Weinen a) von S. Venanzo und b) von Petraro mit Phenylhydrazinacetat a) 2,196 und b) 1,88%,00, sowie mit dem Tollensschen Reaktiv a) 2,237 und b) 2,012% Acetylmethylcarbinol. Daß wirklich der Bac. tartarico Grimbert Acetylmethylcarbinol erzeugt, geht daraus hervor, daß, als zu einer 5% ig. Saccharoselsg. nach Zusatz von 1/1000 Fleischpepton u. Na₂CO₈ geringe Mengen des Weinrückstandes gefügt wurden, nach 15tägigem Stehen im Thermostaten bei 97° und nach beendeter Gärung das Destillat etwa 0,125% Dimethylketol enthielt. Während Natriumsulfit sich wenig wirksam zeigte, bewirkte 1 g NH4F auf etwa 25 1 Wein eine täglich stärkere Schwächung der Gärung, die nach 8 Tagen etwa vollständig aufhörte. Vf. gibt schließlich noch Analysen der beiden Weine u. der abgesetzten Weinhefen an, die einen Mangel an Glucose (0,14, bzw. 0,23) und Kaliumditartrat (0,79, bzw. 0,81 für die 2 Weine, 11,8, bzw. 16,8 für die Weinhefen), sowie einen auffallend hohen Gehalt an Bernsteinsäure (1,95, bzw. 2,14) und Milchsäure (0,57, bzw. 1,45 für die Weine) erkennen lassen. (Boll. Chim. Farm. 46. 685—88. September.) ROTH-Cöthen.

U. Suzuki, K. Aso u. H. Mitarai, Über die chemische Zusammensetzung der japanischen Sojasauce oder "Schōyu". Zur Herst. der Sojasauce (jährlicher Konsum in Japan über 4 Millionen hl) kocht man die Sojabohnen 5 Stdn., mischt sie nach dem Abkühlen mit gerösteten Weizenkörnern, infiziert mit Sporen von Aspergillus Oryzae, läßt 3 Tage bei 30—40° stehen, mischt die ein weit verzweigtes Mycel zeigende M. (Soja-koji) mit 15—20°/0 ig. NaCl-Lsg. und überläßt sie in Kufen 1 bis 3 Jahre der Reifung, wobei man die Schimmelrasen der Oberfläche zeitweilig in die M. einrührt und zur Gewinnung besserer Qualitäten noch ein- oder zweimal Sojakoji zusetzt. Vff. haben sich besonders mit dem Schicksal der Eiweißstoffe des Ausgangsmaterials beschäftigt. Die von ihnen untersuchte, dunkelbraune, ziemlich stark saure Probe von der D. 1,197 enthielt in der 32,85°/0 betragenden Trockensubstanz 49,12°/0 organische Substanz, 50,88°/0 Rohasche, 27,24°/0 Cl, 3,802°/0 Gesamt-N, 0,113°/0 Eiweiß-N, 0,462°/0 NH₃-N, 0,965°/0 durch Phosphorwolframsäure fällbaren N (NH₃ ausgenommen) u. 2,262°/0 N in anderer Form. An einzelnen N-Verbb. u. organischen SS. haben Vff. (Untersuchungsgang s. Original) aus 2 1 der Sauce isoliert:

1,6 g reines, 5 g unreines Alanin, 6 g Leucin, 3 g Prolin, 2,6 g Lysin, 1 g einer neuen Base $C_eH_9N_8$ (s. unten), 0,2 g einer Base $C_4H_{18}N_2$, 4,2 g NH₈, 5,4 g Eiweißstoffe (berechnet), 0,1 g Ameisensäure, 0,4 g Essigsäure, 3,2 g Milchsäure. Ferner waren vorhanden: Tyrosin, Asparagin, polypeptidartige Stoffe, Phenylalanin(?) und Cystin, nicht vorhanden: Glykokoll, Histidin, Arginin, Serin, Aminovaleriansäure(?) und Glutaminsäure(?).

Die Verb. $C_6H_9N_3$ wurde aus dem mit Ba(OH)₂ zerlegten Phosphorwolframsäureniederschlag durch Fällung mit HgCl₂ gewonnen. Chlorhydrat, farblose Prismen aus Methylalkohol; F. 232—233° unter Zers.; ll. in W. mit saurer Rk., zl. in W. Methylalkohol, swl. in A., unl. in Bzl., Chlf. u. PAe. Pikrat, $C_8H_9N_8(C_6H_3O_7N_8)_3$, orangegelbe Prismen aus h. W.; wird bei 200° allmählich braun und zers. sich bei 230° unter Schäumen; ll. in Methylalkohol, swl. in k. W., unl. in Ä., PAe. u. Bzl. Pt-Salz, $C_6H_9N_8\cdot H_4$ PtCl₆; orangegelbe Prismen; wird gegen 250° vollständig schwarz, schm. nicht bis 290°; zl. in h. W., swl. in k. W., fast unl. in A. u. Ä. Die Base ist wahrscheinlich eine isomere Form der Dimethylaminopyrimidine (cf. C. 1901. II. 1047 und 1902. I. 1236).

Aus dem Filtrat des Nd., den die angeführte Base mit HgCl₂ bildete, wurde neben Lysin noch eine Base, Verb. $C_4H_{12}N_2$, isoliert. Pikrat, $C_4H_{12}N_2 \cdot (C_6H_3O_7N_8)_2$, hellgelbe Prismen; bei 200° allmählich braun, bei 230° dunkelbraun werdend, zers. sich bei 260° plötzlich unter Schäumen; swl. in k. W. Chlorhydrat, farblose Prismen, zers. sich erst über 290° unter Schäumen; sll. in W., swl. in A., unl. in Ä. Pt-Salz, $C_4H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, hellgelbe Tafeln aus W., wird gegen 220—230° schwarz, zers. sich nicht bis 290°; zl. in h. W. Wahrscheinlich liegt Putrescin vor. (Bull. College of Agric. Tokyo 7. 477—94. 24/9.)

Agrikulturchemie.

H. Pellet u. R. Roche, Die Zusammensetzung des Ägyptischen Bodens. Analyse von Erden und Nilschlamm. Vff. teilen die Untersuchungsresultate mit, die bei der Analyse von 30 Bodenproben aus Oberägypten (Nag-Hamadi), auf welchen Zuckerrohr gewachsen war, erhalten wurden. Auffallend war der hohe Gehalt an Magnesia und Mangan. In ausführlichen Tabellen sind die Resultate niedergelegt. Auch finden sich vergleichende Tabellen der Unterss. von ägyptischen Böden von den Jahren 1871—1906, aus denen ersichtlich ist, daß die Zus. der Böden sehr konstant ist. Die neuere Unters. von Nilschlamm ergab, daß dessen Zus. ähnlich der des angrenzenden Bodens ist. Betreffs der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1691—98. [6/5.].)

Raoul Roche, Studie über die Nitriskation im ägyptischen Boden. An einer Anzahl von Böden konnte Vf. feststellen, daß der Wassergehalt und die Temperatur von großem Einfluß auf die Nitriskation eines Bodens sind. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1699—1701. [6/6.].)

Brahm.

Shigehiro Suzuki, Studien über Humusbildung. III. Die Unters. von drei Proben Humussäure (reine Humussäure von MERCK-Darmstadt, eine aus einem seit 7 Jahren nicht gedüngten Boden und eine aus Kompost hergestellte Humussäure) ergab, daß der Stickstoff nicht als Aminoverbb., sondern hauptsächlich als eine Art Protein vorhanden ist, das an die schwarze Substanz mehr oder weniger eng gebunden ist. Früher (Bull. College of Agric. Tokyo 7. 419) hat Vf. beobachtet, daß nicht nur Stärke, sondern auch Eiweißstoffe durch den Humifizierungsprozeß ge-

schwärzt werden. Doch schließt dies nicht aus, daß ein Teil des Proteins von den Bodenbakterien, ein anderer von den verrottenden Wurzeln herrührt. Während der Humifizierung scheinen manche Atomgruppen des Proteinmoleküls erheblich verändert oder wegoxydiert zu werden. Vf. ist der Ansicht, daß die künstliche Humussäure Udranskys (Ztschr. f. physiol. Ch. 12. 42) von der natürlichen wesentlich abweicht, da die proteinartige Substanz oder gewisse Arten von Aminverbb. nicht gebildet werden, wenn eine Mischung von Glucose und Harnstoff mit sd. HCl behandelt wird. Aminosäuren als solche sind nur in Spuren vorhanden und werden erst durch Einw. von h., konz. HCl gebildet. 500 g trockene Humussäure lieferten hierbei 2,39 g Alauin, 2,16 g Leucin, 0,11 g Alauin + Aminovaleriansäure, 0,57 g Aminovaleriansäure, 0,67 g Cu-Salz des aktiven Prolins, 0,5 g des inaktiven Prolins (?), 0,06 g Asparaginsäure, 2,16 g unreine Asparaginsäure (?), 1,9 g NH₃, 30,3 g Cu-Salze unbekannter SS. Ferner waren vorhanden Glutaminsäure und Spuren von Tyrosin u. Histidin. (Bull. College of Agric. Tokyo 7. 513—29. 24/9.)

V. Lommel, Zur Düngung der Cocospalme. Eine an E. PRUDHOMMES: Le Cocotier (Paris 1906) angelehnte Besprechung des Nährstoffbedürfnisses und der zweckmäßigsten Düngung der Cocospalme. (Der Pflanzer 3. 169—76. 10/8. u. 177 bis 182. 31/8. Amani. Biol. Landw. Inst.)

A. Aulard, Die Verwendung von Calciumcyanamid bei der Kultur der Zuckerrübe. Kurzer Auszug der von Professor Anassagora d'Ercole im Auftrag der Società Italiana per la fabbricazione di Prodotti Azotati, sede in Roma herausgegebenen Sammlung von Untersuchungsergebnissen der in verschiedenen Ländern erzielten Anbauverss. speziell bei Zuckerrüben bei Benutzung von Calciumcyanamid als N-Dünger. Letzteres wird in den Abruzzen in Piano d'Orte hergestellt. Es finden sich Angaben über die Anwendungsform und den Gebrauch des neuen Düngemittels; ferner Resultate von vergleichenden Düngungsversuchen gegen (NH₄)₂SO₄ u. NaNO₅ wobei die Calciumcyanamiddüngung die besten Ernteergebnisse erzielte. Vf. verspricht sich noch große Erfolge bei der Rübenkultur, wenn erst die Industrien, die sich mit der Verwertung des atmosphärischen N beschäftigen, wie z. B. in Nottoden zwecks Darst. von Kalksalpeter oder die Neuanlagen für Calciumcyanamid erst ihre volle Entw. erreicht haben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24, 1653—60. Juni.)

H. Svoboda, Versuche mit Kalkstickstoff zu Hafer, Futterrüben und Kartoffeln in den Jahren 1905 und 1906. Die vom Vf. ausgeführten Feldverss. lassen Schlußfolgerungen über die Wirksamkeit des Kalkstickstoffs nicht zu, da teils das Düngemittel zu spät im Frühjahr, bezw. als Kopfdüngung gegeben werden mußte, teils eine N-Wrkg. auch bei Anwendung von Chilesalpeter ausblieb. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 10. 704—11. Sept. Klagenfurt. Landes-Vers.- u. Lebensm.-Unters.-Anst.)

Klein, Fütterungsversuch mit durch Diastasolin verzuckerter Stärke bei Ferkeln, ausgeführt am Milchwirtschaftlichen Institut zu Proskau. Als Ersatz des Fettes in der Milch wurde von Hansen Stärke, die mittels des von der Diamalt-Gesellschaft, München, aus Malz hergestellten Diastasolins verzuckert wurde, bei der Aufzucht von Kälbern mit Erfolg verwendet. Die vom Vf. an 6 Wochen alten Ferkeln angestellten Fütterungsverss. haben indessen ergeben, daß verzuckerte Kartoffelstärke im Vergleich mit unveränderter Stärke und Kartoffelflocken nur unerheblich besser wirkte. Wahrscheinlich vermag das Schwein schon im jugendlichen Alter die

leicht verdauliche Stärke in Fett, bezw. Körpersubstanz umzuwandeln. (Milch-Ztg. 36. 461. 28/9.). MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Jean Becquerel, Untersuchungen über die magneto-optischen Erscheinungen in Krystallen. Der erste Teil ist eine Zusammenfassung der früheren Arbeiten mit Wiedergabe zahlreicher Tabellen u. Photogramme. cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 775. 874; C. 1906. I. 1482. 1709; C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 132; C. 1907. I. 749. Der zweite rein mathematische Teil verallgemeinert die Volgtsche Theorie zur Erklärung des ZEEMANschen Phänomens. Die Theorie gestattet, die an den Krystallen beobachteten magneto-optischen Erscheinungen in ihrer Gesamtheit zu erklären, nur einige Tatsachen bleiben noch unaufgeklärt. (Physikal. Ztschr. 8. 632—56. 1/10. [Febr./März.].)

W. A. Roth-Greifswald.

Aurelio Serra, Lithologisch-chemisches Studium der Felsen von Coloru (Nordsardinien). Die chemische Analyse bestätigte die Prüfung u. Mk. und ergab, daß es sich bei den Felsen von Coloru um einen Basaltfeldspat handelt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 353—56. 1/9. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Felix B. Ahrens und Johannes Riemer, Zur Kenntnis des hannoverschen Erdőls. Das Öl der Erdbohrges. Wietze war teerartig, schwarzbraun, undurchsichtig, ohne Rückstand I. in Bzl., Ä., Chlf., enthielt 0,86% W. mit 25,27% Salzen (NaCl, KCl, MgCl₂, CaSO₄). Viscosität nach Engler bei 60°: 12,16, D¹⁵. 0,941, Entflammungspunkt 105°, Brennpunkt 143°. Das aus der Dest. im ENGLERschen Apparat gewonnene Leuchtöl war hellgelb, D¹5. 0,86, spezifische Viscosität bei 20°: 1,44, Entflammungspunkt 47°, Brennpunkt 69°. Der Rückstand (D. 0,9742) lieferte aus 100 g mittels Krackingdest. 75 g Destillat und 18 g Koks. Im ganzen wurden aus Rohöl u. Krackingdest. erhalten 2,46% Benzin, 41,6% Leuchtöl, 34,38% Schmieröl, 15,52% Koks bei 6,04% Verlust. Größere Ausbeuten wurden erzielt durch Dest. des Rohöls im Vakuum von 50 mm bis zur vollständigen Verkokung. Die in den Erdölen enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Äthylen- und Acetylenreihe und die Benzolhomologen werden durch konz. und rauchende H. SO. gel., die Naphthene dagegen durch H. SO. nur schwierig und in geringen Mengen, die Paraffine überhaupt nicht. Diesbezügliche Verss. ergaben, daß das Wietzer Öl zum weitaus größten Teil aus ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen und nur zum geringsten aus Methankohlenwasserstoffen und Naphthenen besteht. Acetylene und Olefine sind anscheinend in ziemlich erheblicher Menge vorhanden. - Prüfung auf Naphthene nach ENGLER und SCHNEIDER und nach KRAEMER u. BOETTICHER. In den Fraktionen wurden Decan, Decanaphthen, Undecan, Undecanaphthen, Dodecan, Dodecanaphthen, Iridecan, Iridecanaphthen u. Pentadecan gefunden. — Der Gehalt an festem Paraffin war gering. Asphaltgehalt nach Holde: In Benzin unl. 1,03%, in Ä.-A. unl. 20,7%, (Ztschr. f. angew. Ch. 20, 1557-59. 6/9. Breslau. Technol. Inst. d. Univ.) BLOCH.

B. Brunhes und P. David, Über einen "atmenden Brunnen" am Gipfel des Puy de Dôme. Jährliche Änderung des Richtungssinnes des Luftstromes an der Mündung. Bei den gewöhnlichen "atmenden Brunnen" hängt sowohl der Richtungssinn des Luftstromes zwischen der Höhle und der Atmosphäre, als auch der Ionisationszustand der Luft an der Mündung vom äußeren Barometerdruck ab. Bei sinkendem äußeren Luftdruck tritt stark ionisierte Luft aus. Am Gipfel des Puy

de Dôme haben die Vff. eine Höhle frei gelegt, bei der Luftstrom u. Luftionisation eine jährliche Veränderung erfahren. Im Winter tritt ein warmer Luftstrom aus der Höhle, die Luft ist stark ionisiert, die Höhlentemperatur konstant. Im Frühjahr und Sommer schwanken Sinn des Luftstroms und Höhlentemperatur. Die Schwankungen sind vom Barometerstand unabhängig. (Physikal. Ztschr. 8. 704—5. 15/10. [14/7.] Gipfel des Pay de Dôme.)

W. A. Roth-Greifswald.

K. W. Fritz Kohlrausch, Zur Erklärung der Unipolarität bei atmosphärischen Zerstreuungsmessungen. Die von Kurz (Physikal. Ztschr. 7. 771; C. 1907. I. 987) gegebene Erklärung der bei atmosphärischen Zerstreuungsmessungen beobachteten Unipolarität (Wrkg. abgelagerter radioaktiver Induktionen) ist nicht geeignet, die bisher konstatierten, stellenweise ziemlich beträchtlichen Differenzen zwischen den Leitfähigkeiten verschiedenen Vorzeichens wirklich zu erklären. Die in einem chm Luft enthaltenen Induktionen sind imstande, einen Sättigungsstrom von 10⁻⁵ st. E. zu liefern, das genügt aber bei weitem nicht zur Erklärung der Unterschiede. (Physikal. Ztschr. 8. 656-58. 1/10. [Juni.] Wien. II. phys. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

P. Malherbe, Abänderung des Maquenneschen Kaliapparates. (Fig. 50.) Die zylindrische, die Kalilauge enthaltende Röhre ist mit einem hohlen Stöpsel verschlossen, an welchen sich die gläserne Schlange ansetzt. Zwei seitliche Röhren

sind in der Höhe des Stopfens an den Zylinder angeschmolzen. Die eine derselben, das Gaseintrittsrohr, steht mit der Schlange durch ein kleines Loch in der Wandung des Stopfens in Verbindung. Nachdem das Gas in der Schlange zirkuliert und seine CO₂ abgegeben hat, verläßt es den App. durch die seitliche Rinne des Stopfens u. das zweite seitliche Rohr. Durch eine einfache Drehung des Stopfens ist der App. geschlossen u. zur Wägung fertig. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 318. 15/8.) Düsterbehn.

Pierre Breteau und Henri Leroux, Methode zur raschen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in den organischen Substanzen. Die nachstehend beschriebene Arbeitsweise vereinigt die Vorteile der Verff. von Morse und Taylor, Carrasco und Plancher und von Dennstedt. — Man umwickelt die Porzellan- oder Quarz-

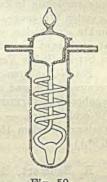


Fig. 50.

röhre MN (Fig. 51) von 13,5 cm Länge und 6 mm äußerem Durchmesser mit einem Iridiumplatindraht von 0,3 mm Dicke und 30 cm Länge. Die erste Win-

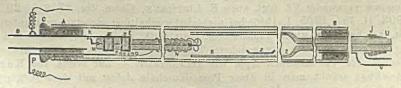


Fig. 51.

dung der Platinspirale hängt bei I mit dem großen Platindraht KI, welcher bei N in die Porzellanröhre eingeschmolzen ist, und die letzte bei O mit einem anderen XI. 2.

Platindraht OP zusammen, welcher durch den Kautschukstopfen C hindurchgeht. Die Porzellapröhre, durch die kein Gas hindurchgeht, ist durch die Klammern m und n an der Nickelröhre DE von 4 cm Länge und 6 mm äußerem Durchmesser befestigt. Ein elektrischer Strom DKIOP von etwa 80 Watt erhitzt die Platinspirale auf Dunkelrotglut. Die Verbrennungsröhre selbst, aus Jenaer Glas, AB, ist 35 cm lang und 16 mm weit. Die in einem Porzellanschiffchen befindliche Substanz wird in die Verbrennungsröhre mit Hilfe einer Einführungsröhre RS mit doppelter Sauerstoffzuleitung eingeführt; an die Röhre RS von 12 cm Länge und 14 mm Durchmesser setzt sich eine halbeapillare Röhre SU von 25 cm Länge u. 6 mmäußerem Durchmesser an. 1-2 Windungen der Platinspirale ragen in den weiten Teil der Einführungsröhre hinein. Der capillare Teil SU geht durch den horizontalen Arm einer T-Röhre hindurch, mit welchem er bei J durch eine dicke Kautschukkappe fest verbunden ist. Der Sauerstoff tritt in die Verbrennungsröhre sowohl durch die Capillare, als auch neben dieser, im letzteren Falle durch den freien Arm V der T-Röhre ein. Die Schnelligkeit des Gaseintrittes wird durch zwei kleine Waschflaschen kontrolliert.

Nachdem man die Absorptionsapp. an die Röhre DE angeschlossen hat, zieht man, ohne den Gasstrom zu unterbrechen, die Einführungsröhre aus der Verbrennungsröhre heraus, bringt das etwa 15 cg Substanz enthaltende Schiffehen Z an seinen Platz, führt die Einführungsröhre wieder in die Verbrennungsröhre zurück und reguliert den inneren O-Strom in der Weise, daß derselbe die organischen Dämpfe langsam mit sich fortführt, während der äußere O-Strom so stark sein muß, daß sich die Gasblasen in der Waschflasche nicht zählen lassen.

Sobald die Platinspirale auf Dunkelrotglut gebracht ist, erhitzt man die Substanz vorsichtig in Zwischenräumen. Bei einer gut geleiteten Verbrennung bleiben die ersten Windungen der Platinspirale im lebhaften Glühen, und es tritt an diesem Punkte eine kleine, nicht explosive Flamme auf. Sobald sich die Substanz zersetzt hat, verbrennt man die zurückgebliebene Kohle sehr rasch durch starkes Erhitzen bei beträchtlicher Verstärkung des inneren O-Stromes.

Bei N-, halogen- und S-haltigen Substanzen schaltet man zwischen der Verbrennungsröhre und den Absorptionsapp. eine U-Röhre ein, welche mit nach den Angaben DENNSTEDTS gereinigtem PbO, beschickt ist und in einem Luftbade auf 170° erhitzt wird. — Die Dauer einer Verbrennung schwankt mit der Natur der Substanz zwischen 15 und 40 Minuten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 524—26. [16/9*.].)

R. Baumert, Zur vereinfachten Verbrennungsmethode nach Dennstedt. Vf. machte die Beobachtung, daß bei Substanzen, die schwer verbrennbare Gase entwickeln, die vereinfachte Elementaranalyse leicht mißrät. Die nachfolgende Modifikation der Methode dürfte einfacher und billiger sein. 1. Vf. verwendet denselben Ofen wie DENNSTEDT, aber Röhren vom Durchmesser der gewöhnlichen Verbrennungsröhren (18 mm) und entsprechende Einsätze und Schiff hen. 2. Statt Platinquarz verwendet Vf. (vgl. auch E. LIPPMANN, Chem. Ztg. 27. 810; 29. 487; C. 1903. II. 737; 1905. I. 1546) bei nicht halogenhaltigen Substanzen Kupferoxydasbest, bei halogenhaltigen Platinasbest, statt PbO, Bleisuperoxydasbest und statt Silber Silberasbest, alles aus weichem, langfaserigem Asbest. 3. Zur Absorption verwendet der Vf. dieselben App. wie DENNSTEDT. - Zur Herst. von Kupferoxydasbest tränkt man in einer Porzellanschale Asbest mit einer 10% ig. Lsg. von Cu(NOs), trocknet auf dem Wasserbad, glüht in einem eisernen Tiegel und lockert den zusammengebackenen Asbest durch Zerdrücken zwischen den Fingern; zur Herst. von Platinasbest (1,5%) tränkt man 10 Tle. Asbest mit einer Lsg. von 0,34 g (NH4), PtCls, trocknet und glüht; zur Herst. von Bleisuperoxydasbest rührt man in einem Mörser reines PbO₂ mit W. zu einem dünnen Brei, rührt Asbest hinein, bis er gut von der M. durchdrungen ist, und trocknet im Wasserbad und Trockenschrank. Zur Herst. von Silberasbest (20%) tränkt man 10 Tle. Asbest mit einer Lsg. von 3,1 g AgNO₃ in W., die man mit so viel NH₃ versetzt hat, daß der entstehende Nd. sich gerade wieder löst; man trocknet, bringt die M. in ein Rohr von Kaliglas und reduziert in der Glühhitze im H-Strom.

Bei halogenfreien Substanzen kommt in die Mitte des Rohres eine 8 cm lange Schicht Kupferoxydasbest, 15—20 cm weiter nach vorn eine 5 cm lange Schicht von Bleisuperoxydasbest, welch' letztere für eine große Anzahl von Verbrennungen brauchbar bleibt. Bei halogenhaltigen verwendet man eine 16 cm lange Schicht von Platinasbest, im vorderen Teil des Rohres zwei gewogene, ca. 7 cm lange Schiffchen mit Silberasbest.

Ausführlicheres über B. der Asbestschichten im Verbrennungsrohr, über Beschickung des Rohres, Beschickung der Einsätze mit der Substanz und über die Ausführung der Analyse ist im Original nachzusehen. Der Vf. nimmt die Wägung der Absorptionsgefäße in mit O gefülltem Zustand vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3475-77. 28/9. [29/7.] Breslau. Landwirtsch.-techn. Inst. der Univ.) Bloch.

M. Dennstedt, Über Verwendung des Palladiums als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse. Vf. wendet sich gegen JACOBSEN und LANDESEN (S. 839). Als Prüfstein für die Wirksamkeit eines Kontaktmittels eignet sich das durch außergewöhnlich hohe Entzündungstemperatur ausgezeichnete Methan, das sich anfangs bei der Verbrennung von Steinkohlen bildet und zum Teil unverbrannt hindurchgehen kann (vergl. auch DENNSTEDT, HASSLER, Journ. f. Gasbeleuchtung 49. 45; C. 1906. I. 868). An ihm prüfte der Verfasser vor einigen Jahren schon Platin, Palladium und Kupferoxyd auf die Eignung als Material für die Kontaktsubstanz. Er fand, daß CuO in der Wirksamkeit zurückbleibt, Pt und Pd gleichwertig sind. Doch hat Pd in anderer Beziehung Nachteile. Glüht man Pd-Blech im O-Strom und läßt im O-Strom erkalten, so verliert es seine metallisch glänzende Oberfläche und überzieht sich mit einer graugrünen Schicht, so daß man bei der Verbrennung nie ganz sicher ist, ob sich nicht Kohle auf dem Blech niedergeschlagen hat. Bei längerer Benutzung wird Pd-Blech auch brüchig und zerfällt. - Die Form des Asbests vermied der Vf. deswegen, weil bei Verbrennung S-haltiger Substanzen Rohr, Quarz, Blech und Asbest stets H, SO, zurückhalten. Vom Rohr, Quarz oder Blech aber läßt sich diese (teilweise als Alkalisulfat vorhandene) H.SO. leichter mit W. abspülen als vom Asbest. - Die Verjüngung des Verbrennungsrohres dort, wo der Asbest liegt, hat wohl den Vorteil, daß die aus dem breiteren Teil des Rohres eintretenden Dämpfe sich besser mit dem O mischen, aber den Nachteil, daß das Gemisch nur kürzere Zeit mit der Kontaktsubstanz in Berührung bleibt u. man nicht indirekt mittels der Rinne erhitzen könnte, sondern mit freier Flamme, was die Lebensdauer des Verbrennungsrohres herabdrückt. - Schiffchen mit Querwänden (aus poröser Porzellanmasse) werden vom Vf. seit Jahren benutzt. - Die gleichzeitige Best von C und H neben S bei N- und S-haltigen Substanzen gelingt entgegen JACOBSEN und LANDESEN ohne weiteres, PbO2 absorbiert die Stickoxyde auch bei Ggw. von H2SO4. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3677-81. 28/9. [22/7.* 9/8.] Hamburg. Chem. Staatslab.) BLOCH.

R. Kolkwitz, Entnahme und Beobachtungsinstrumente für biologische Wasseruntersuchungen. Vf. beschreibt das "biologische Instrumentarium" der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung. Hierher gehören: 1. Der "Ausziehstock", ein teleskopisch auseinander ziehbarer, aus kantigen Röhren bestehbarer Stock, an dem kleinere Apparate zur Probenahme befestigt werden



können. - 2. Der "Algensucher" zur Durchmusterung mancher Proben an Ort und Stelle auf Planktonorganismen, Abwasserpilze u. a. m. - 3. Das "Exkursionsmikroskop". Seine Vergrößerungen betragen 100-400. In seiner prinzipiellen Konstruktion weicht es nur wenig von den üblichen Instrumenten ab. - Zu den "Instrumenten zur Unters. des freien W." gehört das Planktonnetz, die Planktonkammer - einen Raum von 1 ccm fassend und zur direkten Entnahme einer kleinen, aber abgemessenen Menge von W. bestimmt -, die Planktonlupe, eine 40-fach vergrößernde Anastigmatlupe, die weiße Stichscheibe, zur Feststellung der Durchsichtigkeit von Gewässern, der Wassergucker, eine Blechkanne mit Glasboden zur Beobachtung der Stichscheibe. - Instrumente zur Untersuchung des Ufers sind der Pfahlkratzer (Schraper), ein kräftig gebauter Kescher mit grobmaschigem Netz, zur Entnahme von Ansätzen an bewachsenen Pfählen, Bohlwerken, Steinen, zum Herausnehmen treibender Flocken u. dergleichen mehr. Der Becher mit verstellbarer Ansatzhülse, der an den oben erwähnten Ausziehstock angebracht werden kann, wird dazu benutzt, Wasserproben zu schöpfen, wenn nötig, in abgemessenen Mengen -, Pfähle abzukratzen, Schlamm- und Sandproben aus den Flüssen herauszuholen und dergleichen mehr. Das Schilfmesser (Krautmesser) dient zum Einsammeln von Schilfstengeln, Uferpflanzen u. so f. -Zur Unters. des Grundes von Gewässern benutzt Vf. die dreieckige Dretsche (Scharrnetz); sie besteht aus einem starken Eisenrahmen mit Netz aus Kongreßstoff und wird am Boden des zu untersuchenden Gewässers langsam hingezogen. Zum gleichen Zwecke verwendet man die viereckige und zusammenklappbare Dretsche; hierzu gehören noch ein flaches und ein laternenförmiges Dretschesieb. Beschrieben werden ferner der Schlammheber, das Schlammlot, der Schlammstecher, die Schlammaufbewahrungsröhren, schließlich die Art der Verpackung und des Transportes der Instrumente. Letztere sind durch Abbildungen näher erläutert. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1907. Heft 9. 111-44. Berlin.) PROSKAUER.

A. Behre und K. Thimme, Apparat zur Entnahme von Wasserproben. Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des Flußwassers und der Sauerstoffzehrung ist die Art der Probeentnahme von besonderem Werte. Hierzu verwenden Vff. zwei Apparate, von denen der eine aus zwei braunen, etwa 300 ccm fassenden Glasflaschen und einer 1 l-Flasche besteht, die durch doppeltgebogene Glasröhren mittels Gummistopfen so hintereinander geschaltet sind, daß das W. zuerst durch die braunen Flaschen strömen muß, ehe es in die große Flasche gelangt. Aus der letzteren führt ein zweites Glasrohr, das sich in einen langen Gummischlauch fortsetzt. Die Flaschen ruhen auf einer beschwerten runden Eisenplatte, auf deren Mitte ein senkrechter Eisengriff von 1 m Länge festgeschraubt ist, der in einen Handgriff endet. Der Stab ist von dem zu dem mit einem weißen Strich versehen zur Feststellung der Tiefe der Entnahmestelle. Der Schlauch endet oben in einen Kautschukhahn mit einer darüber befindlichen Luftabsperrvorrichtung. Der App. wird bei geschlossenem Hahn in die Tiefe gesenkt und dann erst geöffnet. Die in der mit W. versehenen Absperrvorrichtung aufsteigenden Luftblasen zeigen Anfang und Ende u. sogar die Schnelligkeit des Wassereinströmens an. - Für viele Zwecke, besonders bei gleichzeitiger Best. der O-Zehrung scheint der zweite App. geeignet, denn bei dieser Best. ist vollkommene Gleichmäßigkeit der beiden zu untersuchenden Proben erstes Erfordernis. Diese Form des App. weicht nur insofern von der ersten ab, als das W. gleichzeitig und nicht nacheinander mittels zweifach gebogener Glasröhren durch die jetzt offenen braunen Flaschen hindurch in die große, mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehene 2 l-Flasche dringt. Der App. dürfte, besonders bei kleineren Flußläufen, bei denen die Proben vom

Ufer aus genommen werden können, gute Dienste leisten. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1907. Heft 9. 145—48. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt und Tiefbauamt.)

PROSKAUER.

H. Rebenstorff, Weiteres über quantitative Versuche mit Wasserstoff. Vf. wendet sieh gegen einige Bemerkungen Friedr. C. G. Müllers (S. 558) und begründet ausführlich die Anordnung seiner früher (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 18. 277; 19. 98; C. 1905. II. 1218; 1906. II. 482. 908) mitgeteilten Verss. Das vom Vf. benutzte Magnesiummetall stammt von der Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M. und enthält nach Angabe dieser Firma folgende Verunreinigungen: Späne: 0,09% Fe, 0,016% Al, 0,005% Cu; Würfel: 0,02% Fe, 0,01% Al, 0,005% Cu; Stäbe: 0,02% Fe, 0,01% Al, 0,006% Cu. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 309—12. 28/9. Dresden.)

W. Möller, Über die Bestimmung der freien Phosphorsäure in Superphosphaten. Entgegen der von E. SCHULTZE (S. 1026) ausgesprochenen Behauptung, daß es bis jetzt keine Methode gäbe, die freie Phosphorsäure im Superphosphat richtig zu bestimmen, hat der Vf. gefunden, daß die Oxalatmethode genaue, mit der alten Ather- und der Acetonmethode von SCHUCHT fast übereinstimmende Resultate gibt. Folglich kann auch die lösende Wrkg. der freien Phosphorsäure nicht so groß sein, wie E. SCHULTZE annimmt; das Superphosphat verhält sich eben gegenüber der freien Phosphorsäure anders als die von E. SCHULTZE untersuchten reinen Phosphorsalze. Vf. schüttelte je 20 g: 1 l eines Floridasuperphosphats mit einem Gehalt von 7,5% an freiem P₂O₅ (= 10% H₃PO₄) und 1% unl. P₂O₅ verschieden lange Zeit und bestimmte im Filtrat die wasserlösliche Phosphorsäure. Bei einer Schütteldauer bis zu 1/2 Stunde wurde der richtige Gehalt an wasserlöslichem P.O. gefunden, die freie P,Os wirkt in dieser Zeit auf die unl. P,Os nicht oder nur ganz wenig ein. Erst bei längerem Schütteln findet eine geringe Einw. statt, hauptsächlich deshalb, weil der das Rohphosphat einschließende Gips erst gel. werden muß, bevor das dann bloßgelegte Phosphat von der freien P2Os angegriffen werden kann. Zum Beweise dieser Theorie wurden 5 g Algierphosphat (gipsfrei) mit 500 ccm einer HaPO.-Lag. von derselben Stärke wie in der obigen Superphosphatlag. 1/2 Std. geschüttelt. Es wurden gel. 3,93%, P2O5 = 11,2% der gel. P2O5. Die Versuche des Vf. zeigen den Irrtum der SCHULTZEschen Annahmen und beweisen, daß in der nach der konventionellen Methode hergestellten Superphosphatlsg. der Gehalt der freien P.O. der im Superphosphat enthaltenen Menge entspricht. (Chem.-Ztg. 31. 879-80. 7/9. Vienenburg.) BLOCH.

P. Jannasch und W. Jilke, Über die quantitative Verstüchtigung der Phosphorsäure aus ihren Salzen in einem mit Tetrachlorkohlenstoff beladenen Chlorstrome. Vorläufige Mitteilung. Die Methode der quantitativen Verstüchtigung der H_8PO_4 aus ihren Salzen, von P. Jannasch und E. Heimann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2625; C. 1906. II. 1357) hat eine Vereinfachung erfahren. In einem großen Rundkolben entwickelt man aus KMnO₄ u. konz. HCl Chlor, das hierauf eine H_1SO_4 -Waschslasche und ein im Wasserbade auf 85—95° erwärmtes Erlenmeyerkölbehen passiert. In dieses läßt man aus einem Tropstrichteraufsatz ganz langsam CCl₄ tropsen. Der mit dem verdampsten CCl₄ beladene Cl-Strom geht weiterhin durch eine im Verbrennungsosen hoch erhitzte Kaliglasröhre, die mit einem die Substanz enthaltenden Platinschisschen beschickt ist, und endlich in zwei Vorlagen. Die erste ist ein mit W. und verd. HNO₃ gefüllter Rundkolben, die zweite eine mit W. bis zur 8. Kugel gefüllte 10-Kugeltreppe. Nach der Destillation erhitzt man die Vorlagenssl. zunächst bis zur Verstüchtigung des CCl₄, dampst sie

dann bis zur sirupartigen Konsistenz ein, filtriert den verd. Rückstand u. bestimmt die H₃PO₄ nach der Molybdänmethode. Zur Unters. wurden Ammonium- u. Magnesiumphosphat verwendet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3605—8. 28/9. [10/8.] Heidelberg. Univ. Lab.)

BLOCH.

M. Tonegutti, Einige Bemerkungen zu der von Filippi vorgeschlagenen Methode, um Säuren des Arsens im Harn abzuscheiden. FILIPPI (Tossicologia dei composte arsenicali, Firenze, 1904) hat folgende Methode angegeben: Der Harn wird mit dem Überschuß einer Lsg., die 15 g BaCl2, 20 ccm NH3 u. 80 ccm destilliertes W. enthält, behandelt, der entstandene Nd. (Phosphate, Sulfate, Urate etc.) abfiltriert, sorgfältig mit W., A. u. Ä. gewaschen, in verd. HCl gel., das Ba durch Na2SO4 gefällt, mit NaOH neutralisiert und die Menge des Arsenigsäureanhydrids jodometrisch bestimmt. Darauf filtriert man, wäscht sorgfältig das BaSO4, säuert mit HCl an und fällt dann das gesamte As in der Wärme mit H2S. Das erhaltene Sulfür rechnet man auf Anhydrid um, zieht davon die vorher ermittelte Menge ab und erfährt so das als Arsensäure vorhandene As. In dieser Weise fand Filippi, daß die Menge des letzteren im Harn der mit As vergifteten Tiere verhältnismäßig klein ist, im Vergleich zu der jodometrisch bestimmten Menge. Vf. kann nun diese anscheinend so einfache Methode durchaus nicht empfehlen, denn nach seinen Verss. fällt eine ammoniakalische Lsg. von BaCl, weder Arsenigsäureanhydrid, noch Arsenite quantitativ. Vielmehr tritt die Fällung nur in ganz geringem Maße ein. Die Salze der Arsensäure werden von der Lsg. anscheinend vollständig gefällt, und zwar genügt dazu ein Überschuß von BaCl, und von NH, selbst in Mengen, die von den von FILIPPI vorgeschlagenen verschieden sind. (Boll. Chim. Pharm. 46. 681-85. Sept. 1907. [Juni 1906.] Bologna. Pharmazout. Univ.-Inst.) ROTH-Cothen.

S. Magri und G. Ercolini, Quantitative Trennung des Eisens vom Titan und Aluminium. Anwendung der Membran zur quantitativen elektrolytischen Analyse. (Gaz. chim. ital. 37. II. 179-85. — C. 1907. I. 1705.)

ROTH-Cöthen.

W. Böttger, Über die quantitative Bestimmbarkeit des Bleies als Bleioxalat. Nach Verss. von W. Pollatz. Für die Frage, ob ein Stoff als Bestimmungsform brauchbar ist, sind nur wenige Eigenschaften maßgebend, vor allem die Löslichkeit in reinem W., die Änderung derselben mit der Temperatur, die Beeinflussung der Löslichkeit und die Auflösbarkeit durch andere Elektrolyte, die Geschwindigkeit, mit der sich die Auflösung u. Abscheidung vollzieht, die Eigenschaft, andere Salze zu okkludieren, und die Beständigkeit des festen und gel. Salzes. Von diesen Gesichtspunkten ist die vorliegende Unters. ausgeführt worden.

Die Löslichkeit wurde durch Verdampfen und Überführen in Sulfat bezüglich durch Messung des elektrischen Leitvermögens zu 0,0025 g, bezüglich 0,0018 g im Liter bei 25° bestimmt. Von der Löslichkeit des Bleioxalats in verschieden Elektrolyten ist erwähnt, daß ½-n. Essigsäure Bleioxalat kaum reichlicher löst als W., ½-10-n. NH₈ enthält etwa nur die doppelte Menge Pb-Ion. Ammoniumsalze wirken stärker lösend, besonders Ammoniumtartrat. Die langsame Zers. des Bleioxalats in Berührung mit W. hängt mit der Hydrolyse zusammen. Die so entstehende Oxalsäure wird dann durch den O der Luft oxydiert. Bleisalze gaben mit Ammoniumbezüglich Alkalioxalat oder Oxalsäure bei Zimmertemperatur gefällt, nach mehrstündigem Stehen durch Goochtiegel abfiltriert, bei 90—100° getrocknet um 1°/0 zu niedrige Werte. Durch Zusatz von so viel Essigsäure, daß die Lsg. ca. ½-n. ist, werden die Abweichungen auf einige °/00 herabgedrückt. Auch überschüssige Oxalsäure ist günstig. Ammoniumsalze bewirken Verluste, die durch Zusatz von Essigsäure eingeschränkt werden.

Es kann also bei der Fällung des Pb als Bleioxalat so verfahren werden, daß man eine sauer reagierende Lsg. mit NH₃ neutralisiert, so viel Essigsäure zugibt, bis die Lsg. ca. ¹/₃-n. ist. Dann fällt man mit Oxalsäure bei Zimmertemperatur. Das Volumen ist nicht größer als 100 ccm zu nehmen. Zum Auswaschen verwendet man k. W. Der Nd. kann auch titrimetrisch mit KMnO₄ bestimmt werden. Bleioxalat kann als Ursubstanz in der Oxydimetrie verwendet werden, wenn gesorgt wird, daß bei der Fällung und Reinigung durch Zusatz von Essigsäure keine basischen Salze entstehen. (Pharm. Post 40. 679. 6/10. Vortrag vor d. 79. Vers. Deutscher Naturf. u. Ärzte in Dresden.)

F. Willy Hinrichsen, Über die Bestimmung von Wolfram im Stahl bei Gegenwart von Chrom. Veranlaßt durch den Umstand, daß bei Wolframbestst. in Rapidstählen nach dem v. Knorreschen (Stahl u. Eisen 26, 1489; C. 1907, I. 993) Verf. mittels Benzidinchlorhydrat bei Ggw. von merklichen Mengen Cr die Benzidinfällung stets noch Cr enthielt, stellte der Vf. in Gemeinschaft mit Ludwig Wolter Verss. an, Cr bei Ggw. von W zu bestimmen, sie wurden wie folgt ausgeführt: der Glührückstand der Benzidinfällung, dessen Gewicht die Summe der Wolframsäure u. des mitgefällten Cr (als Cr2O3) angab, wurde mit Natrium-Kaliumcarbonat unter Zusatz von etwas KNOs aufgeschlossen, die HNOs durch Eindampfen mit etwas H₂SO₄ zerstört, das Chromat und Wolframat mit h. W. ausgelaugt und die Lsg. unter Zusatz von KJ und HCl mit Thiosulfat titriert. In Übereinstimmung mit den von V. KNORRE (S. 1191) bei der Titration mit Ferrosulfat und Permanganat gefundenen Ergebnissen stellte sich heraus, daß auch bei der jodometrischen Cr-Best. die Ggw. von Wolframsäure nicht stört. Vorteilhaft ist es, das Ausfallen von Wolframsäure beim Ansäuern durch Zusatz von Natriumphosphat zu verhindern. Das Resultat der Verss. war, daß bei Ggw. von Cr die Benzidinfällung im allgemeinen zu niedrige Werte für den Wolframgehalt ergibt. Worauf dies beruht, lassen die Vff. noch dahingestellt sein. Dem Benzidinverf. ist jedenfalls durch den nochmaligen Aufschluß des Glührückstandes bei Ggw. von Cr viel von seiner Einfachheit genommen.

Infolgedessen wurden weitere Verss. angestellt, auf welche bequeme und zuverlässige Weise die Wolframbest. neben der Cr-Best. in Stählen durchzuführen ist. Es erwies sich als das vorteilhafteste, in einem Teile der Lsg. durch Abscheidung mittels Mercuronitrat das Gesamtgewicht von Wolframsäure und Chromoxyd zu ermitteln, und dann in einem anderen Teile nach dem vorher beschriebenen jodometrischen Verf. das Cr zu bestimmen. Die Ermittlung des Gesamtgewichtes nach dem alten Verf. von Berzelius erfolgte in folgender Weise: 20—25 ccm der Lsg. wurden mit W. auf 100 ccm verd. und zum Sieden erhitzt, sofort 15 ccm gesättigte Mercuronitratlsg. hinzugefügt und dann tropfenweise 10% in NH3-Lsg., bis der Nd. eben eine schwarzbraune Färbung annahm, wieder aufgekocht und absitzen gelassen. Die so erhaltenen Hg-Salze wurden filtriert, mit h. W. ausgewaschen, getrocknet, der Nd. vom Filter getrennt u. letzteres für sich verascht. Dann wurden die Mercurosalze durch Erhitzen über einer kleinen Flamme zers. und zum Schlusse das zurückbleibende Gemisch von Wolframsäure und Chromoxyd noch 5 Minuten auf dem Gebläse geglüht.

Der Aufschluß der Stahlproben wurde wie folgt ausgeführt: 2 g der Probe wurden mehrmals mit verd. HNO₃ abgedampft und die Rückstände geglüht, dann mit Na₃O₃ (ca. 16 g) aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze wurde vorsichtig mit h. W. behandelt, die Lsg. dekantiert, über Asbest filtriert, ausgewaschen, auf ca. 150 ccm eingedampft, die abgeschiedene SiO₃ über Asbest abfiltriert, ausgewaschen und auf 250 ccm verd., hiervon wurden dann je 50 ccm = 0,4 g zu den einzelnen Analysen verwendet. Hervorgehoben sei noch, daß für die Wolframbest. die Lsg.

mit HNO₈ angesäuert u. dann tropfenweise mit NH₈ bis zur Wiederauflösung der ausgefällten Wolframsäure versetzt wurde. Ein kleiner Überschluß des NH₈ bewirkte dann die Abscheidung der noch gel. SiO₂ bis auf einen kleinen Best, der daher im Gesamtgewicht von Wolframsäure und Chromoxyd mitbestimmt wurde und durch Abrauchen mit HF u. H₂SO₄ ermittelt werden konnte. (Stahl u. Eisen 27. 1418—20. 2/10. Groß-Lichterfelde. K. Materialprüfungsamt.) Heiduschka.

H. Bayerlein, Über den Nachweis von Metazinnsäure in Schwerbeizen, Pinken und ausgebrauchten Pinkbädern. Wenn man in einem Pinkbad durch Versetzen mit NaOH einen in überschüssiger NaOH unl. Nd. erhält, so ist damit noch nicht die Ggw. von Metazinnsäure bewiesen, vielmehr kann der Nd. aus Ca- oder Mg-Stannat bestehen. Zum unzweifelhaften Nachweis von Metazinnsäure eignet sich eine Lsg. von As₂O₈, die man herstellt, indem man 1 g As₂O₈ in 200 ccm W. und 15 Tropfen HCl von der D. 1,12 unter Erwärmen auflöst. Überschichtet man die zu untersuchende Fl. in einem Reagensglas mit einigen ccm dieses Reagenses und bringt durch Bewegen einen Teil der verdächtigen Fl. in die As₂O₈-Lsg., so tritt bei Ggw. von Metazinnchlorid eine deutliche Trübung ein. (Färber-Ztg. 18. 241—44. 15/8. Essen.)

T. Takahashi, Über den Nachweis von Methyllactat (Milchsäuremethylester). Die früher (Bull. College of Agric. Tokyo 6. 437; C. 1905. I. 1483) empfohlene Rk. auf Fuselöl mit Anisaldehyd und HaSO4 lieferte bei den nachstehenden Estern folgende Färbungen: Methylacetat ein schmutziges Gelb, Butylacetat ein gelbes bis schmutziges Carmoisinrot, Propylacetat ein intensives Gelb, Amylacetat ein klares Purpurrot, darunter eine gelbe Schicht, Amyläther ein dunkles Blutrot, Äthylacetosuccinat ein intensives Gelb, Äthylsuccinat ein schmutziges Carmoisinrot, Propyltartrat eine blaugrüne Schicht, darunter Carmoisinrot, Äthyltartrat ein klares Gelb, Methyllactat ein intensives Blaugrün, darunter ein graues Gelb, Äthyllactat ein milchiges Weiß, darunter eine gelbe bis carmoisinrote Schicht. Demnach sind die von Amylacetat und Methyllactat hervorgerufenen Färbungen charakteristisch. 3 ccm einer 0,1% ig. Lsg. von Methyllactat lieferten mit 3-4 Tropfen Anisaldehyd und 3 ccm starker H2SO4, die man vorsichtig an der Glaswand herablaufen läßt, noch nach 20 Minuten eine schwache, aber unverkennbare blaue Schicht, eine 1º/oige Lsg. nach 1-2 Minuten eine blaugrüne Schicht. Bei höherer Konzentration ist die Rk. wegen der auftretenden Trübung weniger empfindlich. Mit Whisky- und Sakédestillat wurde eine positive Rk. erhalten; in der Fl. ließ sich zudem nach der Verseifung Methylalkohol und Milchsäure nachweisen. (Bull. College of Agric. Tokyo 7. 565—66. 24/9.)

Hans Kreis, Beitrag zur Untersuchung der Trinkbranntweine. Nach einer Kritik der bestehenden Beurteilungsmethoden hebt der Vf. hervor, daß die Best. des Gehalts eines Branntweines an höheren Alkoholen geeignet zu sein scheint, über die Natur desselben Aufschluß zu geben. Das bisher angewendete Rösesche Verf. zur Best. der höheren Alkohole ist sehr umständlich, und es muß nach den Beobachtungen des Vfs. dabei genau auf die Temperatur des Schüttelraumes, die wenig von 15° abweichen soll, geachtet werden. Vf. hat nun in Gemeinschaft mit Both die Rk. von Komarowsky (Chem.-Ztg. 27. 807. 1086; C. 1903. II. 1396) zu einer brauchbaren Methode ausgearbeitet, die als Vorprüfung und als Kontrolle des Röseschen Verf. dienen kann. Die Ausführung ist folgende: Eine genügende Menge Branntwein wird mit 5°/o NaOH in 40°/oig. wss. Lsg. ¹/2 Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt u. dann bis auf einen kleinen Rest abdestilliert. Liegt ein extrakthaltiger Branntwein vor, hat dieser Operation eine Dest. vorauszugehen. Das

Destillat des mit NaOH behandelten Branntweines wird auf genau 30°/₀ (Volumen) eingestellt. Zu 5 ccm davon fügt man 0,5 ccm einer frisch bereiteten 1°/₀ig. alkoh. Lsg. von Salicylaldehyd und 10 ccm konz. H₂SO₄, schüttelt um und läßt bis zum Erkalten verschlossen stehen. Die colorimetrische Vergleichung hat mit Typen von bekanntem Gehalt an höheren Alkoholen zu geschehen, die aus Branntweinen derselben Art nach oben beschriebenen Verf. hergestellt worden sind. Die Vergleichslagg. müssen gleichzeitig mit den zu untersuchenden Proben angesetzt werden. — Die Intensität der Färbung ist abhängig von der Art der höheren Alkohole, und zwar verhalten sich die Intensitäten von Isobutylalkohol: Isoamylalkohol: Propylalkohol = 9:3:1.

Die KOMAROWSKYsche Rk. läßt sich überall da mit Vorteil anwenden, wo höhere Alkohole rasch nachzuweisen und zu bestimmen sind. Mit Hilfe dieser Rk. hat der Vf. eine Anzahl von natürlichen und künstlichen Fruchtessenzen untersucht u. festgestellt, daß die natürlichen Fruchtessenzen auch höhere Alkohole enthalten, u. wenn man diesen Gehalt auf je 100 EZ. berechnet, so ergibt sich für die natürlichen Essenzen ein größerer Gehalt, als für die künstlichen, aber meist besitzen die natürlichen Essenzen einen geringeren Gehalt an Estern, als die Fruchtäther. Eine natürliche Essenz wurde analysiert, die dagegen noch mehr höhere Alkohole enthielt, als künstliche Fruchtäther, u. es kann daher die im schweizerischen Lebensmittelbuch angegebene Methode zum Nachweis künstlicher Fruchtäther nicht mehr als ganz einwandfrei betrachtet werden. Zu einigen Augaben des schweizerischen Lebensmittelbuches macht der Vf. noch folgende Bemerkungen: Bei der Best. des Gebaltes eines Branntweines an höheren Alkoholen ist die aufgestellte Grenzzahl von 1% (Volumen) zu niedrig. — Bei der Prüfung auf Furfurol ist vorteilhafter Eg. statt HCl anzuwenden. Ferner berichtigt der Vf. im Abschnitt Fuselbest. die dort angegebene D. des 30% ig. A. (Chem.-Ztg. 31. 999-1001, 5/10. Basel.) HEIDUSCHKA.

Vereinbarungen der Brauereiversuchsstationen Berlin, Hohenheim, München, Nürnberg, Weihenstephan, Wien und Zürich, betreffend die Ausführung der Handelsmalzuntersuchung. Gute Durchschnittsproben (nicht unter 500 g) des zu untersuchenden Malzes sind in gut verschlossenen Glassfaschen oder Blechdosen einzusenden. Für die chemische Analyse wird das Malz nach Entfernung grober Fremdkörper fein gemahlen und in dem Mehl Wasser- u. Extraktgehalt bestimmt. In dem Attest wird außerdem noch die Verzuckerungszeit, der Geruch der Maische, die Art des Ablaufens u. die Farbe der Würze (ausgedrückt in ccm ½100-n. Jodlsg.) angegeben. Die mechanische Untersuchung erstreckt sich auf Hektolitergewicht, Tausendkorngewicht u. Beschaffenheit des Mehlkörpers. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 501—3. 4/10.)

M. Emm. Pozzi-Escot, Krystallisiertes Doppeljodid von Wismut und Strychnin. Während fast alle Alkaloide mit einer Lsg. von BiJ_s in überschüssiger KJ-Lsg. amorphe Ndd. geben, erhält man ein für den mikrochemischen Nachweis von Strychnin geeignetes krystallisiertes Bi-Salz, wenn man zu einer sehr verd., schwach alkoh. Lsg. von BiCl_s mit einem starken Überschuß von KJ und HCl Strychninlsgg. gibt. Der schokoladenbraune Nd. wird bald krystallinisch und man bemerkt beim Hin- und Herbewegen des Reagensglases schillernde Reflexe, u. Mk. ein Konglomerat prismatischer Nadeln, zum Teil mit starkem Feuer in zwei Farben spielend. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 357. 15/9.)

M. Emm. Pozzi-Escot, Doppeljodid von Wismut und Cocain. Anstatt der sonst erhaltenen amorphen, ziegelroten Ndd. wird bei Anwendung der im vorhergehenden Referat beschriebenen Methode das Wismut-Cocain-Doppeljodid besonders im Licht nach einigen Stunden krystallinisch; u. Mk. rotes, aus Nadeln gebildetes Konglomerat mit feurigen Reflexen; l. in A. in orangegelber Farbe; durch Verdampfung sind keine Krystalle zu erhalten, wohl aber aus wss. Lsg. in Ggw. eines Überschusses von Bi-Salz. (Ann. Chim. anal. appl. 12. 358. 15/9.)

Deer, Ein Beitrag zur Untersuchung des Jalapenharzes. Vf. zeigt, daß das Harz in Chlf. löslicher ist, als von den meisten Arzneibüchern, ausgenommen die U. S. Ph., angegeben wird, sogar wenn man statt des offizinellen Chlf. alkoholfreies anwendet. Ferner stellte er fest, daß sich in Ä. und Chlf. verschieden große Mengen Jalapenharz lösen, es lösen sich im Chlf. außer dem Jalapin auch das Convolvulin, und zwar um so mehr, je mehr A. das Chlf. enthält. Die Löslichkeit des für die Verss. benutzten Harzes in alkohol- und wasserfreiem Ä. (D. 0,721) betrug 7,5%. Der in Ä. l. Teil löste sich in NH₃ nicht, wohl aber der in Ä. unl. Teil. Die eventuellen Verfälschungen durch Kolophonium oder Guajacharz kann man durch Liebermanns Cholesterinrk. nachweisen, da sich das Jalapenharz wie das Skamoniumharz negativ gegen diese Rk. verhalten, es läßt sich so noch ein 5% ig. Zusatz von Kolophonium erkennen. Auf Grund seiner Verss. schlägt der Vf. folgende Prüfungsvorschriften vor.

Wird 1 g Harzpulver mit 10 g alkoholfreiem Ä. während 6 Stunden häufig geschüttelt, die entstandene Lsg. abfiltriert, Rückstand und Filter 3 mal mit 5—6 ccm Ä. ausgewaschen, und die vereinigten Lsgg. eingedampft, so soll der bei 100° getrocknete Rückstand nicht mehr als 0,1 g betragen. Dieser Rückstand ist in NH₃ auch in der Wärme unl. — Wird der in Ä. unl., im Wasserbade getrocknete Teil mit 5 g NH₈-Fl. in verschlossener Flasche auf 30—40° erwärmt, so löst er sich zu einer klaren Fl., welche, mit doppeltem Gewicht W. verd. u. mit verd. Essigsäure übersättigt, sich erst nach längerem Stehen trübt. — Die Lsg. von 0,02 g Jalapenharz in 2 ccm Essigsäureanhydrid soll sich nach dem Vermischen mit 1 Tropfen

konz. H₂SO₄ weder rosa, noch schmutziggrün (Guajacharz) färben.

Die von K. DIETERICH empfohlenen Methoden (Best. der SZ., VZ. und EZ.) wiederholte der Vf., er erhielt aber nur unsichere Resultate. (Apoth.-Ztg. 22. 862 bis 864. 5/10. Budapest.)

F. Vial, Über Verwendbarkeit chemisch reiner Malachitgrunpräparate als Nährbodenzusatz bei der Untersuchung von Typhusstühlen. (Vgl. Münch, med. Wehschr. 50. Nr. 49; Dtsch. med. Wochenschr. 32. Nr. 8; Arch. f. Hyg. 59. 371; 60. 1; C. 1907. I. 493.) Als Nährbodenzusatz ist Malachitgrün nur in Form eines chemisch reinen Präparates (Oxalat) zu verwenden, und zur Abschwächung seiner Wirkung auf Typhuskeime ist dem Nährboden 1% chemisch reinen Dextrins zuzusetzen. Für Stuhlunterss. eignet sich der Löfflersche Agar bei einer Konzentration von 1:40000 und der Nowacksche (Arch. f. Hyg. 54, 374; C. 1906, I. 157) bei einer solchen von 1:70000. Von einer Aufschwemmung der Faeces mit der 5-10-fachen Menge sterilen Leitungswassers empfiehlt es sich, 0,2-0,3 ccm auf eine und ein Tropfen bis 0,1 ccm auf eine andere große Schale mit Malachitgrünagar auszustreichen und mittels desselben Spatels Endo- oder Drigalski-Conradiplatten zu beimpfen. Auf den Malachitgrünplatten keimen etwas 35% der ausgesäten Typhusbacillen aus, zeigen gegenüber den Faeceskeimen ein typisches Wachstum und bei Anwendung eines wenig verd. (1:100) hochwirksamen Typhusimmunserums keine Verminderung der Agglutinabilität. (Hygien. Rdsch. 17. 707-16. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Carl G. Schwalbe, Zur Unterscheidung der Kunstseidearten. Zur Unterscheidung von Chardonnet-, Pauly- und Viscoseseide eignen sich Fehlingsche Lsg.

und eine Chlorzinkjodlsg., welch letztere bereitet wird, indem man zu einer Lsg. von 20 g ZnCl, in 10 g W. eine Lsg. von 2 g KJ und 0,1 g J in 5 g W. hinzufügt u. absitzen läßt. Erwärmt man in einem Reagensglas 0,2 g der zu prüfenden Seide mit 2 ccm Fehlingscher Lsg. 10 Minuten im Wasserbad, so zeigt beim Auffüllen mit W. nur die Fl. in einem mit Chardonnetseide beschickten Glas Grünfärbung, während bei Ggw. von Pauly- oder Viscoseseide die Fl. blau geblieben ist. Zur Unterscheidung dieser beiden Seidearten übergießt man nun die zu untersuchende Probe mit Chlorzinkjodlsg., gießt nach wenigen Augenblicken das überschüssige Reagens ab, füllt mit W. auf, gießt wieder ab und wiederholt das Waschen, bis das W. nur noch schwach hellgelb oder farblos ist. Paulyseide färbt sich bei diesem Verf. nur sehr schwach an, wogegen Viscoseseide blaugrün gefärbt wird u. diese Färbung längere Zeit bewahrt. (Färber-Ztg. 18. 273. 15/9. Darmstadt.)

Technische Chemie.

Herm. Thiele u Rudolf Flade, Zur Ausreinigung von Nutzwässern. Zur Feststellung der Mengen von Kalk u. Soda als Zusatz behufs Enthärtung des W. bestimmt man jetzt mit Vorteil die Werte für CaO, MgO u. gebundene CO, (titrierte Alkalität) im W. Die letztere erfährt man am einfachsten durch Titrieren mit ½10-n. S. in der Siedehitze unter Benutzung von Rosolsäure. Bei W. mit wesentlichen Mengen freier CO, muß diese ebenfalls berücksichtigt werden, da der CaO-Zusatz entsprechend vermehrt werden muß. Aus diesen 3, bezw. 4 Werten lassen sich die theoretisch zur Reinigung erforderlichen Reagenzienmengen mit Hilfe von je zwei einfachen Formeln leicht berechnen:

$$\begin{split} \left(\frac{\text{MgO}}{10} + \frac{\text{CaO}}{14} - \frac{\text{CO}_{\$}}{11}\right) \cdot 26,5 \ 100 \, \text{ig. Na}_{\$} \text{CO}_{\$} \ \left| \left(2 \, \frac{\text{CO}_{\$}}{11} - \frac{\text{CaO}}{14}\right) \cdot 14 \ . \ . \ 100 \, ^{9} /_{0} \, \text{ig. CaO} \right| \\ \left(\frac{\text{CO}_{\$}}{11} + \frac{\text{MgO}}{10}\right) \cdot 14 \ . \ . \ 100 \, ^{9} /_{0} \cdot \text{CaO} \ \left| \left(\frac{\text{MgO}}{10} + \frac{\text{CaO}}{14} - \frac{\text{CO}_{\$}}{11}\right) \cdot 20 \ 100 \, ^{9} /_{0} \, \text{ig. NaOH} \right| \\ \left(\frac{\text{CO}_{\$}}{11} + \frac{\text{MgO}}{10}\right) \cdot 20 \ . \ . \ . \ . \ . \ 100 \, ^{9} /_{0} \, \text{ig. NaOH} \\ \left(\frac{\text{CaO}}{14} - 2 \, \frac{\text{CO}_{\$}}{11}\right) \cdot 26,5 \ . \ . \ . \ . \ . \ 100 \, ^{9} /_{0} \, \text{ig. Na}_{\$} \text{CO}_{\$}. \end{split}$$

Wenn man mit diesen Mengen ausreinigt, erhält man ein W. von 2—5° Härte, je nach der Zus. des W., der angewandten Temperatur und der Zeitdauer, ohne daß ein merklicher Überschuß von Na₂CO₃, CaO oder NaOH im W. verbleibt. Die verbleibende Alkalität muß genau der Härte entsprechen, d. h. die CO₃-Ionen, bezw. OH-Ionen, die Ca- u. Mg-Ionen absättigen. CaO soll als CaCO₃, MgO als Mg(OH)₃ vorhanden sein.

Die von den Vffn. beschriebenen Verss. bezweckten, zu ermitteln, inwieweit diesen Bedingungen praktisch genügt werden kann und ein Überschuß an CaO günstig wirkt. Die Ausreinigung geschah einmal bei gewöhnlicher, dann bei höherer Temperatur (30 und 70°). Die Warmausreinigung war viel vollkommener als die Kaltausreinigung. Schon bei 30° wird in ½ Stunde etwa derselbe Tiefstand der Härte erreicht, als bei der Kaltausreinigung in 10 Stdn. Die bei 70° nach ½ Stde. verbleibende Härte ist geringer, als das bei der Ausreinigung bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt erreichte Minimum. Au diesem Umstande hat CaO den Hauptanteil, der in ½ Stde. tiefer sinkt, als bei gewöhnlicher Temperatur nach 30 Stdn. Das Verhalten von MgO ist hingegen nicht wesentlich abhängig von der Temperatur. Ihr Gehalt fällt nach ½ Stunde bei 18° etwa eben so tief als bei 70°. Im

weiteren werden noch einige Reinigungsverss. mitgeteilt. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1722-27. 4/10. 1907. [Nov. 1906.] Dresden. Chem. Lab. H. THIELE.) PROSKAUER.

H. Claassen, Über die Behandlung von Zuckersäften und Melassen mit Calciumaluminatsilicaten und die Beschaffenheit und Eigenschaften der dadurch gewonnenen Sirupe, insbesondere die Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit des Zuckers in ihnen. (Unter Mitwirkung von Freist.) Die von HARMS und von RUMPLER (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1903. 798; C. 1903. II. 811) vorgeschlagene Behandlung der Zuckersäfte mit Silicaten ist von GANS (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 206; C. 1907. I. 852) verbessert worden. Vf. hat daher mit den von J. D. RIEDEL, Berlin, unter dem Namen Permutit in den Handel gebrachten Aluminatsilicaten eingehende Verss. durchgeführt, die der Hauptsache nach folgendes ergeben haben: Durch die nach Vorschrift ausgeführte Filtration der Säfte und Melassen wird rund die Hälfte der Alkalien durch die äquivalente Menge CaO ersetzt. Infolgedessen wird das Gewicht der Asche verringert und der Reinheitsquotient entsprechend erhöht. Eine andere Wrkg, hat die Behandlung mit dem Silicat nicht; die Menge des organischen Nichtzuckers wird nicht verringert. Die kalksalzreichen Sirupe haben eine viel größere Viscosität als die ursprünglichen Ca-armen Melassen, besonders bei niederer Temperatur. Ihre Verkochung wird durch starke Schaumbildung sehr erschwert, auch hört die Eindampfung bei einem verhältnismäßig hohen Gehalt an W. auf. Die Löslichkeit des Zuckers ist in diesen Sirupen erheblich verringert; die Löslichkeitskoeffizienten zeigen im Gegensatz zu den CaOarmen Melassen oder Sirupen nur eine geringe Steigerung mit zunehmender Temperatur. Infolgedessen ist der Wassergehalt in den CaO-reichen Sirupen während des Verkochens und Krystallisierens höher zu halten. Sie krystallisieren am besten und schnellsten bei höheren Temperaturen aus. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 931-46. Oktober.) MACH.

Anton Seyda, Der gegenwärtige Stand der modernen chemischen Reinigung und ihre hygienische Bedeutung. Der Vf. schildert die Entw. der chemischen Reinigung und beschreibt die technische Durchführung derselben, wie sie in der neuesten Zeit gehandhabt wird. Ferner führt er die Methoden des Detachierens u. des Bleichens, soweit letztere für eine chemische Wäscherei in Betracht kommen, an. Zum Schluß hebt der Vf. die hygienische Bedeutung der chemischen Reinigung von Kleidungsstücken hervor. (Chem.-Ztg. 31. 986—87. 2/10. 1001—3. 5/10. Posen.) Heiduschka.

Franz Erban u. Arthur Mebus, Versuche über die Verwendung von Türkischrotölen und Seifen aus verschiedenen Fetten für die Färberei von p-Nitranilinrot. Es wurden vergleichende Verss. über die Verwendung von Rotölen und Seifen aus Ricinusöl, Rüböl, Cocosfett und Fischtran und von Monopolseife zur Herst. von p-Nitranilinrotfärbungen angestellt. Die Rotöle wurden in der Weise bereitet, daß die genannten Fette mit 15, 25 und 35% die Darst. der Seifen geschah durch alkalische Verseifung der Fette mit Lauge, worauf die freien Fettsäuren durch Säureüberschuß abgeschieden und in NH₃- oder Natronseife übergeführt wurden. Die so gewonnenen Rotöle und Seifen wurden der Naphtholbeize zugesetzt und die Beschaffenheit der Beize, wie auch die Brauchbarkeit der beim Ausfärben resultierenden Nuance geprüft. Dabei hat sich gezeigt, daß praktisch brauchbare Resultate bei Verwendung von Rüböl, Cocosfett oder Fischtran nicht zu erzielen sind. (Färber-Ztg. 18. 225—32. 1/8. Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe an der Techn. Hochschule.)

- P. Heermann, Der Einfluß der Fürbereiprozesse auf die Längenkontraktion des Seidenfadens. Es wurden die Längenveränderungen gemessen, welche der Seidenfaden bei den verschiedenen Beiz-, Färbe- und Erschwerungsoperationen erleidet, u. zwar geschah die Ausführung der Verss. in der Weise, daß von gelber, italienischer Organzinseide Fitzen von bestimmter Länge abgehaspelt, den verschiedenen Färbereiprozessen unterworfen und alsdann in ihrer Gesamtheit wieder gemessen wurden. Es ergab sich, daß bei den Färbe- und Erschwerungsprozessen erhebliche Längenkontraktionen stattfinden, und zwar bei einer Charge von 150% bis über 4% hinaus, daß das Entbasten der Organzinseide eine Kontraktion von ca. ½,4% mit sich bringt, und daß die Kontraktionen nicht proportional zur Chargenhöhe erfolgen, sondern je nach der Behandlung, welche die Seide durchgemacht hat, erheblich differieren. (Färber-Ztg. 18. 113—16. 15/4. Krefeld.)
- R. Wirther, Thioindigoscharlach R. Unter diesem Namen wird von der Firma Kalle & Co. ein neuer Küpenfarbstoff in den Handel gebracht, der durch Kondensation von 3-Oxy-1-thionaphthen, C₆H₄ COH, mit Isatin, C₆H₄ CO_{NH} CO, erhalten wird, u. welchem demgemäß die Formel C₆H₄ CO C: CC_{C₆H₄} NH zukommt. Derselbe ist in trockenem Zustand ein gelbrotes Pulver und ist unl. in W. und den gebräuchlichen Lösungsmitteln; mit Reduktionsmitteln geht er in Form seiner Leukoverb. mit gelblicher Farbe in Lsg. Er eignet sich zum Färben von Wolle, Baumwolle, Seide, Kunstseide, gemischten Geweben und zur Herst. der verschiedensten Druckartikel. (Färber-Ztg. 18. 161–63. 1/6.)
- A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz, Über die Ausnutzungsgrenzen der Fixierbäder. Erfahrungsgemäß kann man wiederholt benutzte Fixierbäder nicht mehr mit Erfolg anwenden, auch wenn ihr Lösevermögen für Bromsilber noch nicht verschwunden ist; es tritt nämlich in den nicht gut gewaschenen Platten eine Braunfärbung auf. Zur Klärung dieser Verhältnisse wurden zu Thiosulfatlsgg. steigende Mengen reines Silberbromid gesetzt und der Maximalgehalt bestimmt, bis zu dem das AgBr ohne nachherige Braunfärbung eines Streifen Filtrierpapieres gelöst werden kann. Ähnliche Verss. hatte bereits GAEDICKE (EDERS Jahrbuch der Photographie) mit Silbernitrat angestellt. Es ergab sich, daß der Maximalgehalt des AgBr größer sein kann als der des AgNO3, und zwar kann man zu einer 15% ig. Thiosulfatlsg. etwa 60% des der Sättigung entsprechenden AgBr zusetzen. Bisulfit erniedrigt diese Grenze, Chromalaun erhöht sie. Man darf z. B. nicht mehr als 100 Platten 9 × 12 in 1 l 15% ig. Thiosulfatlsg. fixieren. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 317—21. Sept. [25/3.].)

Clayton Beadle u. Henry P. Stevens, Vulkanisationsversuche mit Plantagen-Kautschuk. Vff. berichten über vergleichende Vulkanisationsverss. mit Plantagen-Kautschuk u. Amazonian hard cure Para. Aus den Resultaten dieser Verss. geht hervor, daß die vulkanisierten Prodd. aus Plantagen-Kautschuk, wenn nicht besser, so doch wenigstens ebensogut sind, als die aus Amazonian Para. Die häufig aufgestellte Behauptung, daß die Prodd. aus Plantagen-Kautschuk weniger "nervig" seien, als die aus Para-Kautschuk, hat durch die Verss. der Vff. keine Bestätigung gefunden. Vor dem Para-Kautschuk besitzt der Plantagen-Kautschuk den wesentlichen Vorzug, daß er in so vollkommener Reinheit von den Pflanzern geliefert wird, daß er in den Fabriken ohne vorherige Waschung zur Verwendung gelangen kann. (Chem. News 96. 37—39. 26/7. 187—88. 18/10.)

Rudolf Ditmar, Regenerierter Kautschuk und seine Unzulänglichkeit zu Gummikompositionen für hygienische Artikel im allgemeinen. Vf. bespricht die Methoden zur Darst. von regeneriertem Kautschuk, erörtert das Wesen des regenerierten Kautschuks u. schließt aus dem Umstande, daß er in verschiedenen Handelsprodd. 0,12-0,28% Pb gefunden hat, daß die Verwendung von Regeneraten zu Mischungen für hygienische Gummiartikel unzulässig sei. (Chem.-Ztg. 31. 945-47. 21/9. Vortrag auf d. 79. Versamml. deutscher Naturforscher u. Ärzte in Dresden.) ALEXANDER.

Gerhard Krüger, Über Tetrapol, ein wasserlösliches Fettlösungsmittel. Tetrapol ist eine durch Kombination von Monopolseise mit CCl₄ hergestellte, wasserlösliche, gelbliche Fl., welche Fette auflöst und überall da mit Vorteil angewandt wird, wo es sich um Entfernung von Fetten oder Ölen aus Garnen oder Geweben handelt, in die sie mit Absicht oder durch Znfall hineingeraten sind. (Färber-Ztg. 18. 289 bis 291. 1/10.)

- L. Heller, Ein neues Verfahren zum Veredeln beschwerter Seide. Unter dem Namen "Diastafor" wird von der Deutschen Diamaltgesellschaft in München ein Malzpräparat in den Handel gebracht, das auf den durch zu hohe oder verkehrt angebrachte Beschwerung angegriffenen Seidenfaden als Heilmittel wirkt. Die Anwendung des Mittels kann in der Weise erfolgen, daß man dem Avivierungsbade neben der üblichen Menge S. und Ölemulsion 10—20% Diastafor zufügt. (Färber-Ztg. 18. 145. 15/5.)
- W. Massot, Zur Kenntnis einiger Erzeugnisse der Kunstseidenindustrie. An der Hand von Mikrophotographien und Skizzen werden die mkr. Eigenschaften einiger Handelsmarken von künstlichem Roßhaar und anderen, diesem nahestehenden Erzeugnissen besprochen. (Chem.-Ztg. 31. 799—800. 14/8.)

 HENLE.
- W. Massot, Beiträge zur Kenntnis neuer Textilfaserstoffe. Die Abhandlung enthält eine Zus. der Methoden, die teils versuchsweise, teils im Großen in technisch durchführbarer Weise zur Gewinnung von Kunstseide gedient haben, u. gibt sodann eine durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Beschreibung der mkr. Eigenschaften der verschiedenen Kunstseidearten. (Färber-Ztg. 18. 146-50. 15/5. 166-71. 1/6. 182-84. 15/6. 201-5. 1/7.)

Chemische Fabrik "List" E. de Haën, Ather- und Schwefelkohlenstoffexplosionen. Gerade bei Verwendung des von M. M. RICHTER (S. 954) als barmlos empfohlenen Glases springen Funken von dem zum Abfüllen des Ä. dienenden Glasrohres nach dem Spundloche über. Die Erscheinung hörte auf, als statt des Glases Metall genommen wurde. Glas ist daher beim Abfüllen durch ein Rohr ohne Trichter stets zu vermeiden, das Metallrohr ist mit dem metallenen Ätherbehälter leitend zu verbinden und der Behälter zu ordnen. Das Verf. beim Umfüllen mittels Trichter bedarf noch der Prüfung der verschiedenen für die Herst. von Trichtern in Betracht kommenden Stoffe in bezug auf ihre elektrische Erregbarkeit durch Ä. Eventuell wären fernerhin anstatt der Glasballons nur solche aus Blech mit Blechtrichter zu verwenden. - Schwefelkohlenstoff ist weit leichter entzündlich als Ä.; als seine Entzündungstemperatur gilt jetzt allgemein 1490. - Dazu bemerkt M. M. Richter, daß er sich in seinem Gutachten nicht mit der Erregbarkeit der verschiedenen Materialien, sondern hauptsächlich mit der Ableitung der ganz gewiß auch bei Verwendung von Glas entstehenden Ladungen beschäftigt u. diese Frage klar behandelt babe. 98% aller Benzinbrände seien auf die gleichzeitige Anwesenheit von Metallen zurückzuführen. Noch niemals seien Brände bei

Verwendung von Glastrichtern, sondern immer nur bei Gebrauch von Metalltrichtern beobachtet worden. Die Erklärung dafür sei in der verschiedenen Leitfähigkeit dieser Stoffe zu suchen. Bei Verwendung von Blechballons dürfe der Fußboden keinen Isolierwiderstand bieten. Der Vorschlag der Firma E. DE HAEN, die Metallrohre mit dem Ätherbehälter leitend zu verbinden und letzteren zu ordnen, deckt sich mit seinem summarischen Vorschlage. (Chem. Ind. 30. 417—18. Sept.)

BLOCH.

Patente.

Kl. 12p. Nr. 187868 vom 20/1. 1904. [5/9. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Mercaptanderivaten hydroxylierter Phenazine. Das Verf. besteht darin, daß man im hydroxylierten Kern chlor- oder bromsubstituierte Oxyazine oder deren am Azinstickstoff alkylierte oder arylierte Derivate mit Schwefelnatrium erhitzt. Es wird hierbei das Halogen durch die SH-Gruppe ersetzt, u. es entstehen mercaptanartige Körper, die aber noch keinen Farbstoffcharakter besitzen; erst wenn man sie mit Schwefel in schwefelalkal. Lsg. behandelt, entstehen Schwefel-

farbstoffe. So liefert das gelbrote dichlorierte hydroxyierte Asin nebenstehender Formel beim Behandeln mit Schwefelalkalien einen chlorfreien Farbkörper mit hohem Schwefelgehalt. Dieser färbt aus schwefelnatriumhaltiger Lsg. Baumwolle nur außerordentlich schwach an, gibt aber beim

Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium einen dunkelbordeauxroten Schwefelfarbstoff. — Die als Ausgangsmaterialien für die Herst. der im hydroxylierten Kern
halogenisierten Oxyazine dienenden halogenisierten Indophenole waren bisher ebenso
wie diese Oxyazine zum größten Teil unbekannt. Man erhält die ersteren nach
bekannten Methoden, z. B. durch gemeinsame Oxydation von mono- u. dihalogenisiertem p-Aminophenol (o-Chlor- u. o,o-Dichlor-p-aminophenol) mit m-Diaminen; sie
stellen als Basen bronzig schwarze Körper dar, welche sich in Alkalicarbonaten
mit blauer, in Natronlauge und in verd. SS. mit roter Farbe lösen. Die Oxyazine
selbst erhält man ebenfalls nach bekannten Methoden durch Verkochen der betreffenden halogenisierten Indophenole mit Luft oder sonstigen Oxydationsmitteln.

Kl. 12_p Nr. 187869 vom 28/6. 1906. [13/9. 1907].

Franz Fritzsche & Co., Hamburg, Verfahren sur Darstellung einer o-Oxychinolinsulfosäure. Das Verf. besteht darin, daß man Schwefelsäure von 66° Bé. auf o-Oxychinolin bei einer wenig über dessen F. liegenden Temperatur einwirken

Pulver dar, swl. in A. und in k. W., l. in h. W., in Bzl. unl. Das Kaliumsalz, C₉H₆N(OH)SO₂K, krystallisiert in atlasglänzenden Blättchen aus konz. h. Lsg. in W., das Natriumsalz krystallisiert in derben Nädelchen. Das Bariumsalz, [C₉H₆N(OH) SO₃]₈Ba, ist ein wl. gelbes Pulver; das Eisensalz ist grün gefärbt, in W. sll.; das Silbersalz, C₉H₆N(OH)SO₄Ag, ist ein unl., hellgelbes, lockeres Pulver; das Zinksalz,

[C₉H₈N(OH)SO₃]₄Zn, ein gelbliches, in W. und in A. unl. lockeres Pulver. Das basische Wismutsalz, C₉H₅N(OH)SO₃Bi(OH)₂, erhält man durch Digerieren von frisch gefälltem, feuchtem Wismuthydroxyd mit o-Oxychinolinsulfosäure; es stellt ein gelbes, in W. und A. unl. Pulver dar. — Die Säure und ihre Salze sollen zu medizinischen, hygienischen und kosmetischen Zwecken Verwendung finden.

Kl. 22a, Nr. 188909 vom 25/4. 1906. [12/9. 1907].

N. Sulzberger, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche den Rest einer in Fetten vorkommenden Fettsäure enthalten. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich die Arylide der in Fetten vorkommenden Fettsäuren durch Nitrieren und Reduzieren, ohne daß der Fettsäurerest tangiert wird, in Aminoverb. überführen lassen, welche ihrerseits diazotiert und mit Aminen u. Phenolen zu Azofarbstoffen fettartigen Charakters, welcher eine ganz besondere Verwendung derselben ermöglicht, vereinigt werden können. Als verwendbare Fettsäuren kommen in Frage: Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Ricinusölsäure, Oxystearinsäure u. a.

Die Nitrierung der Fettsäurearylide erfolgt in üblicher Weise (vorteilhaft mit Salpeter-Schwefelsäure); ebenso die Reduktion u. Diazotierung, letztere z. B. in Eg. mit salpetriger S. oder Nitrit; die Kuppelung mit alkal. Phenollsgg. (Phenol, Resorcin, Naphthol) oder mit essigsauren Lsgg. von Aminen (Naphthyl-

amin, Dimethylanilin, Phenylendiamin).

Azofarbstoffe aus Stearinsäureanilid. Das aus dem Stearinsäureanilid erhaltene p-Nitrostearinsäureanilid stellt aus A. kleine, citronengelbe, verfilzte Nädelchen, F. 94,5—95,5°, dar, die sich mit Ätzalkalien schon in der Kälte intensiv gelbrot färben; das daraus erhaltene p-Aminostearinsäureanilid, $NH_2 \cdot C_0H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{16}H_{32} \cdot CH_8$, bildet in reinem Zustande bei $118-119^\circ$ schm. weiße, verfilzte, in Ä., PAe. u. W. unl., in A. und Chlf. ll. Nädelchen, die bei $115-116^\circ$ zusammensintern. Das daraus in fester Form erhaltene, sehr beständige Diazostearinanilid gibt mit Naphthol einen zinnoberroten Farbstoff, der, aus Chlf. umkrystallisiert (er ist in den Fettlösungsmitteln l.), bei 150° schm. Je nach dem verwendeten Phenol (Naphthol) oder Amin erhält man verschiedene Nuancen; z. B. Phenol: gelb; α -, bezw. β -Naphthol: carminrot, bezw. intensivrot; 2-Naphthol-3,6 disulfosäure (R-Salz): himbeerrot; Resorcin: braunrot; α -, bezw. β -Naphthylamin: dunkelbraun, bezw. orangerot; Dimethylanilin: grüngelb.

Azofarbstoffe aus Palmitinsäure- β -naphthylamid. Der aus dem β -Naphthylamid erhaltene gelbe, krystallinische Nitrokörper ergibt bei der Reduktion in alkoh. Lsg. mittels Eisen und Eg. einen Aminokörper (weißes, farbloses, krystallinisches, sich fettig anfühlendes Pulver), der unl. in W., auch in der Hitze, ist und nicht in sd. W. schm.; er ist ll. in A., Bzl., Chlf., unl. oder wl. in Ä. u. PAe. Die daraus in der Kälte erhaltene grüngelbe Diazoverb. gibt mit β -Naphthol einen carminroten, mit β -Naphthylamin einen braunen, mit Phenol einen gelbbraunen u. mit Dimethylanilin einen braungelben Farbstoff. Die Farbstoffe haben vollständigen fetten Charakter, geben z. B. Fettflecke, verhindern das Benetzen der gefärbten

Stoffe und schwimmen wie Fette auf W.

Azofarbstoffe aus Ölsäureanilid. Der analog dem vorstehenden aus dem Ölsäureanilid erhaltene Aminokörper ist, namentlich in salzhaltigem A., viel leichter l. als der Nitrokörper. Von den daraus erhaltenen Farbstoffen färbt der aus Phenol orange, der aus α -Naphthol bordeauxrot, bezw. intensiv rot, der aus α -Naphthylamin (stark essigsauer) violett, der aus β -Naphthylamin orange, der aus Dimethylamilin rotgelb, der aus R-Salz hellrot u. der aus Resorcin dunkelbraun.

Azofarbstoffe aus Palmitinsäureanilid. Von den in analoger Weise aus Palmitinsäureanilid erhaltenen Farbstoffen färbt der aus α -, bezw. β -Naphthol carminrot,

bezw. intensivrot, der aus α-, bezw. β-Naphthylamin braunrot, bezw. gelbbraun, der aus Dimethylanilin gelb und der aus Resorcin dunkelbraun. Man kann auch Mischungen der verschiedenen SS. und der Amine anwenden. Dem fettartigen Charakter der neuen Farbstoffe entsprechend, kann man sie insbesondere als fettlösliche Farben, z. B. als Schminken, entweder in Fetten gelöst oder für sich allein verwenden. Da sie sich mit Seifen leicht emulgieren, lassen sie sich leicht damit wieder von der Haut entfernen. Auch als Malerfarben, z. B. gel. in Terpentin, lassen sie sich benutzen. Da sie meist unzersetzt schmelzen, können sie in Stangenform gegossen in den Handel gebracht werden. Gegen SS. und Alkalien sind die neuen Körper sehr beständig; sie können daher beispielsweise zum Fürben von Seife, wegen ihrer Geruch- und Geschmacklosigkeit zum Fürben von Gebrauchsgegenständen dienen. Ein Ranzigwerden tritt trotz des Fettcharakters der neuen Körper nicht ein. Infolge ihres hohen F. wird der F. von Kerzen durch sie nicht herabgesetzt, so daß sie sich auch zum Fürben von Kerzen eignen. Die mit dem neuen Farbstoffe gefärbten Stoffe, Wolle, Seide, Baumwolle werden wasserdicht.

Kl. 22b. Nr. 187912 vom 26/9. 1906. [9/8. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffs. Einen braunen Farbstoff erhält man nun aus α_1,α_4 -Dinitronaphthalin, wenn man dasselbe mit einer höchstens die Hälfte seines Gewichts betragenden Menge Traubenzucker in alkal. Lsgg. von Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien oder alkalischen Erden erhitzt. Verwendet man mehr Traubenzucker, so wird der aus Pat. 88 236 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. R. 892 und C. 1906. II. 1072) bekannte violettblaue Farbstoff erhalten.

Kl. 22b. Nr. 188605 vom 18/3. 1906. [4/9. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. Der im franz. Pat. 358271 beschriebene, durch Einw. von Schwefelnatrium auf Dinitroanthrarufindisulfosäure erhältliche blaugrüne Farbstoff ergibt bei der Reduktion in saurer Lsg. ein Leuko-4,8-dithiol-1,5-dioxyanthrachinon, welches nun beim Erhitzen mit aromatischen Aminen wohl charakterisierte Kondensationsprodd., die auffallenderweise sämtlichen Schwefel vom Ausgangsmaterial, offenbar in der Disulfid- u. nicht mehr in der Thiolform, enthalten, bildet. Durch Sulfieren werden sie in wertvolle Farbstoffe übergeführt. Das Leuko-4,8-dithiol-1,5-dioxyanthrachinon ist ein rot- bis orangebraunes Pulver, das in W. ganz unl. u. in allen indifferenten organischen Lösungsmitteln swl. mit roter Farbe ist. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird durch Erhitzen mit Borsäure grünblau. Die Lsg. in verd. Alkalien ist zuerst rotbraun und wird beim Erwärmen und Luftdurchleiten schnell grünblau, indem das Alkalisalz vom Disulfid sich abscheidet. Das aus den Alkalisalzen durch verd. Mineralsäuren gefällte Disulfid, das die Zus. eines Dithioanthrarufins besitzt, bildet nach dem Umkrystallieren aus Chlorbenzol kupferglänzende, dunkle Nadeln, die beim Zerreiben ein grünes Pulver geben. Die Lag. in Chlorbenzol ist grün, diejenige in konz. Schwefelsäure ist grünblau und wird durch Erhitzen mit Borsäure etwas grüner. Durch Kondensation mit aromatischen Aminen liefert das Dithioanthrarufin dieselben Farbstoffe wie das entsprechende Leukoderivat, woraus sich die Bindung des Schwefels in diesen Farbstoffen ergibt. Das aus Leuko-4, 8-dithiol-1, 5-dioxyanthrachinon u. p-Toluidin unter Zuhilfenahme von Borsäure erhaltene Kondensationsprodukt ist ein grünes, krystallinisches Pulver, l. in Bzl., Pyridin u. Chlorbenzol grün, in konz. Schwefelsäure rot, welche Farbe auf Zusatz von Borsäure in Violett umschlägt. Die daraus mit rauchender Schwefelsäure erhaltene Sulfosäure färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade in reingrünen

Nuancen von hervorragender Echtheit. Mit konz. Schwefelsäure gibt sie eine schwach oliv gefärbte Lsg., die durch Verdünnen mit W. zuerst rot und dann grün wird. In analoger Weise wird der entsprechende Farbstoff aus Anilin erhalten.

Kl. 22b. Nr. 186989 vom 12/8. 1906. [6/7. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von grünen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe. Grüne Farbstoffe der Triphenylmethanreihe werden nun erhalten, wenn man alkylierte Diaminobenzhydrole (z. B. Tetramethyldiaminobenzhydrol) mit 2,6-Dinitrodiphenylamin-4,3'-disulfosäure oder 2,4-Dinitrodiphenylamin-6,3'-disulfosäure, bzw. solchen Derivaten dieser beiden SS., bei denen die zweite Parastellung zur Imidogruppe ebenfalls nicht besetzt ist, kondensiert und die erhaltenen Leukoverbb. oxydiert. Die so erhaltenen Farbstoffe färben Wolle in grünen, alkalibeständigen Tönen au; die Färbungen sind hervorragend wasch-, walk- und dekaturecht, und das Egalisierungs- und Durchfärbevermögen der Farbstoffe entspricht den höchsten Anforderungen.

Die beiden als Ausgangsmaterialien dienenden Disulfosäuren werden durch unter Salzsäureaustritt erfolgende Kondensation der beiden isomeren Dinitrochlorbenzolsulfosäuren (Cl: $NO_3:NO_3:SO_3H = 1:2:6:4$ u. 1:2:4:6) mit Metanilsäure und deren Derivaten, z. B. Chlormetanilsäure (Cl: N:S = 1:2:4), o-Toluidinsulfosäure (CH₃: N:S = 1:2:4) etc. erhalten; sie sind schön krystallisierende, intensiv orange bis gelbrote Verbb. Das Dikaliumsalz der 2,6-Dinitrodiphenylamin-4,3'-disulfosäure

bildet feine, haarförmige, gelbe, in W. sll. Nädelchen.

Die daraus durch Kondensation mit Tetramethyldiaminobenzhydrol unter Benutzung von Monohydrat erhaltene *Leukoverb*. stellt ein orangegelbes, in k. W. unl., in verd. Soda und Natronlauge ll. Pulver dar. Der daraus durch Oxydation erhaltene *Farbstoff* ist ll. in W. mit grüner Farbe u. färbt Wolle in satten, grünen Tönen. Seine wss. Lsgg. schlagen mit Mineralsäuren nach gelb, mit konz. konz. Natronlauge nach blau um. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Kl. 22 d. Nr. 186860 vom 17/12. 1902. [8/7. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direkt schwarzfärbenden Schwefelfarbstoffs. Den Farbstoffen des Pat. 98437 (vgl. C. 98. II. 912) sehr ähnliche, wenn nicht gleiche schwarze Schwefelfarbstoffe werden, und zwar bei erheblich kürzerer Schmelzdauer, erhalten, wenn man an Stelle des dort verwendeten 1-, 2-, 4-Diaminophenols oder des o-Aminop-nitrophenols die aus o-Nitrophenol mit den Diazoverbindungen leicht flüchtiger Amine dargestellten Azofarbstoffe, z. B. das Benzolazo-o-nitrophenol, mit Schwefel und Schwefelalkalien verschmilzt. Bei Verwendung reichlicher Mengen Schwefel wird ein mehr grünstichiges Schwarz als bei Anwendung geringer Mengen Schwefel erhalten. Das neue Prod. ist unl. in W. und A., l. in Schwefelalkalien und verd. Alkali blaugrün, durch verd. SS. wird der Farbetoff völlig ausgefällt. In konz. Schwefelsäure löst er sich blauviolett. Vor dem gem. brit. Pat. 18756/1900 aus dem teuereren p-Nitroanilin-azo-o-nitrophenol analog erhaltenen Schwefelfarbstoff ist der neue durch größere Ausgiebigkeit und reinere Nuance ausgezeichnet, außerdem wird bei Darst. des letzteren das ganze Anilin, welches während der Schwefelschmelze abdestilliert, wiedergewonnen.

Kl. 22 d. Nr. 186990 vom 23/3. 1906. [8/7. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß auch beim Erhitzen von Anthracen mit Schwefel, mit oder ohne gleichzeitigem Zusatz

von Metallen, Metalloxyden, -hydroxyden oder -salzen oder Gemischen derselben, vermutlich unter Zusammentritt von zwei oder mehr Anthracenmolekülen und Eintritt von Schwefel, eine Reihe neuer in W., Alkalien, SS., sowie den üblichen organischen Solvenzien unl. Farbstoffe entsteht, welche ungebeizte Baumwolle aus der alkalischen Hydrosulfitkupe in gelbbraunen, rotbraunen bis grünoliven Tönen von außerordentlicher Echtheit anfärben. Je nach der Höhe der angewandten Temperatur und der Art der eventuell gleichzeitig zugesetzten Metallverb. können Farbstoffe verschiedener Nuancen und verschiedener Intensität entstehen, ohne daß jedoch der wesentliche Charakter der Farbstoffe verändert ist. Erhitzt man z. B. Anthracen mit Schwefel allein auf etwa 250°, so erhält man einen Farbstoff, welcher mit alkal. Hydrosulfitlsg. eine braune Küpe liefert, aus welcher Baumwolle in gelbbraunen Tönen angefärbt wird. Steigert man hingegen die Temperatur auf 350-360°, so entsteht ein Farbstoff, welcher eine blaue Küpe ergibt, aus der Baumwolle in reinen olivengrünen Tönen angefärbt wird, die beim Waschen in ein bräunliches Olive übergehen. Bei gleichzeitigem Zusatz von Alkaliacetat, Alkalicarbonat, Alkalihydraten, Schwefelalkalien oder anderen Metallverbindungen können Farbstoffe erhalten werden, welche auf Baumwolle sattere Nuancen liefern. In analoger Weise wie Anthracen reagieren dessen Derivate, wie z. B. 9.10-Dichloranthracen, 2.9.10-Trichloranthracen, Dichlordibromanthracen, Dichloranthracentetrabromid etc. 2-Methylanthracen und 2-Anthramin liefern bei der Behandlung mit Schwefel rötlichbraune Küpenfarbstoffe. Ausgenommen sind Anthrachinon u. seine Derivate.

Bibliographie.

- Alessandri, P. E., Merceologia tecnica. Volume II: Prodotti chimici inorganici ed organici di uso commerciale ed industriale. Milano 1907. 12. XI e 515 pg. c. 83 tavole. Mark 6.
- Bottler, M., Harze u. Harzindustrie. Hannover 1907. kl. 8. 291 SS. mit 33 Figuren. geb. Mark 4,40.
- Duchemin, R., La Dénaturation de l'Alcool en France et dans les principaux pays d'Europe. Paris 1907. 8. 280 pg. av. figures. Mark 6,80.
- Finck, E., Précis d'Analyse chimique. 2. édition. Partie I: Analyse qualitative. Paris 1906. 8. Mark 3.
- Godchot, M., Contribution à l'étude des Hydrures d'Anthracènes et de leurs dérivés. Paris 1907. gr. in-8. 71 pg. Mark 4,80.
- Hofmann, O., Hydrometallurgy of Silver, with special reference to Chlorodizing, Roasting and the Extraction of Silver by Hyposulphite and Cyanide Solutions. New-York 1907. 8. 350 pg. with illustrations. cloth. Mark 20.
- Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von R. Meyer. Jahrgang 16: 1906. Braunschweig 1907. gr. 8. XII und 637 SS. Mark 16.
- In Leinenband Mark 17, in Halbfranzband Mark 18.

 Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp u. J. Troeger. Für 1900. Heft 8. Braunschweig
- 1907. gr. 8. SS. 1649—1858. Mark 10.
 Julian, H. F., and Smart, E., Cyaniding Gold and Silver Ores. 2. edition, enlarged.
 London 1907. 8. 484 pg. with illustrations. cloth. Mark 22.

- Kirchner, W., Handbuch der Milchwirtschaft auf wissenschaftlicher u praktischer Grundlage. 5., neubearbeitete Auflage. Berlin 1907. gr. 8. X und 701 SS. mit 75 Abbildungen. Leinenband. Mark 13.
- Koch, L., und Gilg, E., Pharmakognostisches Praktikum. Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung von Drogen u. Drogenpulvern. Berlin 1907. gr. 8. 272 SS. mit 140 Abbildungen. geb. Mark 6,80.
- Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. 4., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Teil II: Spezieller Teil. 2. Hälfte. Hamburg 1907. gr. 8. SS. XII u. 865—1496 mit 2 Figuren. Mark 20.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1906-1907. 364 und 1508 SS. mit

170 Fig. Mark 58.

- Lewestamm, A. A., Appunti di chimica analitica; raccolti quasi stenograficamente alle lezioni del IV corso di Istituto tecnico da E. Valla. Reggio nell' Emilia. 1907. 8. 161 pg.
- Loverdo, J. de, Conservation par le froid des Denrées Alimentaires. Paris 1907. 8. 180 pg. av. 22 figures. Mark 2,20.
- Marc, R., Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des metallischen Selens. Hamburg 1907. 8. mit 3 Tafeln und 17 Figuren. Mark 4.
- Pécheux, H., Lignon, A., et Blanc, L., Les Produits chimiques. Paris 1907. 12. 384 pg. av. 93 figures. cart. Mark 5.
- Plattner, C. F., Probierkunst mit dem Lötrohre. Vollständige Anleitung zu qualitativen und quantitativen Lötrohruntersuchungen. 7. Auflage, bearbeitet von F. Kolbeck. Leipzig 1907. gr. 8. VI u. 531 SS. mit 72 Figuren. Mark 11.
- Potonié, H., Die Entstehung der Steinkohle u. verwandter Bildungen einschließlich des Petroleums. 4., verbesserte und erweiterte Auflage. Berlin 1907. gr. 8. 47 SS. mit 28 Figuren. Mark 4.
- Rawitz, B., Lehrbuch der mikroskopischen Technik. Leipzig 1907. gr. 8. mit 18 Abbildungen. Mark 12, geb. Mark 13,20.
- Schwalbe, C. G., Neuere Färbetheorien. Stuttgart 1907. gr. 8. 121 SS. Mark 3,60. Seidell, A., Solubilities of Inorganic and Organic Substances. Handbook of the most reliable quantitative Solubility Determinations. New-York 1907. roy. 8. X and 367 pg. cloth. Mark 13,50.
- Stremme, H., Das Erdöl und seine Entstehung. Leipzig 1907. gr. 8. 31 SS. Mark 0,50.
- Thaussing, J. E., Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrikation. 6., unter Mitwirkung von G. Holzner, A. Jörgensen, T. Langer und E. Struve neubearbeitete Auflage. 2 Teile. Leipzig 1907. Lex. 8. mit 3 Tafeln, 323 Figuren und Atlas von 24, meist kolorierten Tafeln. Mark 45.
- Wiley, H. W., Foods and their Alteration. Origin, manufacture and composition of Food-Products, description of common Adulterations, Food-Standards etc. Philadelphia 1907. roy. 8. XII and 625 pg. with 11 colored plates and 86 illustrations. cloth. Mark 18.
- Windisch, W., Anleitung zur Untersuchung des Malzes auf Extraktgehalt sowie auf seine Ausbeute in der Praxis. 4., neubearbeitete Auflage. Berlin 1907. 8. geb. Mark 3,50.
- Wright, H. E., Handy Book for Brewers. 3. Edition. New-York 1907. 8. 562 pg. with illustrations. cloth.