

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 26.

31. Dezember.

Apparate.

V. Skworzow, *Eine Schüttelmaschine*. Vf. beschreibt eine Schüttelmaschine, die es ermöglicht, Flaschen in beliebiger Anzahl u. Größe gleichzeitig zu schütteln. Näheres ist aus der Beschreibung und der Figur des Originals zu ersehen. Der Preis der einfach konstruierten Maschine beträgt 30—40 Mark. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1947. 8/11. [8/8.])
BUSCH.

H. Rebenstorff, *Neue Apparate zur Bestimmung von spezifischen Gewichten*.
I. *Der Verdrängungsapparat*. Der App. ist eine Verbesserung des konstanten Gefäßes, das seit langem zur Messung der Volumina fester Körper dient, indem man die durch dieselben verdrängte und abfließende Wassermenge mißt. Er besteht aus einem standfesten Zylinder, der oberhalb seiner Mitte einen seitlichen Tubus zur Aufnahme des Abflußröhrchens besitzt, dessen äußere Öffnung 1—1½ cm tiefer liegt als die innere, so daß das Abfließen infolge geringen Gefälles sehr gleichmäßig wird. Nach innen ist das Ende des Röhrchens nach oben konkav halbkreisförmig gebogen, und die wagerecht liegende Einströmungsöffnung zur Aufhebung der Adhäsion mit Paraffin überzogen oder mit Al (vorher Betupfen mit Lauge), wodurch ein plötzliches und gleichmäßiges Aufhören des Wasserabflusses erzielt wird, besser als durch die kurz vor der Außenmündung von WEINHOLD angebrachte Heberbiegung, in der beim Beginn des Fließens leicht eine störende Luftblase hängen bleibt. Zum Schutze des Glaszylinders kann man auf den Boden eine Lederscheibe oder dergl. bringen. Zum App. gehört ein Schwimmer aus Nickelblech, der unten eine durchbohrte, schwere Schale zur Aufnahme von Gegenständen, oben einen Bügel zum Emporziehen, in der Mitte den großen Schwimmzylinder u. am Boden 3 kleine Drahtbügel besitzt, die den Schwimmer in der Mitte des W. halten; ihre Reibung mit der Glaswand ist unter W. sehr gering. Es empfiehlt sich, mit diesem Schwimmer zu arbeiten, da sich dann beim Einbringen des Gegenstandes die Erregungen der Wasseroberfläche schneller beruhigen. — Mit dem Verdrängungsapp. kann man auch das absol. Gewicht eines Körpers bestimmen, indem man denselben in die untere Schale des Schwimmers legt, wodurch eine dem Gewicht des Gegenstandes in W. entsprechende Wassermenge zum Abfluß gelangt; das Gewicht in Luft ist dann gleich der Summe des Gewichtes dieser Wassermenge und der dem Volumen des Körpers entsprechenden; die D. ist aus beiden durch Division zu finden. — Vf. beschreibt dann noch eingehend die Verwendung des App. zu anderen Unterrichtsvers., zur direkten *Best. des absol. Gewichtes von Körpern*, zur Demonstration der *ungleichen Gewichte von Körpern verschiedener D.* und zur *genauen Abmessung größerer Mengen von Gasen*, die mittels abgewogener Stoffmengen chemisch entwickelt wurden.

II. *Eine Senkwaage mit Zentigrammspindel*. Dieselbe ist schon früher (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 19. 10; 20. 153; Chem.-Ztg. 30. 569; C. 1906. I. 699; 1907. II. 501; 1906. II. 289) beschrieben worden.

III. *Das Differentialaräopyknometer* ist früher (Chem.-Ztg. 28. 889; C. 1904. II. 1357) beschrieben worden.

Bezugsfirma der 3 App. ist MAX KOHL, Chemnitz; II. und III. stehen unter Musterschutz. (Abhandlungen der naturw. Ges. Isis in Dresden 1907. Heft I. S. 8 bis 17. Sep. vom Vf.) BUSCH.

Samuel A. Tucker, *Platinwiderstandsofen für Schmelzpunktbestimmungen und Verbrennungen*. Vf. hat einen kleinen *Widerstandsofen* konstruiert, der sich für Verbrennungen bei hohen Temperaturen und für Schmelzpunktsbest. bis zu 1200° eignet. Die Einzelheiten sind aus dem Original und dessen Abbildungen zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1442–44. Oktober. [29/5.] Columbia. Univ. Elektrochem. Lab.) ALEXANDER.

H. Wanner, *Neues Pyrometer zum Messen von Temperaturen zwischen 625 und 1000°*. Der App. beruht auf dem gleichen Prinzip des früher (Journ. f. Gasbeleuchtung 47. 862 u. 1070) beschriebenen WANNERSCHEN Pyrometers, nämlich der Vergleichung der Lichtstärke des die Glut ausstrahlenden Körpers mit einer konstanten Lichtquelle; er besteht aus einem Photometer, mit welchem die Vergleichung der Lichtstärken durch Polarisation ermöglicht wird. Als Vergleichslampe diente eine kleine, durch eine Akkumulatorzelle betriebene Osmiumlampe von ca. 2 Volt, die an Stelle einer Amylacetatlampe treten kann. Die Konstruktion des neuen App. dient dazu, besser als in dem früheren jeden Lichtverlust zu vermeiden. Man kann mit demselben Temperaturen von 625–1000° mit ca. 2% Genauigkeit messen, vielleicht noch solche von 600°. — Näheres ist aus der Beschreibung u. den Figuren des Originals zu ersehen. — Der App. wird angefertigt von Dr. R. HASE, Hannover, Josephstraße 26. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 1005 bis 1007. 2/11.) BUSCH.

H. C. Dickinson und E. F. Mueller, *Calorimetrische Widerstandsthermometer und der Übergangspunkt des Natriumsulfats*. Vff. beschreiben ein *Widerstandsthermometer*, das besonders für calorimetrische Zwecke bestimmt ist, aber allgemein für Temperaturmessungen zwischen 0° und 100° anwendbar ist. Der *Übergangspunkt des Natriumsulfats* (vgl. RICHARDS u. WELLS, Ztschr. f. physik. Ch. 43. 465; C. 1903. I. 1248) wurde mit solchen auf 0,002° genau kalibrierten Thermometern zu 32,384° für reinstes Salz bestimmt. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original und dessen Abbildungen verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1381 bis 1388. Oktober. Washington D. C. Bureau of Standards.) ALEXANDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Joh. Scheiber, *Über die Entwicklung der Lehre von der Valenz*. Zusammenfassendes Referat über die Entw. dieser Lehre seit DALTON, DAVY u. BERZELIUS bis auf ARRHENIUS, WERNER u. ABEGG. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1767–76. 11/10. [7/8.] Leipzig.) BLOCH.

M. L. Bruner und St. Tołoczko, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper*. (Cf. Ztschr. f. anorg. Ch. 35. 23; 37. 455; C. 1903. I. 1391; 1904. I. 147; Journ. de Chim. physique 3. 625; C. 1905. II. 1403.) I. Die Gültigkeit der NOYES-WHITNEYSCHEN Gleichung für leicht lösliche Stoffe. Die in der letzten vorläufigen Mitteilung beschriebenen Resultate werden ergänzt und eingehender mitgeteilt. Die Gleichung bleibt auch für II. Stoffe gültig (im Gegensatz

zu SCHÜRR, Journ. de Chim. physique 2. 245; C. 1904. II. 807). Für eine Diffusionsschicht von 77μ wird in einem Strom reinen W. während 1 Stunde von 1 qcm Oberfläche von Kochsalz (Natriumchlorid) 1,710 g aufgelöst, von Alabaster, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,0214 g.

II. Über die Auflösungsgeschwindigkeit krystallographisch verschiedener Flächen. Als Versuchsfächen dienten neben der gewöhnlichen Würfelfläche die Oktaeder- und Rhombendodekaederfläche von Kochsalzkrystallen. Die gewünschten Krystallflächen wurden künstlich hergestellt (auf $\pm 0,5^\circ$ genau). Im Gegensatz zu den Wachstumserscheinungen und im Einklang mit der Theorie des Lösungsvorganges von NERNST (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 52; C. 1904. I. 853) ist die *Auflösungsgeschwindigkeit der Krystallflächen des regulären Steinsalzes* von ihrer krystallographischen Orientierung unabhängig. Da bei den Verss. der Vff. keine Ätzfiguren auftraten, können diese nicht die Ursache der gleichen Auflösungsgeschwindigkeit krystallographisch verschiedener Flächen sein (vgl. WULFF, Ztschr. f. Krystallogr. 34. 449; C. 1901. II. 827; ANDREJEW, Ztschr. f. Krystallogr. 43. 39; C. 1907. I. 1167). (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 58—71. 28/10. [13/9.] Lemberg und Krakau. 2. chem. Univ.-Lab.)

GROSCHUFF.

G. Antonow, *Über die Oberflächenspannung in der kritischen Gegend der Lösungen.* (Journ. de Chim. physique 5. 364—71. 12/10. — C. 1907. I. 1234.)

V. ZAWIDZKI.

G. Antonow, *Über die Spannung an der Grenze zweier Flüssigkeitsschichten.* (Journ. de Chim. physique 5. 372—85. 12/10. — C. 1907. II. 1295.)

V. ZAWIDZKI.

H. Greinacher, *Über die thermische Bestimmung der Radioaktivität gewöhnlicher Substanzen.* Es ist möglich, daß die elektrometrische Bestimmung der Radioaktivität gewöhnlicher Substanzen deshalb nicht zum Ziele führt, weil die ausgesendeten α -Strahlen nicht die zur Erzeugung von Ionen erforderliche Anfangsgeschwindigkeit besitzen, wie dies z. B. bei Radium D, Thorium A und anderen radioaktiven Zerfallsprodukten der Fall ist. Deshalb wurde die Wärmeentwicklung gewöhnlicher Substanzen mittels einer thermometrischen Methode untersucht. Zwei gleiche DEWAR-Gefäße wurden nebeneinander in ein mit Eis gefülltes Gefäß gestellt u. mit den zu untersuchenden Stoffen u. den Lötstellen zweier Eisen-Konstantanelementen beschickt. Auf diese Weise wurde außen die Temperatur konstant gehalten, und die Temperaturdifferenz im Innern der beiden Gefäße konnte mit Hilfe eines empfindlichen Galvanometers auf $0,001^\circ$ abgelesen werden. Zur Unters. gelangten Zinksulfat, Cadmiumsulfat, Magnesiumsulfat, Urannitrat, Zink, Cadmium, Quecksilber und Wismut. Niemals konnte eine Temperaturdifferenz und dem entsprechend eine Wärmeentwicklung nachgewiesen werden. Es wurde berechnet, daß daher diese Stoffe jedenfalls weniger als den millionsten Teil der Wärme abgeben, die die gleiche Menge Radium entwickelt. *Bleinirat* zeigt auffallenderweise stets eine um einige hundertstelgrade niedrigere Temperatur als die Umgebung. Die Ursache dieser Erscheinung konnte nicht aufgeklärt werden. Den Schluß der Abhandlung bildet eine mathematische Diskussion der Wärmeleitung im Innern der DEWAR-Gefäße. (Ann. der Physik. [4] 24. 79—104. 8/10. [31/7.] Heidelberg. Physik. Inst. der Univ. Zürich.)

SACKUR.

E. Wedekind, *Notiz über die Demonstration der Radiumemanation und die Radioaktivität des Uranyl-molybdats.* Vff. beschreibt eine verhältnismäßig einfache Versuchsanordnung, welche die Radiumemanation bezüglich das durch dieselbe veranlaßte Leuchten der Glasgefäßwände zur Anschauung bringt. Dazu sind erforderlichlich, ein Glasrohr, das an dem einen Ende mit einem Glashahn versehen,

am anderen offen ist u. kurz vor der Mündung ein seitliches nach oben gebogenes Ansatzrohr trägt, ferner ein etwas engeres, gleichfalls mit Hahn versehenes Rohr, welches nach der verschließbaren Seite bedeutend verjüngt (3 cm lang) u. zweckmäßig da, wo der verengte Teil beginnt, mit eingeschmolzenen Pt-Drähten ausgerüstet ist. Der Vers. wird wie folgt vorbereitet: In das erstere Rohr (45 cm lang, 2 cm Durchmesser) wird ca. 1 g *Bariumradiumcarbonat* gebracht, worauf man dasselbe, nachdem das Ansatzrohr mit einem Quetschhahn versehen ist, mit ausgekochtem W. füllt u. in eine Schale mit W. stellt, dann werden einige ccm mäßig konz. HCl von unten in das Rohr gebracht und, nachdem alles Carbonat aufgelöst und die CO₂-Entw. beendet ist, die Öffnung desselben unter W. gut verschlossen. Darauf verbindet man das Rohr an dem Hahnansatz mittels eines Kapillarrohres mit dem 2. Rohre (30 cm lang, innerer Durchmesser des weiteren Teils ca. 1 cm, des engeren ca. 3 mm) welches mit Hg gefüllt ist u. in einer mit Hg gefüllten Wanne steht, u. führt das Gas in dasselbe über. Die vorhandene CO₂ wird durch einige ccm konz. KOH-Lsg. absorbiert, es hinterbleibt ein winziger Gasrest, der im Dunkeln die Wände des verjüngten Rohres zum Leuchten bringt. Falls etwas Luft zu der CO₂ zugetreten sein sollte, so mischt man dem Gasrest etwas O zu und beseitigt den N durch kräftige Funkenentladungen, worauf der O durch Einbringen von etwas Pyrogallol- oder Natriumhydrosulfitslg. entfernt wird. In diesem Falle zeigt der Gasrest beim Durchfunken das Spektrum des *Argons*.

Vf. hat durch Verss. festgestellt, wie auch SZILARD (S. 1314), daß die Radioaktivität des sogenannten *Molybdots* (*Uranylmolybdats*) von LANCEN (S. 784) eine durchaus normale, d. h. eine geringere, als die der meisten U-Salze ist. Folgende Angaben werden noch angeführt: Uranylmolybdat, MoO₄·UO₃, fällt beim Zusammengeben von Lsgg. von Uranylнитrat und molybdänsaurem NH₄ als farbloses Pulver aus, das bei Abschluß von Licht auch nach dem Trocknen farblos bleibt, im Licht wird es gelbgrün, im direkten Sonnenlicht grünblau. Am Elektroskop verhält es sich wie Uranylнитrat, nur gehen die Entladungen noch langsamer vor sich. Auf der photographischen Platte (innerhalb 24 Stdn.) sind die hervorgerufenen Schwärzungen noch schwächer, als die durch Uranylнитrat entstehenden, Bariumradiumcarbonat verursacht sehr kräftige Schwärzungen, auch war bei letzterem die Entladungszeit des Elektroskops eine relativ kurze. (Chem.-Ztg. 31. 1108—9. 6/11. Tübingen. Chem. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

C. Chêneveau, *Untersuchungen über die optischen Eigenschaften von Lösungen und gelösten Stoffen*. (Vergl. S. 1378.) Die sehr ausführliche Abhandlung bringt eine experimentelle u. theoretische Unters. über das *Brechungs- und Dispersionsvermögen von wässerigen und nicht rein wässerigen Lösungen*. Nach einem eingehenden Vergleich der verschiedenen Refraktometer wird das FERYsche als das genaueste und bequemste gewählt. Besondere Sorgfalt wurde auf die Konstanz der Temperatur und die Analyse der Lsgg. angewendet. Die Brechung ist stark, die Dispersion dagegen wenig von der Temperatur abhängig. Die untersuchten Elektrolyte sind Schwefelsäure, Salzsäure, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumnitrat, Natriumnitrit, Salpetersäure, Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Ammoniak, Silbernitrat, Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Lithiumchlorid, Lithiumnitrat, Lithiumsulfat, Lithiumchlorid, Kaliumjodid, Natriumjodid, Natriumbromid, Kupfersulfat, Kupfernitrat, Kupferchlorid, Magnesiumchlorid, Magnesiumnitrat, Magnesiumsulfat, Bleinitrat, Zinkchlorid, Bariumchlorid, Strontiumchlorid, Calciumchlorid, Zinnchlorid, Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat, Thalliumsulfat, Natriumhydrosulfid, Kaliumhyponitrit, Zinnchlorür, Quecksilberchlorid und Kaliumchlorat. Als Lösungsmittel dienten Wasser und Mischungen mit *Methyl- und Äthylalkohol, Isoamylalkohol* und

Glycerin. Der Vergleich der GLADSTONEschen Formel $\frac{n-1}{d}$ mit der LORENTZschen $\frac{(n^2-1)}{(n^2+1)d}$ ergab, daß die letztere sich bei Legg. besser bewährt, die ohne eine starke Volumenänderung sich bilden, und daß sie sich aus der Elektronentheorie ableiten läßt. Strenge Gültigkeit kommt jedoch keiner der bisher bekannten Formeln zu, ebensowenig konnte eine einfache direkte Beziehung zwischen der Konzentration einer Lsg. und ihrem Brechungsindex gefunden werden. Dagegen erweist sich der optische Einfluß des gelösten Stoffes, $\Delta = n - n_0$, als proportional der Konzentration C , $\frac{\Delta}{C} = K$ wird als die optische Konstante des gelösten Stoffes bezeichnet. Dieser optische Einfluß ist von der Dissoziation oder Hydratation der gelösten Stoffe unabhängig; er ist eine additive Eigenschaft der gelösten Atome. Das Äquivalentbrechungsvermögen einer Salzlg. setzt sich aus 2 Größen zusammen, die für das Anion und das Kation charakteristisch sind. Doch ist dieses Gesetz nicht streng genug, als daß man Moduln für die einzelnen Ionen berechnen könnte. Das Brechungsvermögen wächst ungefähr proportional mit der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht.

Auch in den Mischungen von W. mit den Alkoholen ist der optische Einfluß der Konzentration proportional; der Zahlenwert von K ändert sich nur wenig mit der Variation des Lösungsmittels.

Das Brechungsvermögen der Lsgg. war stets für die D-Linie bestimmt worden. Zur Unters. der Dispersion wurden verschiedene Wellenlängen benutzt. Die optische Konstante K des gelösten Stoffes ließ sich als Funktion der Wellenlänge darstellen, wenn man in den bekannten Dispersionsformeln den Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ durch n^2-1 ersetzt. Ferner ergibt sich, daß die Eigenschwingungen der Stoffe im Ultraviolett durch freie negative Elektronen, im Ultrarot dagegen durch positive ponderable Massenteilchen hervorgerufen werden. Nach dem Verf. von DRUDE kann man die untere Grenze für die Zahl der im Molekül frei schwingenden Elektronen berechnen. Sie ergibt sich der Größenordnung nach gleich der Wertigkeit der Molekel. Dadurch wird das oben ausgesprochene Additivitätsgesetz verständlich. Die optischen Eigenschaften der Lsgg. gewähren uns also einen Einblick in die Chemie der *Elektronen*. (Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 145—228. 289—393. Oktober-November.) SACKUR.

G. Bakker, *Zur Theorie der gekrümmten Capillarschicht.* Es wird eine neue allgemeine Ableitung der früher (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 218; C. 1907. I. 1771) entwickelten Beziehungen gegeben. Es ergeben sich die folgenden Resultate: Allgemein ist der Gradient des hydrostatischen Druckes senkrecht auf den Flächen konstanter Densität in einem Punkt einer beliebig gekrümmten Capillarschicht gleich dem Prod. der Abweichung von dem PASCALSchen Gesetz in diesem Punkte mal der Krümmung der Fläche konstanter Densität, welche durch den betreffenden Punkt geht. Ferner: jedes Paar von Punkten der Isotherme, für das das thermodynamische Potential denselben Wert hat, entspricht oberhalb des geradlinigen Stückes der empirischen Isotherme einem Flüssigkeitströpfchen. Die Ordinaten des Punktpaares geben nämlich den Druck und den reziproken Wert der D. von Fl. und umhüllendem Dampf für dieses Tröpfchen. Analog so entspricht jedes Punktpaar unterhalb des geradlinigen Stückes der empirischen Isotherme einer kugelförmigen Dampfblase. Die Minima der Druckkurve für die kugelförmige Capillarschicht, die Flüssigkeitströpfchen, resp. Dampfblase umgibt, bilden den labilen Teil der theoretischen Isotherme. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 464—68. 24/9.) BRILL.

Max Bodenstein und Colin G. Fink, *Heterogene katalytische Reaktionen*. IV. *Kinetik der Kontaktschwefelsäure*. (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. 53. 166; C. 1905. II. 1147.) Bisher kennt man bei der Kontaktschwefelsäure nur das Gleichgewicht, weder die Reaktionsgeschwindigkeit, noch die Gründe der katalytischen Wirksamkeit der Kontaktsubstanzen. — Rohre aus Jenaer Verbundglas werden ganz mit *Platindraht* ausgefüllt (Oberfläche 4600 qcm) u. mit den $\text{SO}_2\text{-O}_2$ -Gemischen angefüllt. Die Rk. wird manometrisch verfolgt. Die höchst elegante Apparatur kann nicht kurz beschrieben werden. Da das Pt äußerst leicht „vergiftet“ wird, werden die Verss. in Serien ausgeführt, bei denen der erste, dritte u. fünfte Vers. Kontrollverss. bei gleichen Bedingungen sind, um sich über das Befinden des Platins zu vergewissern. Bei der hauptsächlichen Versuchstemperatur 248° findet, wie besondere Verss. zeigen, keine Überhitzung des Platins statt. Ebenso kann man Abweichungen vom Gasgesetz vernachlässigen.

Der Sauerstoff hat, wenn er nicht in äußerst kleiner Menge vorhanden ist, keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wohl aber das SO_2 und das SO_3 , letzteres hemmend.

Rein rechnerisch ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit die Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k_a \frac{[\text{2SO}_2]}{[\text{2SO}_3]^{1/2}}$, die die Resultate gut wiedergibt, ganz gleich, ob das Pt wirksam oder vergiftet ist. Bei großem SO_2 -Überschuß besteht die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration nicht mehr. Wenn von vornherein eine große SO_2 -Menge vorhanden ist, geht obige Formel in eine Reaktionsgleichung der ersten Ordnung über.

Folgende Annahme erklärt die Resultate am besten: Die Geschwindigkeit, mit der sich die Gase am Pt vereinigen, ist sehr groß; um aber dorthin zu gelangen, müssen sie eine Schicht adsorbierten Trioxyds passieren, durch die sie nur mit mäßiger Geschwindigkeit diffundieren können. Die beobachtete Abnahme des Druckes war stets einige mm größer als die berechnete: infolge der Adsorption. Die vom Pt adsorbierten SO_2 -Mengen direkt zu messen, mißlingt beim Herzubringen von $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ an Pt-Schwamm, weil sich der Rk. und Adsorption ein Eindringen in das Pt superponiert. Läßt man eine gemessene Menge fertigen *Schwefelsäureanhydrids zum Pt* treten, was experimentell schwierig ist und in höchst eleganter Weise ausgeführt wird, so schwanken die adsorbierten Mengen außerordentlich, so daß die Annahme naheliegt, daß die Adsorptionsfähigkeit des Pt durch winzige Verunreinigungen der Gase stark beeinflußt wird.

Die Vff. bestimmen bei dieser Gelegenheit die *Dampfdichte* des SO_3 bei 100° nach DUMAS und finden im Mittel 80,8, was mit der Theorie gut übereinstimmt.

Per analogiam läßt sich schließen, daß die adsorbierte Gasmenge der halben Potenz der Konzentration des Gases proportional ist. Die Schichtdicke ist im einfachsten Fall der adsorbierten Gasmenge proportional. So können die Vff. ableiten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Geschwindigkeit proportional ist, mit der das langsamere diffundierende Gas sich durch die Adsorptionsschicht bewegt. Das ist die schweflige S. Ist wenig O_2 vorhanden, so muß dessen Diffusionsgeschwindigkeit die Rk. regulieren, ebenso wenn ein großer SO_2 -Überschuß vorhanden ist: $\frac{dx}{dt} =$

$k_b \frac{[\text{O}_2]}{[\text{2SO}_3]^{1/2}}$, was in der Tat gefunden wird. Die Komponenten müssen ihre Rollen vertauschen, sobald sich $\text{C}_2\text{SO}_2 : \text{CO}_2$ wie die beiden Konstanten k_a und k_b verhält (ca. 1,5—1,6). Das ist der Fall, der beate Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß das Ausschlaggebende ein Diffusionsvorgang, nicht die Geschwindigkeit einer chemischen Rk. ist. Schwierig zu erklären sind die Vergiftungserscheinungen. Man müßte annehmen, daß die Giftspuren die Adsorption und damit die Dicke der

Diffusionsschicht vermehren. Damit ist zugleich das starke Schwanken der vom Pt-Schwamm adsorbierten SO_2 -Menge zu erklären (s. o.). Die Größenordnung der Konstanten steht mit den Annahmen der Vff. nicht im Widerspruch. Sie werden gestützt durch die mit Zusätzen fremder Gase erhaltenen Resultate: Stickstoff, als wenig absorbierbares Gas, ist selbst in großen Mengen ohne Einfluß; Kohlensäure hemmt ein wenig. Die Formel gilt auch für tiefere Temperaturen, bei denen die Rk. sehr langsam vor sich geht. Für eine Temperaturzunahme von 10° steigt die Geschwindigkeit auf das 1,36-fache ($155-250^\circ$). Für einen reinen Diffusionsvorgang würde man 1,22 erwarten, für einen rein chemischen einen erheblich größeren Wert. Doch ist zu berücksichtigen, daß mit steigender Temperatur die Adsorption und damit die Dicke der Diffusionsschicht zurückgeht, Wahrscheinlich erhöht die Adsorption der Gase am Pt die Reaktionsgeschwindigkeit so stark; alle anderen Erklärungen der katalysierenden Wrkg. des Pt sind weniger wahrscheinlich. Die stark adsorbierende Kohle ist ein ebenso guter Katalysator wie das Pt. Die für homogene Rkk. gültigen Gesetze dürfen auf die heterogenen Katalysen nicht übertragen werden.

Für die Praxis ergibt sich aus den Resultaten der Vff. nichts. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 1—45. 23/7. Berlin und Leipzig. Phys. Chem. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Max Bodenstein und Colin G. Fink, *Heterogene katalytische Reaktionen. V. Allgemeine Bemerkungen.* (Siehe vorst. Ref.) Man kann eine Reihe von heterogenen katalytischen Gasrkk. unter dem gleichen Gesichtspunkt betrachten wie die Vereinigung von SO_2 und O_2 an Pt-Draht. Die vorliegenden Arbeiten über *Kontaktschwefelsäure* werden durchgesprochen. Die Kurven von KNIETSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4069; C. 1902. I. 282) stellen zufällig Rkk. dritter Ordnung dar. Bei BODLÄNDER und VON KÖPPEN (Ztschr. f. Elektrochem. 9. 559; C. 1903. II. 531) liegen die Verhältnisse wie bei der Unters. der Vff., daher gelten dieselben Gleichungen, wo nicht Überhitzung eingetreten ist oder die Aktivität des Pt schwankte. Die Verss. werden diskutiert und durchgerechnet. BODLÄNDER und v. KÖPPEN hatten ihrer Zeit Konstanten der dritten Ordnung berechnet. In der Tat hat die von den Vff. aufgestellte Formel Ähnlichkeit mit einer trimolekularen Reaktionsgleichung. Das Gleiche gilt für KÜSTER, FRANKE und GEIBEL (Ztschr. f. anorg. Ch. 42. 453; C. 1905. I. 328) und BERL (Ztschr. f. anorg. Ch. 44. 267; C. 1905. I. 1440), die mit Vanadinpentoxyd und Arsenpentoxyd als Katalysatoren arbeiteten. Für das Intervall $240-295^\circ$ ergibt sich eine 1,22-fache, für das Intervall $340-380^\circ$ eine 1,10-fache Erhöhung der Reaktionskonstanten für 10° Temperaturerhöhung. Bei höheren Temperaturen finden Störungen statt. BERLS Verss. werden ausführlich durchgerechnet; sie lassen sich durch die Formel der Vff. ausgezeichnet wiedergeben.

Auch die Katalyse von *Knallgas* an trockenem und feuchtem Pt gehorcht mit gewissen Einschränkungen der Formel; vielleicht auch die *Spaltung von Kohlenoxyd* in Kohle und CO_2 an Co u. Ni, wobei der Katalysator durch Nd. von Kohle allerdings in seiner Wirksamkeit anfangs geschwächt wird. Auch die *Oxydation von Kohlenoxyd* in glasierten Porzellangefäßen läßt sich unter dem Gesichtspunkte der Vff. behandeln, da die Rk. von der Konzentration des O_2 in weiten Grenzen unabhängig ist und einer gebrochenen Potenz der CO_2 proportional ist. Stets kann man also annehmen, daß die Rk. unendlich schnell verläuft und die Komponenten durch eine fl. oder feste Haut zu dem Katalysator hindurchdiffundieren müssen.

Bei anderen Vorgängen besteht die Adsorptionsschicht aus den Ausgangsstoffen. Das Adsorptiongleichgewicht stellt sich unendlich rasch her, die chemische Rk. verläuft langsam. Das scheint von der Zers. des *Antimonwasserstoffs* zu gelten.

Es gilt die Formel: $\frac{dx}{dt} = k C_{\text{Gas}}^{0,6}$. Dem anderen Reaktionsmechanismus entsprechend ergibt sich ein höherer Temperaturkoeffizient (2 für 10°) als bei den Diffusionsvorgängen. Ähnliches gilt für die Zers. von *Arsenwasserstoff*, *Selenwasserstoff* und *Phosphorwasserstoff*, bei denen also die Störung durch die Gefäßwände nicht, wie anfangs angenommen, sekundären Charakters ist. Wahrscheinlich gehört auch die Vereinigung von *Wasserstoff und Sauerstoff* an glasiertem Porzellan hierher. Arbeiten der letzten Jahre über dies Thema werden rekapituliert und diskutiert, namentlich die Arbeit von BONE und WHEELER (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 146; C. 1906. I. 898). Ihre mit ganz verschiedenen Katalysatoren erhaltenen Resultate lassen sich nicht restlos in ein Schema unterbringen. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 46—69. 23/7. Berlin und Leipzig. Physik-chem. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Eugen Spitalsky, *Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze. II.* (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 184; C. 1907. I. 1308; cf. ferner S. 669.) Schon dem bloßen Auge ist ersichtlich, daß die Chromsäurekatalyse anders verläuft als die früher beschriebene Kaliumdichromatkatalyse. Die *Wasserstoffsperoxyd*lsg. färbt sich auf Zusatz von wenig CrO_3 (besonders deutlich mit ca. 5 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. Lsg.) momentan blau, nach 1—2 Minuten braunrot (wie bei $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), wird nach längerer Zeit fast plötzlich dunkler und unmittelbar darauf hellrotgelb (wie gewöhnliche CrO_3 -Lsg.) unter gleichzeitigem Aufhören der O_2 -Entw.

Die freie Chromsäure (ohne fremde S.) wird durch das überschüssige H_2O_2 zum Teil zu Chromion reduziert; der nach Ablauf der Rk. vorhandene, reduzierte Teil (ca. 28%) ist unabhängig von der angewandten Anfangskonzentration des H_2O_2 u. nahezu unabhängig von der CrO_3 -Konzentration. Die Reduktion verläuft, trotzdem sie eine Nebenrk. ist, offenbar viel schneller als die katalytische Zers. des H_2O_2 .

Die katalytische Zers. des H_2O_2 verläuft nach einem unbekanntem, komplizierten, experimentell aber genau (auf 2—5% Geschwindigkeit) reproduzierbaren Zeitgesetz: solange H_2O_2 im Überschuß vorhanden ($\text{CH}_2\text{O}_2 > 10 \text{CCrO}_3$; CCrO_3 [Konzentration an CrO_3] = ca. 0,001—0,0005 Mol. im l), ist die Geschwindigkeit seiner Zers. (die in der Zeiteinheit entwickelte Menge O_2) sehr wenig abhängig von der Zeit, resp. von der vorhandenen H_2O_2 -Konzentration (die Geschwindigkeit nimmt nur ungefähr proportional der 3. Wurzel aus der abnehmenden H_2O_2 -Konzentration ab). Wenn ca. 90—95% der angewandten H_2O_2 zers. u. nur noch ca. 10-mal mehr Mol. H_2O_2 als Mol. angewandter CrO_3 vorhanden sind, steigt die Geschwindigkeit fast plötzlich auf das 2—3-fache und fällt dann nach einem scharfen Maximum ebenso schnell auf Null. Bei H_2O_2 -Überschuß u. konstanter Menge CrO_3 ist der relative Umsatz in gleichen Zeiten um so kleiner, je größer die angewandte Menge H_2O_2 war. Die H_2O_2 -Konzentration, bei welcher das Minimum und bald darauf das Maximum der Geschwindigkeit auftritt, ist eine ganz bestimmte, von der Anfangskonzentration des H_2O_2 unabhängige. Die Geschwindigkeit der Rk. ist bei konstanter CrO_3 -Konzentration durch die gerade vorhandene H_2O_2 -Konzentration eindeutig bestimmt, auch wenn die angewandte CrO_3 schon mehrmals verschiedene Mengen H_2O_2 völlig zers. hatte.

Die Geschwindigkeit ist in dem nahe horizontalen Teil der Kurve (Geschwindigkeit als Funktion der H_2O_2 -Konzentration) ungefähr der angewandten Menge CrO_3 proportional, ebenso die H_2O_2 -Konzentration bei dem Minimum, resp. Maximum der Geschwindigkeit.

Durch Mischungen von CrO_3 u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ werden Übergänge zwischen der H_2O_2 - CrO_3 -Katalyse u. der früher beschriebenen monomolekularen H_2O_2 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Katalyse gebildet. Bei äquivalenten Mengen *Dichromsäure* u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ steigt die Anfangsgeschwindigkeit

der Rk. sogar über die bei der reinen $K_2Cr_2O_7$ -Katalyse, nimmt mit abnehmender H_2O_2 -Konzentration viel stärker als bei CrO_3 allein ab und geht zunächst parallel der bei der $K_2Cr_2O_7$ -Katalyse, um sich allmählich von dieser zu entfernen und darauf einen ebenso großen und scharfen Anstieg wie bei reiner CrO_3 zu machen.

Zusatz von 0,000405 Mol. *Salpetersäure* auf 0,00192 Mol. $K_2Cr_2O_7$, verursacht keine merkliche Änderung; bei 0,001 Mol. HNO_3 tritt das Maximum deutlich auf; bei 0,0076 Mol. HNO_3 geht die Katalyse sehr bald fast unmeßbar langsam. — Zusatz von 0,00453 Mol. *Natriumacetat* auf 0,00205 Mol. CrO_3 verhindert die B. des Maximums in der Geschwindigkeit, ohne daß die Rk. rein monomolekular wird.

Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der „Vorgeschichte“, d. h. davon, wie lange die gegebene Menge CrO_3 schon mit H_2O_2 reagiert hat, deutet darauf hin, daß die eventuellen Änderungen in dem Zustande des Katalysators in der Lsg. reversibler Natur sind; Vf. glaubt, daß ein (ziemlich kompliziertes) Oxydations-Reduktions-Gleichgewicht der Chromsäure vorliegt, welches durch die Unbeständigkeit der höheren Oxydationsprodd. der Chromsäure fortwährend gestört und durch die dadurch zustandekommende Zers. des H_2O_2 immerwährend verschoben wird.

Das Verhältnis $72\% Cr^{VI} : 28\% Cr^{III}$ nach Ablauf der CrO_3 - H_2O_2 -Katalyse erreichte Vf. auch mit einer $40\% Cr^{III}$ enthaltenden Ausgangslsg.

Man könnte die *Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch Chromsäure und Chromate als Indicator bei der Titration einer Säure mit Alkali* benutzen: 5 ccm eines Gemisches von wenig K_2CrO_4 und viel H_2O_2 , gießt man in eine abgemessene Säurelg. (Fl. wird infolge Reduktion grün) und läßt dann Alkali zutropfen; nach einer bestimmten Menge Alkali wird die Fl. auf einmal (aber unscharf) rotbraun und die Katalyse setzt ein; wenn die S. völlig neutralisiert ist, wird die Fl. plötzlich (scharf; Übereinstimmung unter sich und mit der Titration durch Alkali und Phenolphthalein $0,5\%$) hellgelb unter Aufhören der H_2O_2 -Zers.

Die H_2O_2 - CrO_3 -Katalyse zeigt in ihrem kinetischen Verlaufe auffallende Analogien zu den sogen. Fermentrkk. (cf. ARRHENIUS, *Immunochemie*, Leipzig 1907, besonders S. 38—40; EULER, S. 510). (*Ztschr. f. anorg. Ch.* 56. 72—108. 28/10. [23/8.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

H. Rebenstorff, *Weitere Verwendungen von Gummiballons*. Vf. beschreibt die Verwendung der früher (*Ztschr. f. physik.-chem. Unterr.* 19. 98) beschriebenen Gummiballons als *Demonstrationsmittel*, so z. B. die Füllung eines Ballons mit H für den Vers. der Messung des Auftriebes, die Verwendung zum Abwägen von Gasen, von trockener u. feucht gesättigter Luft, zur Herst. regulierbarer Gasströme, zur Demonstration der Diffusion von Gasen durch eine Gummimembran etc. — Zu beziehen sind die Ballons von M. KOHL, Chemnitz. (*Ztschr. f. physik.-chem. Unterr.* 20. 224—30. Juli. Dresden.) BUSCH.

Anorganische Chemie.

K. A. Hofmann, *Anorganische Chemie*. Bericht über die Fortschritte im 2. Quartal 1907. (*Chem. Ztschr.* 6. 280—89. 1/10.) BLOCH.

Hippolyte Gruener, *Der Dampfdruck von Schwefel bei niederen Temperaturen*. (Vgl. MATTHIES, *Phys. Ztschr.* 7. 395: C. 1906. II. 204; vgl. auch das nachf. Ref.; der Ref.). Der Vf. bestimmte den Dampfdruck des S zwischen 50 u. 120° durch Überleiten bekannter Mengen eines trockenen, inerten Gases über den auf die gewünschte Temperatur erhitzten S, sammelte den verflüchtigten S an den Wänden

eines kalten Rohres (wo er sich nach besonderen Verss. vollständig abschied), wog ihn durch den Gewichtsverlust beim Erhitzen des Rohres in einem Luftstrom und berechnete aus dem Gewicht des verflüchtigten S den Druck. Unabhängig davon führte er eine Reihe von Bestst. beim Kp. des W. aus. Der Dampfdruck berechnete sich hier aus der mit einer bekannten Wassermenge verflüchtigten S-Menge. Beide Verf. gaben einen übereinstimmenden Mittelwert. Als wohlgeeignet für die Verss. erwiesen sich kleine Krystalle, die durch Umrühren von geschmolzenem S während des Erstarrens erhalten wurden. — Die benutzten Gase waren CO_2 , H u. bei den niedrigsten Temperaturen Luft. H wurde zu einer Best. bei 100° verwendet; es zeigte sich keine Spur einer Rk. mit dem S, u. die Ergebnisse stimmten mit den bei CO_2 erhaltenen überein. Luft kam zur Anwendung bei Bestst. bei 100° und darunter. Sättigung des Gases wurde nachgewiesen, einmal durch Durchstreichen des Gases durch zwei mit S beschickte, hintereinander geschaltete U-Röhren und Feststellung des Gewichtsverlustes — in jedem Falle war der Verlust an S innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler auf das erste Rohr beschränkt — und zweitens durch Änderung der Gasgeschwindigkeit innerhalb ziemlich weiter Grenzen, wobei keine entsprechend weiten Grenzen der Änderung des S-Verlustes beobachtet wurden. Größere Aufmerksamkeit wurde dem Dampfdruck bei 100° (von prismatischem und von rhombischem S) gewidmet, nicht so genau sind die Werte für den Dampfdruck oberhalb 100° .

Die Werte der Logarithmen der Dampfdrucke bei u. unter 100° liegen nahezu auf einer geraden Linie, deren Verlängerung jedoch nicht die höheren Werte einschließt; als allgemeiner Ausdruck ergibt sich dann $p = ab^t$. Für Temperaturen von $50-100^\circ$ ist $\log a = 7,9225$, $\log b = 0,0395$, $t = \text{Temperatur in Zentigraden}$; für Temperaturen etwas oberhalb 100° ist $\log a = 3,8725$, $\log b = 0,0316$, $t = \text{Temperatur in Zentigraden} - 100$. Man erhält so für $20^\circ = 0,000005$, für $30^\circ = 0,000013$; für $40^\circ = 0,00003$; für $60^\circ = 0,00020$; gefunden wurde für 50° $0,00008$ (berechnet $0,0008$); 70° $0,00047$ ($0,00049$); 80° $0,0012$ ($0,0012$); 90° $0,0026$ ($0,0030$); 100° (prismat. S) $0,00745$ ($0,00745$), 100° (rhomb. S) $0,0072$; 110° $0,0136$ ($0,0154$); 120° $0,0339$ ($0,0320$). — Von trockener Luft wird bei 100° u. darunter trockener S nur wenig, wenn überhaupt oxydiert, trotzdem reicht die Oxydation hin, die Resultate fehlerhaft zu machen; der Geruch, den man hierbei bemerkt, rührt von verflüchtigtem S, nicht von SO_2 her. — Zur Best. des S-Verlustes, der auftritt, wenn W. verdampft wird, das S suspendiert enthält, wurde W. mit suspendiertem S gekocht und der Dampf über eine Säule von Schwefelschrot geleitet, die durch einen Wasserdampfmantel auf geeigneter Temperatur gehalten wurde. Der Dampf, der durch die Säule gegangen war, wurde kondensiert, und der in der Fl. enthaltene S bestimmt; erst, wenn er durch die Säule gegangen war, war er gesättigt und gab gleichförmige Resultate, der aus dem Kolben entwichene Dampf war offenbar nicht gesättigt. So wurden von 100 g W. bei einem Barometerstand von 740 mm (Kp. des W. $99,3^\circ$) durchschnittlich $0,01344$ g S mitgeführt. Daraus ergibt sich der Dampfdruck für diese Temperatur zu $0,0070$ mm, welche Zahlen man auch nach der anderen Methode erhält. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 145—52. 28/10. [30/8.]; Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1396—1402; Cleveland [O.] Chem. Lab. of ADELEID Coll.) BLOCH.

Otto Ruff u. Hugo Graf, *Über das Verhalten des Schwefels gegen Wasser und die Dampfdrucke des Schwefels von $78-210^\circ$* . Nach CROSS u. HIGGIN (Journ. Chem. Soc. London 35. 249) zers. S (auch bei Ausschluß von Luft-O) das W. schon über 90° nach: $2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_8 = 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$; die Dest. des S mit Wasserdämpfen wäre aber gleichwohl weniger auf eine Wiedervereinigung der beiden Gase, als vielmehr auf eine wirkliche Verdampfung des S zurückzuführen, ein Teil des S-Dampfes reagiere dann sekundär mit den Wasserdämpfen in obiger Weise. Der Nachweis

oberer Rk. geschah indirekt durch Einbringen einer Bleiacetatlg. in die W.-S.-Dämpfe, bezw. destillierte Fl. Es besteht aber die Möglichkeit, daß die beobachtete „H₂S-Bildung“ einer Rk. des Bleions mit dem S entstammt, die oberhalb ca. 90° einsetzt. Die Entscheidung dieser Frage mußte sich durch Vergleich der Partialdrucke des S einmal in einem indifferenten Gase, das andere Mal in Wasserdämpfen ermöglichen lassen; denn, verlief die Rk. von S + Wasserdampf nach obiger Gleichung, so mußten im Wasserdampf die (in diesem Fall scheinbaren) Partialdrucke des S größer sein, als die wirklichen in indifferenten Atmosphäre.

Die Vf. haben derartige Dampfdruckmessungen des S zwischen 78 u. 210° auf dynamischem Wege mit CO₂ als indifferentem Gas durchgeführt u. die ermittelten Zahlen in Tabellen und Kurven im Original angegeben. Es ergibt sich aus denselben, daß S in CO₂ u. Wasserdampf von ca. 115° ab fast identische Partialdrucke hat, daß somit eine Rk. zwischen S und Wasserdampf (möglicherweise infolge zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit) zu irgend erheblichem Betrage ausgeschlossen ist. Die Abweichungen der CO₂- und der Wasserwerte voneinander liegen innerhalb der Versuchsfehler für die Wasserwerte. — Die absolute Größe der Werte steigt von 0,002 mm bei 78° auf 0,01 mm bei 104°, auf 0,1 mm bei 135°, auf 1 mm bei 181° u. auf 10 mm bei 245° (berechnet). Kurve II der Vf., in welchen p 50-mal kleiner genommen ist als in Kurve I, schließt sich bei etwa 240° an die Kurve von MATHIES (Physikal. Ztschr. 7. 395; C. 1906. II. 204) an. Die Werte der Vf. bringen auch die zahlenmäßige Bestätigung für die früher gemachten Beobachtungen, daß S in gutem Vakuum schon bei 100° sublimiere und schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiere, wenn die Vorlage mit fl. Luft gekühlt werde. Im Verlauf der Kurven I u. II läßt sich mit Sicherheit nur ein Knick erkennen, und zwar bei 108° (weniger ausgesprochen ein zweiter bei 136°). Derselbe dürfte dem Übergang von festem in fl. S entsprechen, liegt aber für eine solche Annahme auffallend niedrig. Der Übergang des prismatischen in den monokline S bei 96,5° kommt in den Kurven nicht zum Ausdruck, ebensowenig ist eine Unregelmäßigkeit der Kurven bei etwa 160° zu beobachten (vergl. HOFFMANN, ROTHE, Ztschr. f. physik. Ch. 55. 113; 59. 448; SMITH, CARSON, Ztschr. f. physik. Ch. 57. 685; C. 1906. I. 1219; 1907. I. 927; II. 512).

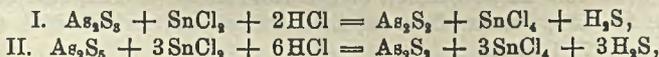
Zur Berechnung der Werte diene die Formel: $p = B \frac{D}{K+D}$, wobei vorausgesetzt ist, daß das gasförmige S-Molekül wirklich der mittleren Größe S₈ entspricht. Daß dies zwischen 78 u. 210° der Fall ist, ist überaus wahrscheinlich, aber nicht mit genügender Sicherheit erwiesen. Doch sind die Dampfdruckwerte, selbst wenn das S-Molekül etwas kleiner sein sollte als S₈, z. B. S_{7,8}, ihrem absol. Werte nach um höchstens 2½–3% größer. — Über Apparatur, Arbeitsweise und Tabellen vgl. das Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4199–4205. 26/10. [1/10.] Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. techn. Hochschule.) BLOCH.

V. Anger, *Kolloidale Arsenlösung*. Löst man 70 g unterphosphorige S. in 500 ccm absol. A. u. trägt in diese auf –15° abgekühlte Lsg. langsam eine gleichfalls k. Lsg. von 70 g AsCl₃ in 250 ccm absol. A. ein, so tritt nach wenigen Augenblicken Reduktion unter Abscheidung eines ockergelben Pulvers ein, wobei die Temperatur 0° nicht übersteigen darf. Nach etwa 2 Stunden sammelt man den Nd. im Vakuum, wäscht ihn mit k. absol. A. sorgfältig bis zum Verschwinden der Chlorrk. aus und trocknet ihn über H₂SO₄. Der resultierende rotbraune Körper ist rasch und vollständig in verd. Alkalien l. und behält diese Eigenschaft, je nach seiner Darst., 2 Tage bis 2 Monate lang, wird aber nach dieser Zeit unl. in den Alkalien. In Berührung mit k. W. nimmt er sehr rasch, in Berührung mit A. weit langsamer, beim Erhitzen auf 100° augenblicklich die unl. Form an. Die Analyse

eines noch in Alkalien l. Prod. ergab 68,2% As, 0,97% P, 2,5% A. Beim Erhitzen auf Rotglut in einem CO₂-Strom entweicht W., A. und H₂P. Analoge, ebenfalls wenig beständige Prodd. entstehen auch in methyl-, butyl- und amylalkoh. u. selbst in Acetonlsg.

Die rotbraune, kolloidale Arsenlsg. ist im durchfallenden Licht klar, im auffallenden Licht trübe, beständig selbst in der Siedehitze, oxydiert sich aber an der Luft rasch zu Arsenit. A., überschüssige Natron- u. Kalilauge fallen aus der Lsg. braune, in W. l., verd. SS. u. l. Salze braune, in W. u. schwachen Alkalien nicht mehr l. Flocken aus. Die kolloidale Lsg. kann durch Dialyse oder durch Fälln mit Alkali und wiederholtes Waschen des Nd. mit ziemlich konz. Alkalilauge gereinigt werden. Man gelangt auf diese Weise zu einer Lsg., welche keine Spur von A. mehr enthält, welche aber bis jetzt weder P-, noch alkalifrei zu erhalten war; die P-Menge betrug unter den günstigsten Bedingungen 0,4—0,5% des Gesamtarsengehalts. Nach den Ergebnissen der Analyse zu schließen, befindet sich das As in der Lsg. in metalloidischer, kolloidaler Form. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 718—20. [28/10.*].) DÜSTERBEHN.

R. Ehrenfeld, *Über die Reduktion des Arsentrisulfids und Arsenpentasulfids zum Arsendisulfid*. Bisweilen wird in der qualitativen Analyse Antimon statt Arsen gefunden, sobald auch Zinn in der Probe vorliegt. Die Lsg. von (NH₄)₂CO₃, mit welcher die Sulfide der Zinngruppe digeriert werden, liefern beim Ansäuern einen roten, statt des gelben Nd. Die rote Färbung konnte herrühren von der roten Modifikation des As₂S₃ (WINTER, Ztschr. f. anorg. Ch. 43. 228; C. 1905. I. 655), oder von einer Reduktion des Trisulfids zum Disulfid. In der Tat erfolgt nach Verss. des Vfs. eine derartige Reduktion sowohl bei As₂S₃ (auch der WINTERSchen roten Modifikation), als bei As₂S₅ glatt, wenn man diese Stoffe unter geeigneten Bedingungen mit einer salzsauren Zinnchlorürlsg. behandelt. Die Rk. verläuft nach den Gleichungen:



u. läßt sich quantitativ verfolgen. Man reduziert 0,4 g As₂S₃, das mit rauchender HCl übergossen wurde, mit salzsaurer SnCl₂-Lsg., verd. mit W., kocht unter Durchleiten von CO₂ am Rückflußkühler bis zum Auftreten der tiefen Rotfärbung und fängt den abgespaltenen H₂S mittels $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. in einer Zehnkugelhöhre auf, der eine Waschflasche mit Na₂S₂O₃-Lsg. nachgeschaltet ist. (Es erscheint der beim Kochen von Realgar mit W. zu Anfang entstehende H₂S [CLERMONT, FROMMEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 87. 331] tatsächlich von beigemement As₂S₃ herzuführen.) Auch die verbrauchte Menge SnCl₂ läßt sich nach Zusatz von Cd-Lsg. zur Bindung von etwaigen H₂S jodometrisch quantitativ bestimmen.

Die Verss. zur Reduktion von As₂S₃ durch AsCl₃, SbCl₃, PCl₃, FeCl₂ u. CrCl₂ fielen negativ aus; in AsCl₃ löst sich As₂S₃ reichlich, fällt aber beim Verdünnen mit W. wieder unverändert aus. Erhitzt man CS₂ mit salzsaurer SnCl₂-Lsg. zwölf Stunden auf 100°, so bleibt die Hauptmenge des CS₂ unverändert, und die Rk.: CS₂ + 2H₂O = CO₂ + 2H₂S scheint sich nur teilweise abzuspielen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3962—65. 26/10. [1/10.] Brünn. Deutsche Techn. Hochschule. Lab. v. J. HABERMANN.) BLOCH.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte in quarternären Systemen. Das System: Wasser, Äthylalkohol, Lithiumsulfat und Ammoniumsulfat*. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 641—69. 16/7. — C. 1906. I. 217; II. 1235. 1306.) LEIMBACH.

W. A. Davis, *Die Natur der Veränderungen, welche in Betracht kommen bei der Darstellung und dem Gestehen des Pariser Pflasters.* Es wurde das Verhalten von Gips beim Erhitzen unter verschiedenartigen Bedingungen studiert. Es zeigte sich, daß zunächst eine zweite, rhombische Form des Dihydrats, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, gebildet wird, und zwar wird dies bewiesen durch das Auftreten einer Induktionsperiode, wie auch durch die optischen Veränderungen, die Gipskrystalle beim Erhitzen erleiden. Das rhombische Dihydrat geht sodann über in ein rhombisches Halbhydrat, $\text{CaSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, und letzteres verwandelt sich schließlich in l. Anhydrit. Die genannten Umwandlungen erwiesen sich alle als umkehrbar. — Durch Erhitzen von Gips mit sd. W. wurde eine zweite Form des Halbhydrats erhalten, die beim Befeuchten mit W. nur langsam und unvollständig gesteht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 727—38. 15/7. [3/6.*]) HENLE.

Camille Matignon, *Bildung und Darstellung des Aluminiumcarbids.* Die starke Wärmcentw., welche bei der B. des Aluminiumcarbids aus seinen Elementen auftritt: $\text{C}_2 + \text{Al}_4 = \text{C}_2\text{Al}_4 + 245 \text{ Cal.}$ (BERTHELOT), ließ erwarten, daß es trotz der Mißerfolge von MALLET und FRANCK möglich sein würde, die beiden Elemente ohne Zuhilfenahme des elektrischen Ofens miteinander zu vereinigen. In der Tat kann man Aluminiumcarbid in bequemer Weise durch 20 Minuten langes Erhitzen eines mit Hilfe von Terpentinöl hergestellten innigen Gemisches aus 24 Tln. trocknen Rußes und 70—140 Tln. Al-Pulvers in einem PERROTSchen Ofen darstellen. Der Al-Überschuß wird durch rasches Waschen mit k. HCl, besser noch mit k. Kalilauge entfernt. Das reine C_2Al_4 zeigt alle Eigenschaften des von MOISSAN beschriebenen, im elektrischen Ofen gewonnenen Prod. Ebenso läßt sich Aluminiumcarbid darstellen, indem man ein Gemisch von 24 Tln. Kohlenstoff und 140 Tln. Al in der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1390; C. 1900. II. 19) angegebenen Weise an einer Stelle zur Rk. bringt, oder das Gemisch mit einem Sauerstoffacetylenebläse erhitzt oder Kohlenstoffchloride auf Al einwirken läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 676—79. [21/10.*]) DÜSTERBEHN.

A. Duboin, *Über einige Jodmercurate.* Eine durch abwechselndes, bis zur jeweiligen Sättigung fortgesetztes Auflösen von FeJ_2 u. HgJ_2 in W. unter Zusatz von metallischem Fe gewonnene Fl., $D^{24.9}$, 2,87, scheidet im Vakuum allmählich anfangs gut ausgebildete, später langgestreckte, dunkel orangegelbe Oktaeder von der Zus. $\text{FeJ}_2 \cdot 2\text{HgJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. der D° 4,04 ab. — Das diesem Eisensalz zum Verwechseln ähnliche, bereits von DOBBOSSERDOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 33. 303; C. 1901. II. 332) dargestellte Kobaltdoppelsalz besitzt die D° 4,17. — Ersetzt man das FeJ_2 durch AlJ_3 , so erhält man in Ggw. von etwas Aluminium eine hellgelbe Fl., die an trockner Luft erst nach Monaten, nachdem sie durch den Luftsaurestoff stark dunkel gefärbt worden ist, Krystalle von der Formel $\text{HgO} + 2\text{AlJ}_3 \cdot 3\text{HgJ}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ u. der D° 3,97 abscheidet. Ersetzt man im letzteren Falle das HgJ_2 durch AgJ , so erhält man gelbe, äußerst unbeständige Krystalle von der Zus. $2\text{AlJ}_3 \cdot 5\text{AgJ} \cdot 2\text{AgO} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 713—15. [28/10.*]) DÜSTERBEHN.

Arrigo Mazzucchelli, *Über ein neues Derivat des Molybdänperoxyds.* (Gaz. chim. ital. 37. II. 326—30. — C. 1907. II. 883.) ROTH-Cöthen.

N. A. Orlow, *Über die Einwirkung des Osmiumperoxyds auf lösliche Metalljodide.* Entgegen der in den meisten Lehrbüchern verbreiteten Angabe, daß OsO_4 aus KJ-Lsgg. das J frei mache, konstatiert Vf., daß es auf neutrale KJ-Lsgg. nicht einwirkt; die Lsg. färbt sich nur schwach gelb, J scheidet sich nicht aus. Erst bei Zugabe von HCl tritt tiefe smaragdgrüne Färbung ein infolge B. von $\text{OsJ}_2 \cdot$

2HJ (vergl. ALVAREZ, Chem. News 91. 172; C. 1905. I. 1483). — Die ziemliche Beständigkeit des OsO_4 , das nach Beobachtung des Vf. selbst durch H_3PO_4 nur langsam und unvollständig reduziert wird, und andere Eigenschaften deuten darauf, daß OsO_4 , ähnlich wie Nickeltriacarbonyl, eine ringförmige Struktur besitzt. Unterliegt die Achtwertigkeit des *Osmiums* und *Rutheniums* einem Zweifel, so sind sie nicht in die VIII., sondern in die VII. Gruppe des MENDELEJEFFSchen Systems zu ordnen, wie schon STAIGMÜLLER, ABEGG u. WERNER u. ZENGHELIS vorgeschlagen haben. (Chem.-Ztg. 31. 1063. 23/10. Staraja Russa.) BUSCH.

N. Puschin, *Das Potential und die Natur metallischer Legierungen*. III. (Forts. von C. 1907. I. 1724; II. 1315.) Gruppe der Aluminiumbronzen: Wegen der außerordentlich leichten Oxydierbarkeit dieser Legierungen konnten die Messungen ihrer EMKK. nur in Lsgg. von Basen ausgeführt werden. Am besten eignete sich zu diesem Zwecke eine klare Lsg. von Ca(OH)_2 , in welcher das Al eine bedeutende Lösungstension aufweist, ohne von derselben all zu stark angegriffen zu werden. a) *Legierungen des Aluminiums mit Kupfer*. Die Cu-ärmeren sind weiß, die Cu-reichen sehr hart. Die Legierung AlCu_3 ist gelb, diejenige von der Zus. AlCu brüchig und besonders leicht oxydierbar. Die Bestat. der EMKK. ergaben folgende Werte:

	Kette: Al Ca(OH)_2 -Lsg. AlCu_x :							
Atom-% Cu:	7	20	30	40	45	50,5	52	54
π_x in Millivolt:	460	440	500	540	570	960	1080	1340
Atom-% Cu:	60	61	73	77	80	90	95	100
π_x in Millivolt:	1350	1310	1310	1340	1320	1300	1330	1290

Aus dem Verlauf dieser Potentialwerte folgt die Existenz der Verb. AlCu , die bereits von LE CHATELIER und auch von GUILLET auf anderem Wege entdeckt wurde. Dagegen die von LE CHATELIER auf Grund der Erstarrungstemperaturen aufgestellten Verb. Al_2Cu u. AlCu_3 ließen sich auf elektrometrischem Wege nicht nachweisen. — *Legierungen des Aluminiums mit Silber* ähneln vollkommen den ersteren. Diejenigen mit einem Gehalt bis 66 Atom-% Ag sind sehr leicht oxydierbar. Die Ag-reicheren sind außerordentlich hart und weisen viele schätzbare Eigenschaften der Bronzen auf. Ihre EMKK. betragen:

	Kette: Al Ca(OH)_2 -Lsg. AlAg_x :							
Atom-% Ag:	9,53	25	44,8	47,0	52,05	54,83	55,65	56,79
π_x in Millivolt:	320	335	330	410	510	1340	1380	1380
Atom-% Ag:	58,0	61,56	63	64	68,53	70	85	100
π_x in Millivolt:	1440	1480	1470	1420	1420	1500	1405	1455

Der plötzliche Potentialfall in der Nähe der Zus. AlAg beweist das Zustandekommen dieser Verb., die weder von BEHRENS, noch von PETRENKO (Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 49; C. 1905. II. 746) gefunden wurde. Dagegen hatten jene Forscher aus den Erstarrungstemperaturen und den Mikrostrukturen dieser Legierungen auf die B. der Atomverb. AlAg_2 und AlAg_3 geschlossen, die sich elektrometrisch nicht nachweisen ließen.

Auf Grund der in der Literatur vorhandenen Daten stellt Vf. folgende Typen von Al-Verbb. auf:

	AlCu_3	?	AlCu	Al_2Cu
	AlAg_3	AlAg_2	AlAg	?
AlAu_4	(AlAu_3)	AlAu_2	AlAu	Al_2Au .

Legierungen des Antimons mit Wismut. Nach den thermometrischen und mkr.

Unterss. von ROLLAND-GOSSELIN, CHARPY und HÜTTNER u. TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 44. 131; C. 1905. I. 1000) sollten diese Legierungen eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen bilden. Die Bestat. ihrer EMKK. hatten diese Tatsache vollkommen bestätigt, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist:

		Kette: Sb $\frac{1}{1}$ -n. KOH SbBi _x :								
Atom-% Bi:	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
π_x in Millivolt:	80	126	154	174	186	210	228	251	260	248

Legierungen des Bleies mit Zinn. Die Erstarrungskurve dieser Legierungen soll nach KOPP (Dissert. 1901) aus zwei geraden Linien bestehen, die sich in dem Eutektikum schneiden. Zu demselben Schlusse kommen auch LAURIE, SACKUR (Ztschr. f. physik. Ch. 51. 503; C. 1904. II. 1022. 1106) und SHEPHERD (Journ. of Physical Chem. 7. 15; C. 1903. I. 435) auf Grund von Potentialmessungen. Dem entgegen findet Vf. folgende EMKK. dieser Legierungen:

		Kette: Sn $\frac{1}{1}$ -n. KOH SnPb _x :							
Atom-% Pb:	5	40	50	60	67	75	80		
π_x in Millivolt:	9	21	17	26	27	46	80		
Atom-% Pb:	85	88	90	92	95	96	100		
π_x in Millivolt:	115	213	320	315	330	325	325		

Dieselben deuten darauf hin, daß festes Pb bis zu 20 Atom-% Sn auflöst, obwohl andererseits Pb in Sn unl. ist.

Legierungen des Phosphorwasserstofftypus: a) Legierungen des Antimons mit Zink. Diese Legierungen zeigten folgende EMKK:

		Kette: Zn $\frac{1}{1}$ -n. ZnSO ₄ ZnSb _x :								
Atom-% Sb:	10	20	30	39	43	44	45	47	48	
π_x in Millivolt:	-1	0	1	1	15	44	76	81	91	
Atom-% Sb:	50	52	54	60	70	80	90	95	100	
π_x in Millivolt:	76	480	525	535	595	520	500	538	720	

In ihrer Potentialkurve treten zwei scharfe Sprünge in der Gegend von 40 bis 43 Atom-% Sb und 50—52 Atom-% Sb auf, welche auf die B. der Verb. Sb₂Zn₃ und SbZn hinweisen, die analog den beiden Phosphorwasserstoffverb. PH₃ u. PH₂ zusammengesetzt sind. Diese Tatsache stimmt mit den Ergebnissen der thermometrischen Unterss. von SHEMITSCHUSHNY (Iswiestja d. Petersburger Polytechn. 4. 1. 191; C. 1906. I. 536; II. 100. 414) und MÖNKEMEYER (Ztschr. f. anorg. Ch. 43. 182; C. 1905. I. 586) vollkommen überein, dagegen ist der Schluß, den HERSCHKOWITSCH auf die Existenz der Verbindung Sb₂Zn gemacht hat, nicht richtig. — b) *Legierungen des Arsens mit Zinn.* Durch Zusätze von As wird die Härte des Sn bedeutend erhöht. Gleichzeitig werden die gebildeten Legierungen brüchig, insbesondere im Bereich der Zus. von 40—50 Atom-% As. In demselben Konzentrationsintervall weisen diese Legierungen eine außerordentliche Krystallisationsfähigkeit auf. Ihre EMKK hatte Vf. in zwei Elektrolyten bestimmt, nämlich in Lsgg. von KOH und H₂SO₄:

		Kette: a) Sn $\frac{1}{1}$ -n. H ₂ SO ₄ SnAs _x und b) Sn $\frac{1}{1}$ -n. KOH SnAs _x :									
Atom-% As:	12	25	33	39	43	44	45	47	48		
a) π_x in Millivolt:	0	4	2	2	310	320	320	325	—		
b) π_x in Millivolt:	12	14	16	14	290	290	299	302	300		
Atom-% As:	49	50	53	55	60	63	68	75	100		
a) π_x in Millivolt:	—	330	402	410	400	405	415	410	535		
b) π_x in Millivolt:	308	315	—	325	308	312	305	303	365		

Die Potentialwerte dieser Legierungen weisen in den KOH-Lsgg. nur einen einzigen Sprung zwischen 39—43 Atom-% As auf, welcher der Verb. As_2Sn_3 entspricht. Dagegen in den H_2SO_4 -Lsgg. tritt außer dem ersten noch ein zweiter Sprung zwischen 50—53 Atom-% As auf, welcher auf die B. der Verb. AsSn hinweist. Unter Umständen kann also nach der Potentialmethode die Existenz mancher fester Phasen übersehen werden. Insbesondere kommt dies dann vor, wenn von zwei koexistenten festen Phasen — beide gleiche Lösungstensionen aufweisen. — c) *Legierungen des Antimons und Zinns*. Die EMKK. dieser Legierungen hatte Vf. in drei Elektrolyten bestimmt und bekam folgende Werte:

Kette: a) $\text{Sn} \text{SnCl}_2 \text{SnSb}_x$; b) $\text{Sn} \frac{1}{1}\text{-n. H}_2\text{SO}_4 \text{SnSb}_x$; c) $\text{Sn} \frac{1}{1}\text{-n. KOH} \text{SnSb}_x$:									
Atom-% Sb:	10	20,5	30	38	40	45	47	48	49
a) π_x in Millivolt:	0	1	1	—	5	—	9	—	18
b) π_x in Millivolt:	4	4	6	6	16	10	11	11	26
c) π_x in Millivolt:	4	5	4	—	9	—	17	—	36
Atom-% Sb:	50	52	53	54	63	72	85	95	100
a) π_x in Millivolt:	36	196	296	304	305	313	315	133	328
b) π_x in Millivolt:	28	280	365	378	383	373	390	400	440
c) π_x in Millivolt:	60	200	226	—	224	222	228	—	(325)

Die Potentialkurven in SnCl_2 u. in $\frac{1}{1}\text{-n. KOH}$ weisen nur einen einzigen Sprung in der Gegend von 49—52 Atom-% Sb auf, welcher der Verb. SbSn entspricht. Dagegen in Lsgg. von H_2SO_4 tritt zu dem ersten Sprung noch ein zweiter, weniger scharfer, in der Gegend von 40—50 Atom-% Sb hinzu. Derselbe würde dem Auftreten einer Verb. Sb_2Sn_3 entsprechen. Die Existenz der Verb. SbSn wurde bereits früher durch die Unterss. von STEAD, GUILLET, CHARPY und REINDERS festgestellt. — d) *Legierungen des Antimons mit Silber*. In KOH-Lsgg. wurden folgende EMKK. derselben ermittelt:

Kette: $\text{Sb} \frac{1}{1}\text{-n. KOH} \text{SbAg}_x$:									
Atom-% Ag:	14,8	30,0	52,4	62,6	67,3	68,2	71,0	72,6	73,2
π_x in Millivolt:	34	70	91	96	114	540	550	600	590
Atom-% Ag:	75,1	76,2	78,0	79,8	80,9	82,9	87,5	94,0	100
π_x in Millivolt:	650	(610)	645	(605)	(630)	661	703	702	706

Der Verlauf der Potentialkurve weist einerseits auf die B. von Atomverb. SbAg_2 und SbAg_3 hin, andererseits auf die B. fester Lsgg. von SbAg_3 in Sb, von SbAg_3 in SbAg_2 u. von Ag in SbAg_3 . Die Verb. SbAg_3 kommt in der Natur als Mineral Discorsit vor, und die beobachteten Schwankungen ihrer Zus. zwischen SbAg_2 und SbAg_3 finden in der B. fester Lsgg. zwischen diesen beiden Komponenten ihre vollkommene Erklärung. Die Existenz der Verb. SbAg_3 wurde bereits von GAUTIER, CHARPY, HEYCOCK u. NEVILLE, MAEY, PETRENKO u. a. nachgewiesen. — e) *Legierungen des Antimons mit Nickel* gaben folgende EMKK.:

Kette: $\text{Sb} \frac{1}{1}\text{-n. KOH} \text{SbNi}_x$:									
Atom-% Ni:	10	20	25	31	35	45	48	52	55
π_x in Millivolt:	11	12	36	34	30	163	365	458	410
Atom-% Ni:	63	70	73	75	78	80	85	90	100
π_x in Millivolt:	395	480	600	585	610	(515)	(485)	615	615

Aus dem Verlauf dieser Potentialwerte schließt Vf. auf die B. der Atomverb. SbNi (von rosavioletter Farbe) und SbNi_2 , deren Auftreten bereits von KURNAKOW PODKOPEJEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 1280) auf thermometrischem und

metallographischem Wege nachgewiesen wurde. Dagegen glaubte LOSSEW (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 58; C. 1906. I. 1405) auf Grund ähnlicher Unterss. auf die B. der Atomverbb.: SbNi , Sb_2Ni_5 , Sb_3Ni_4 und SbNi_4 zu schließen. Die Zulässigkeit dieser Schlüsse wird vom Vf. beanstandet.

Auf Grund eigener Unterss., sowie der in der Literatur vorhandenen Daten gibt Vf. folgende Zusammenstellung der intermetallischen Verb. des P, As u. Sb.

P_2Zn_3	PZn	AsCu_3	—	—	SbNi
P_2Cd_3	—	—	AsNi	SbAg_3	SbAg_2
P_2Sn_3	—	Sb_2Zn_3	SbZn	SbCu_3	SbCu_2
As_2Zn_3	—	Sb_2Cd_3	SbCd	SbNa_3	—
As_2Sn_3	AsSn	(Sb_2Sn_3)	SbSn	Sb_2Mg_3	—

Alle sind sie nach dem Typus der Wasserstoffverb. des P, nämlich PH_3 und PH_2 , zusammengesetzt. Außerdem kommen noch in der Natur manche Minerale vor, wie z. B. Lellingit, As_2Fe , Speißkobalt, $\text{As}_2(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})$, Arsenpyrit, AsSFe , u. a., deren Zus. der hypothetischen Wasserstoffverb. PH entsprechen würde. Kürzlich hatte MATHEWSON (Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 189; C. 1906. II. 1175) das Auftreten von Atomverbb. desselben Typus in den Systemen $\text{Na} + \text{Sb}$ und $\text{Na} + \text{Bi}$ nachgewiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 523—66. 12/10. Petersburg. Lab. d. Polytechn.)

V. ZAWIDZKI.

D. P. Smith, *Über Legierungen des Kaliums mit Aluminium, Magnesium, Zink, Cadmium, Wismut, Zinn und Blei.* Zur thermischen Analyse (cf. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 303; 45. 24; 47. 289; C. 1903. II. 1355; 1905. I. 1634; 1906. I. 79) schmolz Vf. reines Kalium (F. 63,6°; wird durch H_2 um nicht mehr als 0,1° geändert; von Oxyd durch Eintauchen in Bzl., welches ein wenig Amylalkohol enthielt, befreit; Abwägen geschah unter Vaselineöl, mit Benzin verd.) in Jenenser Glasröhren (geschm. K bildete rauhen, stahlfarbigen Spiegel; erst oberhalb 500° griffen K-reichere Legierungen das Glas stärker an) in einem mit Gas geheizten Sandbade unter H_2 mit den betreffenden Metallen unter Rühren mit Eisendraht (bei Zn Glasstab) zusammen, so daß das Gesamtvolumen ca. 10 ccm war.

Kalium und Aluminium sind praktisch nicht miteinander mischbar (die obere Schicht bildet K) u. geben keine Verb. Die FF. der reinen Metalle werden durch Zusatz des anderen nicht verändert. Das geschm. Al (F. 657°) schwärzt das Glas. — Kalium und Magnesium verhalten sich wie die beiden vorigen Metalle. Mg (F. 650°) schwärzt das Glas stärker wie Al. — Kalium und Zink scheinen sich in flüssigem Zustande bei 600° gegenseitig fast nicht (Lücke 0—97 At. K) zu lösen. Bei etwa 585° beginnt aus den Kalium-Zinkemulsionen sich eine Verb., wahrscheinlich KZn_{12} , auszuscheiden, und zwar zuerst eine nicht stabile Form, welche dann unter starker Wärmeentw. in eine stabilere übergeht. Zwischen 510 und 405° (9—32 At.-% K) treten noch zwei sehr deutliche Wärmeeffekte auf. Die Verhältnisse sind den von MATHEWSON bei Zn u. Na gefundenen ähnlich. — Kalium und Cadmium zeigen im flüssigen Zustande bei 468° eine Mischungslücke von ca. 17 bis 99 At.-% K; aus der Cd-reicheren Schicht (der schwereren) scheidet sich bei 468° eine Verb. aus, deren Zus. wahrscheinlich KCd_7 ist; die zweite Schicht krystallisiert erst beim F. des K. Ferner existiert noch die Verb. KCd_{11} (oder KCd_{12}); F. 486°. Eutektikum $\text{KCd}_{11} + \text{Cd}$ beim F. des Cd (322°). Bei 473° reagiert KCd_{11} mit der Schmelze von ca. 13 At.-% K unter B. von KCd_7 .

Kalium und Wismut sind flüssig vollständig mischbar (unter starker Wärmeentw.) und bilden vier Verb. KBi_2 ; F. 554°; Eutektikum mit Bi 260° und ca. 2 At.-% k. — $\beta\text{-K}_3\text{Bi}$; F. 671°; Umwandlung in $\alpha\text{-K}_3\text{Bi}$ bei 280°. Eutektikum

α - K_3Bi + K beim F. des K. — K_3Bi_2 : F. 422°; fällt mit dem Eutektikum K_3Bi_2 + β - K_3Bi nahezu zusammen. Aus K_3Bi_2 und der Schmelze mit ca. 54 At.-% K bildet sich eine Verb., deren Zus. wahrscheinlich K_9Bi_7 ist; Eutektikum mit KBi_2 bei 336° u. ca. 50 At.-% K. — *Kalium und Zinn* mischen sich flüssig vollständig; die Temperatur des Krystallisationsbeginns lag zum Teil (zwischen 30 u. 60 At.-% K) oberhalb des Kp. des K (757°). Bei 830° wurden die Schutzröhren des Thermoelementes (Glas, Porzellan, Stahl) in wenigen Minuten zerstört. Es bestehen wahrscheinlich 4 Verbb. KSn_2 (F. ungefähr 830°) bildet mit Sn-reicherer Schmelze bei 600° die Verb. β - KSn_4 , die bei 413° in α - KSn übergeht, mit K-reicherer Schmelze bei 670° eine Verb. von der wahrscheinlichen Zus. KSn , welche bei 535° mit Schmelze in eine Verb. der wahrscheinlichen Zus. K_2Sn sich umsetzt. Eutektikum α - KSn_4 + Sn liegt beim F. des Sn (232°), Eutektikum K_2Sn + K beim F. des K. — *Kalium und Blei* boten der Unters. ähnliche Schwierigkeiten wie K u. Sn. Da die Schmelzwärmen dieser Legierungen sehr klein sind, mußte das Gesamtvolumen auf 30, zum Teil auf 60 ccm vergrößert werden. Zwischen 300 und 400° war die Ausdehnung der Legierungen mit ca. 60 At.-% so stark, daß die Gefäße zertrümmert wurden. Ein Teil der Verss. wurde deshalb in eisernen Röhren ausgeführt. Zum Schmelzen müssen die Legierungen von 36–75 At.-% K auf 600° erhitzt werden, zerstören aber dabei die Schutzröhren des Thermoelementes. Die flüssigen Legierungen bilden bei 600° von 36 (?) bis 75 At.-% K zwei Schichten. Bei 568° bildet sich aus diesen Schichten eine Verb., wahrscheinlich K_3Pb , welche bei 376° wahrscheinlich eine polymorphe Umwandlung von β - in α -Form zeigt. K_3Pb krystallisiert mit K eutektisch zwischen 98 u. 100 At.-% K etwa 4–6° unterhalb des F. des K, gibt bei 376° mit einer Schmelze von ca. 28 At.-% K eine unbekannte Verb. mit ca. 36 At.-% K, welche bei 337° mit einer Schmelze von ca. 24 At.-% K die Verb. KPb_2 bildet. Aus KPb_2 u. Schmelze bildet sich bei 295° eine Verb. von der wahrscheinlichen Zus. KPb_4 ; Eutektikum KPb_4 + Pb liegt bei 275° u. 8 At.-% K.

Zum Schluß weist Vf. auf einige Gesetzmäßigkeiten in dem Verhalten von Kalium und von Natrium (cf. MATHEWSON, Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 94; 48. 191; 50. 171; C. 1905. II. 748; 1906. I. 535; II. 1175) zu Aluminium, Magnesium, Zink, Cadmium, Wismut, Zinn u. Blei hin. Die Mischbarkeit der flüssigen Metalle mit K ist geringer als die analoge mit Na, trotzdem die non-varianten Temperaturen der Lücken bei K höher sind als bei Na. Im allgemeinen (ausgenommen bei Bi) liegt das Maximum der Schmelzkurve bei den Kaliumlegierungen höher als bei denen des Na. Von 11 Na- u. 11 K-Verbb. stimmen nur je 3 in ihren Formeln überein; K und Na verhalten sich also gegenüber anderen Metallen ebenfalls individueller als gegen Metalloide (cf. TAMMANN, S. 1289). Bezüglich der Verbindungsfähigkeit bestätigt sich der von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 113; C. 1906. I. 1475) betonte allgemeine Satz. Bezüglich der Formeln ergibt sich: Bei den Na- u. K-reichsten Verbb. ist die Anzahl der Na-Atome immer größer als die der K-Atome (die Grenzfälle $NaZn_{12}$ und KZn_{12} und Na_3Bi u. K_3Bi sind auszuschließen); bei den Na- und K-ärmsten Verbb. ist die Anzahl der mit K verbundenen Atome fremder Metalle größer als die der mit Na verbundenen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 109–42. 28/10. [17/9.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie d. Univ.)

GROSCHUFF.

Organische Chemie.

W. A. Plotnikow, *Über die Verbindung von Aluminiumbromid mit Äthyläther.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 53–57. — C. 1907. II. 133.) MEUSSER.

A. Winkelmann, *Zu den calorimetrischen Studien des Herrn Emil Bose.* Vf.

unternimmt eine Neuberechnung der von ihm im Jahre 1873 vorgenommenen Messungen der *Mischungswärmen von Äthylalkohol und Wasser* (POGG. Ann. 150. 592), um seine Werte mit den kürzlich von BOSE (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 277; C. 1907. I. 234) zu vergleichen. Die damals gemachte Voraussetzung, daß innerhalb des untersuchten Temperaturgebiets das Verhältnis der spezifischen Wärme der Mischung zu der mittleren spezifischen Wärme der Bestandteile unabhängig von der Temperatur sei, wird als unexakt fallen gelassen. Die Berechnung erfolgt vielmehr mit Hilfe der Temperaturkoeffizienten der mittleren spezifischen Wärmen der Mischungen. Es werden so die 1873 gemessenen Werte auf die Temperaturen 0°, 17,3° und 30° umgerechnet und mit den entsprechenden BOSESchen Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist eine sehr gute; die mittleren Differenzen betragen nur etwa 2%, sind aber für die kleinen A.-Konzentrationen noch viel geringer. Daß die Differenzen der Werte von BOSE gegen die von DUPRÉ u. PAGE (POGG. Ann. Erg.-Bd. 1871. V. 229) meist nach der anderen Seite zu liegen, spricht gleichfalls für einen hohen Grad von Zuverlässigkeit der BOSESchen Resultate. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 626—37. 1/10. [Juli.] Jena.) BRILL.

R. Abegg, *Bemerkungen zu der Arbeit von Sand und Breest: „Zur chemischen Statik und Dynamik der Quecksilberäthyleverbindungen.“* (S. 888.) Die Bemerkung in jener Arbeit, daß ABEGG u. SHERILL der Ansicht wären, daß die Komplexbildung zwischen Quecksilberchlorid u. Chloriden nach dem Schema $\text{HgCl}_2 + 2\text{Cl} = \text{HgCl}_4$ verlaufe, ist irreführend, da SHERILL (Ztschr. f. physik. Ch. 43. 705; C. 1904. I. 571) wiederholt hervorhob, daß bei den Quecksilberhaloidsalzen die verschiedensten Arten von Komplextypen nebeneinander vorkommen. SHERILL hat vielmehr in der auf Anregung ABEGGS ausgeführten Arbeit nur festgestellt, daß in sehr verd. Mercurihaloidlsg. der Typus HgX_4 vorherrscht. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 431 bis 432. 24/9. [Juli.] Breslau.) BRILL.

E. Paternò und A. Mieli, *Über die Mischungen von Trimethylcarbinol und Wasser.* (Gaz. chim. ital. 37. II. 330—38. — C. 1907. II. 1396.) ROTH-Cöthen.

N. Prileshajew, *Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diisobutylenglykol.* Des Vf. Arbeit gehört in eine Reihe von Unterss., die von E. WAGNER über die Einw. von Essigsäureanhydrid auf α -Glykole gemacht wurden (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 29. 36; 30. 200. 211; C. 1897. I. 915; 1898. II. 543). Die bei dieser Rk. entstehenden Prodd. sind verschieden, je nach der Temperatur und der Dauer der Einw. Unter 150° erhält man Diacetate der α -Glykole und in geringer Menge Monoacetate. Bei Erhöhung der Temperatur spaltet sich 1 Mol. Eg., das sich in tertiärer Stellung befindet, vom Diacetat ab, u. man erhält wenigstens zwei ungesättigte Monoacetate, die sich zu ungesättigten Alkoholen verseifen lassen. Befindet sich in diesem Fall das OH an der doppelten Bindung, so entstehen Aldehyde und Ketone. — Der Vf. erhielt folgende Resultate:

40 g Diisobutylenglykol wurden mit Essigsäureanhydrid 9 Stdn. bei 170—180° erhitzt. Aus der höchst siedenden Fraktion wurde zunächst das *Diacetat* des *Diisobutylenglykols*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OOCCH}_3)\cdot\text{CH}_2(\text{OOCCH}_3)$, vom Kp_{17,5}. 123—125°, isoliert; es gibt bei der Verseifung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ das Ausgangsmaterial, den *Diisobutylenglykol*. — Aus einer niedriger siedenden Fraktion konnte der *Essigester des ungesättigten Alkohols*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}(\text{COCH}_3)$, vom Kp. 191—192°, erhalten werden; D_{20}^{20} . 0,8892. Entfärbt 1%,ig. Permanganatlsg. und addiert leicht Brom. In bezug auf die Formel liegen die folgenden 3 Möglichkeiten vor:

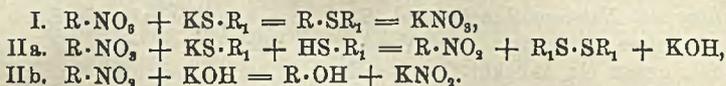
- I. $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2(\text{COOCH}_3)$. II. $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{=CH}_2)\cdot\text{CH}_2(\text{COOCH}_3)$.
III. $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{OCOCH}_3)$.

Die Verb. gibt beim Verseifen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ den Aldehyd, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CHO}$, welcher mit Ag_2O das Silbersalz der Octylsäure, $\text{AgC}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$, liefert. Ferner entsteht der entsprechende *ungesättigte Alkohol*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OH}$, vom Kp. 176—178°, D_{20}^0 0,8512; er konnte in nicht ganz reiner Form isoliert werden; in Ggw. von 1%ig. HCl oder Essigsäure oder beim 8-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° entsteht ein aldehydartiges Prod., das mit Ag_2O octylsaurer Silber liefert. Der ungesättigte A. entfärbt Permanganatlg. — Die niedrigst siedenden Fraktionen des anfänglich erhaltenen Reaktionsprod. zeigen alle typische Aldehydrk., enthalten also denselben Aldehyd, der in den ersten Fraktionen des ungesättigten A. nachgewiesen wurde. — Aus dem Diacetat des Glykols entstehen also durch Abspaltung von Essigsäure die Essigester ungesättigter Alkohole, von denen einer in den Aldehyd übergeht. — Den letzteren Isomerisationsvorgang hat der Vf. aufzuklären gesucht. Durch Mineralsäuren gehen die α -Glykole in Aldehyde oder Ketone über. Erhitzt man aber Diisobutylenglykol 4 Stdn. auf 180° ohne SS., so entsteht neben dem bereits erwähnten Aldehyd auch ein ungesättigter A. Die Aldehydbildung kann aber nur in Ggw. von SS. vor sich gehen. Nun gelang es nachzuweisen, daß durch die Einw. des Luftsauerstoffs auf den Glykol, besonders in Ggw. von W., geringe MM. von organischen SS. entstehen, welche also die Aldehydbildung veranlassen. In einer N-Atmosphäre entsteht folgerichtig durch Erhitzen des Glykols mit W. kein Aldehyd.

Zu weiteren Verss. nach dieser Richtung hin diene *Isobutylenglykol* vom Kp. 177—178°. Er wurde in Einschmelzröhren mit u. ohne W. in Ggw. von Luft oder N erhitzt; außerdem wurde der Einfluß der Größe des mit dem Gas angefüllten Raumes konstatiert. Die Resultate waren die gleichen wie beim Diisobutylenglykol: In Ggw. von Luft wurden Aldehyd und ungesättigter A. erhalten; der Inhalt der Röhre mit der N-Atmosphäre blieb fast unverändert. — Obgleich bei diesen Verss. die Aldehydbildung vorwiegt, so ist die B. ungesättigter Alkohole gleichfalls zu konstatieren, weil die entstehenden organischen SS. weniger energisch auf den Glykol wirken, als das unorganische tun. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 759—68. 10/10. Warschau. Org. Lab. d. Polyt.)
LUTZ.

N. Prileshajew, *Vergleichende Oxydation des Diisobutylens durch KMnO_4 und $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$* . Die theoretische Menge KMnO_4 wurde in 1%ig. Lsg. verwandt, ebenso $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$. In das Reaktionsgefäß gab der Vf. zu Beginn der Rk. Eis hinein und goß die Oxydationsmittel in dünnem Strahl hinzu unter sorgfältigem Schütteln. Die Bearbeitung des Oxydationsgemisches erwies, daß $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$ bedeutend schwächer wirkt als KMnO_4 . Im ersten Fall wurden 44% des KW-stoffes, im zweiten dagegen 73,3% oxydiert. Außerdem ist der Glykol, der bei der Oxydation mittels $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$ erhalten worden, weniger einheitlich, als bei Verwendung von KMnO_4 . — Wie bekannt, besteht das Diisobutylen aus zwei isomeren Verb., dem *Dimethyltertiärbutyläthylen*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, und dem *Methylisocamyläthylen*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, welche verschiedene Oxydationsprodd. liefern. Während nun BUTLEROW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 14. 201) auf Grund seiner Oxydationsverss. mit 5%ig., wss. KMnO_4 zum Schluß gelangte, daß das Diisobutylen zum größten Teil aus dem ersteren KW-stoff besteht, kam E. WAGNER (vergl. seine Dissertation: Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen) bei der Arbeit mit 1%ig. Permanganatlg. zum entgegengesetzten Schluß. Auf Grund der Oxydation mit $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$ gelangte der Vf. zur dritten Schlußfolgerung, daß das Diisobutylen aus gleichen Mengen beider KW-stoffe bestehe. Die Oxydationsrk. kann also nur mit Vorsicht zur Abschätzung der relativen MM. von KW-stoffen in einem Gemisch angewandt werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 769—71. 10/10. Warschau. Org. Lab. d. Polyt.)
LUTZ.

Peter Klason und Tor Carlson, *Über die alkalische Verseifung von Alkyl-nitrat*; ein Beitrag zur Konstitution der Salpetersäure (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2752; C. 1906. II. 1481). Die früher vermutete B. von *Alkylperoxyden* nachzuweisen, wäre für die Aufklärung der Konstitution der Salpetersäure sehr wichtig. Bei monatomen Alkoholen wird das der Mischung $\text{RNO}_3 + \text{KOH}$ zugesetzte Mercaptan alkylirt. Man könnte annehmen, daß das Nitrat durch das Mercaptan zu Nitrit reduziert würde unter B. von Disulfid, und daß das Nitrit vom Alkali verseift wird.

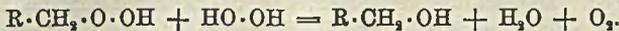


Unter gleichen Bedingungen geht die Verseifung mit Alkalimercaptid 100 bis 200 mal rascher vor sich als mit Alkali allein. Eine einfache Diskussion der Rkk. I. und IIa. ergibt, daß sich kein von der Zeit unabhängiges Umwandlungsverhältnis einstellen dürfte. Rk. IIb. ist eine momentane Folgereaktion. Verss. mit *Natriumphenylmercaptid* und *Äthyl-, n-Propyl-, iso-Butyl- und iso-Amylnitrat* in A. bei 70° zeigen ein konstantes Umwandlungsverhältnis, aber kein konstantes Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Rkk. I. und IIa. Hierbei war I. bi- und IIa. trimolekular angenommen. Die Menge des gebildeten Nitrits steigt im allgemeinen mit dem Wachsen des Alkylkomplexes, nur beim iso-Butylnitrat ist die Menge größer als beim iso-Amylnitrat. Die Rkk. I. und IIa. sind also gleichzeitig (Rk. mit „Nebenwirkung“), die Ausdrücke für die Geschwindigkeiten können nur durch einen von der Zeit unabhängigen Faktor getrennt werden. Beide Rkk. sind von der gleichen Ordnung, nämlich bimolekular. Die so berechneten Konstanten (Summe der beiden einzelnen Geschwindigkeitskonstanten) sind bei allen vier Nitraten sehr gut konstant. $\frac{K_{70^\circ}}{K_{60^\circ}}$ ist ca. 2,5.

Die *Oxydation der Mercaptane*, die mit der Nitritbildung immer gleichen Schritt hält, ist eine sekundäre Folgereaktion. Die Konstanten für die Nitratverseifung und die Nitritverseifung werden einzeln berechnet. Die Geschwindigkeit der Nitratverseifung nimmt mit wachsendem Alkylkomplex ab, wobei wieder das iso-Butylnitrat aus der Reihe herausfällt, die Geschwindigkeit der Nitritverseifung ist bei allen vier Körpern fast die gleiche. Bei *Methylnitrat* erhält man fast quantitativ Nitrat und Methylalkylsulfid und nur ca. 0,7% Nitrit. Die Nitratverseifung geht beim Methylnitrat ca. 40 mal schneller als beim Äthylnitrat. Die Menge des alkylirten Mercaptans ist nur von der Größe der Nitratverseifung abhängig, wie durch besondere Verss. festgestellt wird. Die gleichzeitige Nitrat- und Nitritbildung hat ihren Grund nicht in der Existenz von zwei tautomeren Formen des Alkyl-nitrats. Die Rk. verläuft also, wie die Vff. angenommen haben, nach dem Schema: $\text{R} \cdot \text{NO}_3 + \text{KOH} = \text{RO} \cdot \text{OH} + \text{KNO}_3$, ein starkes Indizium für die Auffassung der Nitrate und der Salpetersäure als Peroxyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4183—91. 26/10. [September.] Stockholm. Techn. Hochschule.) W. A. ROTHE-Greifswald.

Tor Carlson, *Über die alkalische Verseifung von Alkyl-nitrat* bei Anwesenheit von Wasserstoffsperoxyd. Die bei der alkal. Verseifung der Alkyl-nitrate (s. vorst. Ref.) stets auftretende Verharzung, die durch Mercaptanzusatz gänzlich verhindert wird, hat ihren Grund nicht in einer Oxydation des Lösungsmittels. Bei 70° und 0,5-n. Lsgg. in 95%ig. A. ohne Mercaptid gibt $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_3$ nur Spuren Nitrit, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_3$ ca. 7%, n. $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NO}_3$ ca. 17%, i- $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NO}_3$ ca. 35% u. i- $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{NO}_3$ ca. 20% Nitrit. Die Rk. ist gegen Temperatur und Konzentration sehr empfindlich. Bei polyatomigen Alkoholen wird weit mehr Nitrat gebildet u. der Alkylkomplex mehr

oder weniger vollständig zerstört. In dem bei der *Verseifung eines Alkylnitrates entstehenden Aldehyd* hat man ein sekundäres Prod. von in erster Hand gebildetem Peroxyd, das nach dem Schema: $R \cdot CH_2 \cdot O \cdot OH = R \cdot CHO + H_2O$ zerfallen ist. Dann mußte bei Ggw. von Wasserstoffsperoxyd kein Aldehyd gebildet, sondern der Alkohol unter Sauerstoffentwicklung regeneriert werden:

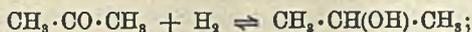


Das ist in der Tat der Fall, wie Verss. mit *Nitrocellulose* zeigen. Bei der *Verseifung mit Natriumalkoholat* und H_2O_2 wird unter lebhafter O_2 -Entw. die ganze Menge Cellulose regeneriert. Bei Verss. mit *Nitroglycerin* wird für jedes Molekül Nitrit fast genau ein Molekül O_2 entwickelt, wobei zu beachten ist, daß das H_2O_2 vom Alkali selbst zersetzt wird u. der Alkohol selbst etwas Sauerstoff verbraucht. Diese Tatsachen stehen mit NEFs Dissoziationstheorie nicht im Einklang. *Natriumacetessigester* gibt mit Äthylnitrat oder Nitroglycerin dieselbe Aldehydverharzung u. Nitritbildung wie bei direkter Behandlung mit Alkali. Es scheint also, daß nur das Benzylnitrat die von NEF angenommene Dissoziation in HNO_2 u. $C_6H_5 \cdot CH <$ zeigt. *Benzylnitrat* sollte mit Alkalimercaptid mehr Nitrit bilden als mit Alkali allein, statt dessen bildet sich gar kein Nitrit, sondern quantitativ *Benzylphenylsulfid* (weiße rhombische Tafeln, F. 40°). Der Verlauf der alkal. Verseifung von Alkylnitraten bei Ggw. von H_2O_2 ist ein zweiter Beweis für die intermediäre B. von Alkylperoxyden im Zusammenhang mit der Nitritbildung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4191—94. 26/10. [Sept.] Stockholm. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifaw.

Moritz Kohn, Beitrag zur Kenntnis des Diacetonamins. Während der Diacetonalkohol bei der Einw. von Magnesiummethyljodid (vergl. S. 1599) glatt 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol liefert, läßt sich bei der Einw. von Magnesiummethyljodid auf Diacetonamin in beträchtlichen Mengen das 2,4-Dimethyl-2-aminopentanol-(4) $C_7H_{11}ON$, $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, isolieren, das in naher Beziehung zum HEINTZschen Diacetonalkamin, sowie zum Oxy- β -isohehexylamin (Monatshefte f. Chemie 22. 756; C. 1902. II. 1096) steht; es ist eine nicht sehr schwer bewegliche, schwach ammoniakalisch riechende Fl., Kp_{10-20} 82°, die sich beim Stehen an der Luft allmählich gelbbraun färbt und rasch CO_2 anzieht. — Chloroplatinat, $(C_7H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, aus wss. Lsg. sandiges, krystallinisches, ziegelrotes Pulver, bei langsamer Abscheidung glasglänzende, körnige Krystalle, u. Mk. rhomboedrische Tafeln, l. in h. W. — Pikrat, $C_{13}H_{20}O_8N_4$, in k. A. zll., F. 153—155,5°, aus A. glänzende Krystalle, scheinbar Rhomboeder, die nach J. BRUCKMOSER dem triklinen System angehören, bei den kleineren Individuen 3 Flächenpaare aufweisen, bei den größeren 4 und nach einer Fläche sehr gut spaltbar sind; auf dieser fast senkrecht steht die erste negative Mittellinie; der Achsenwinkel ist ziemlich klein; die Achsen zeigen sehr starke Dispersion, die eine zeigt ein Bild ähnlich einer gekreuzten Dispersion, die andere das einer geeigneten Dispersion bei monoklinen Krystallen. — Oxalat, $(C_7H_{11}ON)_2C_2O_4H_2$, nadelförmige Krystalle, die aus h. A. umkrystallisiert werden; durch Zusatz von Ä. fast vollständig fällbar; im Vakuum getrocknet, weißes, lockeres Pulver, F. 212° unter Aufschäumen. — Das bei der Einw. von Jodmethyl auf das 2,4-Dimethyl-2-aminopentanol-(4) erhaltene ölige Jodmethylat wurde mit AgCl entjodet u. aus der Chlormethylatlsg. durch Goldchloridlsg. das Goldsalz, $C_{10}H_{14}ONClAuCl_4$, gefällt, aus h. W. blättrige, goldgelbe Kryställchen, F. 142—143°. — *Phenylthioharnstoff des 2,4-Dimethyl-2-aminopentanol-(4)*, $C_{14}H_{22}N_2OS$, aus Bzl. weiße, blättrige Kryställchen, F. 115—117°, in A., besonders in der Wärme, ll., in Lg. swl. (Monatshefte f. Chemie 28. 1049—53. 25/9. [4/7.*] Wien. II. chem. Univ.-Lab.)

BUSCH.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Drucken und Temperaturen. Reduktionskatalyse. XIII.* In früheren Arbeiten (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 75; C. 1906. II. 86) wurde vom Vf. gezeigt, daß in Ggw. von Fe als Katalysator bei hohem Wasserstoffdruck und bei 400° Aceton sich mit H₂ vereinigt und in Isopropylalkohol übergeht. Im geschlossenen Raum ist diese Rk. umkehrbar:



Isopropylalkohol zerfällt nämlich unter dem Einfluß von Fe als Katalysator, sowohl bei gewöhnlichem als auch bei hohem Druck in Aceton und Wasserstoff. Um die Reduktion der Aldehyde und Ketone durch Wasserstoff in Ggw. von Eisen und Nickel als Katalysatoren näher zu studieren, wurde eine Reihe von Verss. mit Aceton, Isobutylaldehyd, Isoamylaldehyd und anderen Verbb. ausgeführt. Die Verss. führte der Vf. in einem App. aus, der aus einer Röhre aus Eisen oder Phosphorbronze besteht; der Deckel ist aus einem ganzen Metallstück gefertigt u. hat Vorrichtungen zum Einpumpen von Gasen und Messen des Drucks.

1. Eisen als Katalysator. Zunächst wurde *Aceton* in der eisernen Röhre ohne H₂ auf 400° erhitzt. Eine bedeutende Veränderung war anfangs nicht zu bemerken; erst bei 420° geht etwa $\frac{1}{2}$ des Acetons in einen in W. unl. Körper über vom D. < 1. Weiter wurde an anderen Verss. die *Reduktionskatalyse* unter dem Einfluß von Fe studiert. Je 40 g Aceton wurden in den Apparat gebracht und H₂ bis auf etwa 103 Atmosphären hineingepumpt. Das ganze wurde 20 Stdn. auf 400° erhitzt bis zur Erzielung des Gleichgewichts. Hierbei gingen etwa 25% des Acetons in Isopropylalkohol über. Bei diesem Grenzwerte bleibt die Rk. stehen, da unter den gegebenen Bedingungen auch der umgekehrte katalytische Prozeß der Zers. von Isopropylalkohol in Aceton u. Wasserstoff bis zum selben Gleichgewicht vor sich gehen kann. In beiden Fällen entsteht nebenher die oben erwähnte, in W. unl. Substanz in gleicher Menge.

Die Reduktion von *Isobutylaldehyd* wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, wie diejenige des Acetons. Bei 360—400° u. 100 Atmosphären Wasserstoffdruck geht es unter dem Einfluß von Fe als Katalysator zu $\frac{3}{4}$ in *Isobutylalkohol* über. Ein Teil des Aldehyds bildet hierbei Kondensationsprodd. des Isobutylens. Die Rk. geht in der Röhre aus Kupferbronze nicht von statten; dadurch kann der spezifische Einfluß des Eisens nachgewiesen werden. Ferner studierte der Vf. die Zers. des Isobutylaldehyds und Isobutylalkohols beim Erhitzen in der Eisenröhre ohne Wasserstoff. Der erstere bleibt hierbei bei 350° fast unverändert und liefert erst bei 400° eine bedeutende Masse von Kondensationsprodd. des Isobutylens. Der letztere gibt bei 400° zum größten Teil Isobutylaldehyd. — *Isoamylaldehyd* läßt sich unter den oben erwähnten Bedingungen zu Gärungsamylalkohol reduzieren; nebenher entsteht Amylen infolge der Zers. des Aldehyds, denn Gärungsamylalkohol liefert beim Erhitzen in Ggw. von Fe diesen Körper nicht. — Tabellen und Diagramme veranschaulichen im Original die Verss. des Vfs.

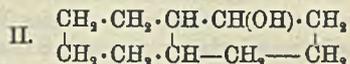
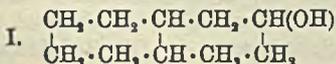
2. Reduziertes Nickel als Katalysator. Die Hydrogenisierung verschiedener Verbb. unter Druck in des Vfs. App. in Ggw. von Ni vollzieht sich vollständiger und glatter als nach SABATIER und SENDERENS. — Die Reduktion des *Acetons* durch überschüssigen H₂ vollzieht sich nur bis zu einer bestimmten Temperatur (210—230°). Erhitzt man höher, so zerfällt der Alkohol umgekehrt in Aceton und H₂; ein weiterer Teil desselben zerfällt in W. und Grenzkohlenwasserstoffe, bis unter dem Einfluß des steigenden Druckes diese Rk. zum Stillstand gelangt. Die Verss. mit *Isopropylalkohol* zeigten, daß bei Ggw. von reduziertem Nickel eine solche Temperatur erreicht werden kann (300°), bei der die Zers. hauptsächlich in W. u. KW-stoffe vor sich geht. Diese Temperatur ist für Eisen als Katalysator viel höher (570°). *Sekundärer Butylalkohol*, der im Druckapparat mittels H₂ in Ggw. von

reduziertem Nickel aus *Methyläthylketon* dargestellt worden war, zersetzt sich beim Erhitzen unter gleichen Verhältnissen, wie oben, in ähnlicher Weise wie Isopropylalkohol. Die entsprechenden Temperaturen sind 250—300°. — Für *Isoamylaldehyd* würde bei der Reduktion durch H_2 und Ni als Katalysator das Gleichgewicht der Umwandlung in Isoamylalkohol bei 250° erreicht. — *Methylalkohol* in des Vfs. App. mit Wasserstoff u. Ni erhitzt, zeigt bei 386—450° nicht ganz glatte Reduktion zu CH_4 und H_2O . Ein Teil des CH_3OH bleibt unzersetzt; ferner wird weniger H_2 verbraucht, als die Theorie erfordert. — *Benzol*, im App. mit H_2 erhitzt, zerfällt in Ggw. von Fe bei 600° in H_2 und Diphenyl; in Ggw. von reduziertem Ni entsteht bei 255° reines *Hexahydrobenzol*. Dieses zerfällt wiederum bei Temperaturen über 300° (Ni als Katalysator) in Bzl., hauptsächlich jedoch in C u. CH_4 . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 681—92. 10/10. [10/2.] St. Petersburg. Lab. d. Michail-Artill.-Akademie.)

LUTZ.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Drucken und Temperaturen. Reduktionskatalyse in Gegenwart von Metalloxyden. XIV.* In der nachfolgenden Arbeit hat der Vf. die Hydrogenisierung verschiedener organischer Verb. durch H_2 unter Druck in Ggw. von Nickeloxydul, (bei 270° und gewöhnlichem Druck reduziertem) Ni und Nickeloxyd untersucht (vergl. vorsteh. Arbeit). Je 25 g der organischen Substanz wurden in des Vfs. früher beschriebenen App. gebracht und 2 g des Katalysators hinzugegeben, alsdann H_2 bis 100—120 Atmosphären hineingepumpt und erhitzt. Durch zahlreiche Verss. am *Benzol* wurde festgestellt, daß Nickeloxyd am besten wirkt, weniger gut Nickeloxydul u. Ni. Durch $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 250° wurde in theoretischer Ausbeute *Hexahydrobenzol* erhalten. Die Geschwindigkeit der Hydrogenisierung ist bedeutend größer als nach dem Verf. von SABATIER und SENDERENS. Bei 290° beginnt die Zers. des Hexahydrobenzols in Methan, Bzl. u. Kohle; bei 200° hingegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit um das Dreifache geringer als bei 250°. Bereits gebrauchtes u. gereinigtes Nickeloxyd verliert stark an Wirksamkeit. Ebenso verringert sich die Hydrogenisierungsgeschwindigkeit bei der Verringerung der Katalysatormenge bedeutend. Erreicht diese ein bestimmtes Minimum, so geht die Rk. nicht ganz zu Ende. — Indem der Vf. seine am Bzl. gewonnenen Erfahrungen benutzte, gelangte er für die folgenden KW-stoffe zu sehr günstigen Resultaten:

Diphenyl liefert in theoretischer Ausbeute reines *Dicyclohexyl*, $C_6H_{11} \cdot C_6H_{11}$, vom Kp. 240—241°. — Bei der Hydrogenisierung von *Naphthalin* entsteht zunächst ein KW-stoff vom Kp. 208—212°, und erst bei weiterer, gleicher Behandlung desselben erhält man reines *Dekahydronaphthalin*, $C_{10}H_{18}$, vom Kp. 189—191°. — *Dicyclohexyläthan*, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$, entsteht in gleicher Weise aus Dibenzyl. Kp. 275—275,5°; angenehm riechende Fl., die bei 0° nicht fest wird und $KMnO_4$ -Lsg. nicht entfärbt. Ausbeute gut. — β -*Naphthol* liefert β -*Dekahydronaphthol* (I.) vom F. 99—100° u. Kp. 242—244°; mit Na u. PCl_5 reagiert die Verb. in regulärer



Weise. α -*Naphthol* gibt α -*Dekahydronaphthol* (II.) vom F. 57—59° u. Kp. 245—250°. Eine nebenher erhaltene Verb. vom Kp. 200—220° ist noch nicht näher untersucht worden. Da der größte Teil des Naphthols in den KW-stoff übergeht, so ist die Reaktionstemperatur möglichst niedrig zu halten. — Aus *Benzophenon* erhält man Diphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Man beobachtet also die gleiche Erscheinung wie früher (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 75; C. 1906. II. 86): bei hohen Drucken wird die in der Seitenkette befindliche Keto-, Aldehyd- oder OH-Gruppe

in einen Kohlenwasserstoffrest übergeführt. — Ferner konnte der Vf. aus Anthracen Hydroanthracen, $C_{14}H_{10}$, erhalten und Anilin, Phenylhydrazin, Pyridin und Chinolin hydrogenisieren. — Um die *Rolle des Nickeloxys* bei diesen Rkk. wenigstens zum Teil aufzuklären, wurde es nach dem Gebrauch analysiert. Wider Erwarten erwies es sich, daß von einer Reduktion zu Metall nicht oder nur in geringem Maße die Rede sein kann. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 693—702. 10/10. [15/2.] St. Petersburg. Lab. d. Michail-Artill.-Akademie.) LUTZ.

S. F. Acree und Sidney Nirdlinger, *Über die Hydrolyse von Amidn durch Säuren. 5. Mitteilung über Katalyse*. In der vorhergehenden Mitteilung von ACREE und JOHNSON (S. 1889) war die Theorie entwickelt worden, daß die katalytische Wirkung von Säuren und Basen auf die Verseifung und ähnliche Vorgänge auf der intermediären B. eines Zwischenprod. beruht. Diese Annahme wird nunmehr für die *Hydrolyse von Acetamid durch HCl* durchgeführt. Die Verss. wurden bei 65° ausgeführt und der Reaktionsverlauf nach der analytischen Methode von OSTWALD (Journ. f. prakt. Ch. 135. 1) verfolgt. Die Geschwindigkeit ist proportional der Konzentration des Acetamids und der H-Ionen. Daraus geht hervor, daß zwischen diesen eine Salzbildung stattfindet, gemäß der Gleichung:



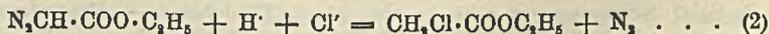
und daß dieses Kation mit einer seiner Konzentration proportionalen Geschwindigkeit verseift wird. Daß tatsächlich die schwache Base Acetamid zur Salzbildung befähigt ist, wird durch die Leitfähigkeitsabnahme bewiesen, die beim Zusatz von Acetamid zu einer HCl-Lsg. eintritt.

Auch der katalytische Einfluß von Neutralsalzen wurde untersucht. Lithiumchlorid wirkt als schwacher negativer, Aluminiumchlorid als schwacher positiver, Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Chromchlorid als sehr starke positive Katalysatoren. Auf die Bildung des ähnlich wirkenden Ammoniumchlorids läßt sich daher das schwache Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten zurückführen, daß während der Verseifung durch Salzsäure beobachtet wird. (Amer. Chem. Journ. 38. 489 bis 507. Oktober. [1/5.] JOHN HOPKINS University.) SACKUR.

G. Bredig und P. F. Ripley, *Kinetik der Einführung von Säuren in das Diazoessigstermolekül mit Hilfe von Neutralsalzen*. FRAENKEL hat (cf. S. 1688) gezeigt, daß die Zers. des *Diazoessigesters* nach der Gleichung:



als monomolekulare Rk., katalysiert durch H⁺-Ion, vor sich geht, daß aber bei Ggw. von Neutralsalzen Störungen eintreten. Zusatz von KCl oder NaCl oder K_2SO_4 zu der schwach sauren Lsg. des Esters verursacht, daß die sonst stürmische N-Entw. nach wenigen Minuten aufhört, obwohl noch unzersetzter Diazoessigester vorhanden ist. Vf. zeigen, daß diese falschen Gleichgewichte auftreten, weil die H⁺-Ionen bei Ggw. von Neutralsalzen größtenteils durch eine Nebenrk. abgefangen werden. Es erfolgt z. B. in Lsgg., die neben HCl auch Chloride enthalten, neben der obigen Rk. noch nach der Gleichung:



statt der B. von Glykolsäureester B. von halogenierten Essigestern (cf. CURTIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 955). Ebenso erfolgt, wenn SO_4^{2-} -Ionen oder NO_3^- -Ionen vorhanden sind, B. der entsprechenden Essigester. Bei dieser Rk. (2) werden die H⁺-Ionen abgefangen und können daher Rk. (1) nicht mehr katalysieren.

Wird die nach Gleichung (1) zersetzte Menge Diazoessigester mit α , die nach

Gleichung (2) zersetzte Menge, d. h. also die gebildete Menge Chloressigester mit y bezeichnet, so läßt sich ableiten, daß $100 y/x$, die prozentuell durch die Nebenrk. statt durch Rk. (1) zersetzte Menge, unabhängig von der ursprünglichen Estermenge und unabhängig von dem ursprünglichen Konzentrationsverhältnis zwischen Ester, Salz und S. sein muß. Wohl aber wird die Rk. (2) um so mehr vorwiegen, $100 y/x$ um so größer werden, je größer die Menge der vorhandenen Cl'-Anionen ist. Zahlreiche Verss. bestätigen diese Regeln und damit die obige Auffassung.

Man kann also, ausgehend vom Diazoessigester, die Rk. so leiten, daß sie statt nach (1) im Sinne der Gleichung (2) vor sich geht, indem man die Anionenkonzentration der betreffenden S. durch Konzentrieren oder durch Zugabe ihres Neutralsalzes erhöht. Analoge Rkk. wie (2) gehen vor sich, wenn man statt Cl'-Anionen SO_4'' oder NO_3' verwendet. Wird statt KCl entweder KBr oder KJ unter gleichen Umständen verwendet, so wächst y/x in der Reihenfolge Cl', Br', J'.

Was die Geschwindigkeit der Rk. (2) anbelangt, so ist jedenfalls:

$$dy/dt = K_2 \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot f(c_3)$$

(worin c_1 die Diazoessigesterkonzentration, c_2 die H'-Konzentration, c_3 die Cl'-Ionenkonzentration ist), doch konnte die Funktion $f(c_3)$, die Art der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Cl'-Konzentration, noch nicht festgestellt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4015—26. 26/10. [April.] Heidelberg.)

BRILL.

B. Lino Vanzetti, *Elektrolytische Zersetzung der dicarboxylierten organischen Säuren. Adipinsäure.* (Gaz. chim. ital. 37. II. 338—42. — C. 1906. II. 321.)

ROTH-Cöthen.

B. Lino Vanzetti, *Elektrolytische Zersetzung der dicarboxylierten organischen Säuren. Korksäure.* (Gaz. chim. ital. 37. II. 386—400. — C. 1907. II. 1061.)

ROTH-Cöthen.

Moritz Kohn und August Schmidt, *Über die Aminotrimethylelessigsäure.* Aus der Oxy-pivalinsäure, $\text{HOCH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, läßt sich nicht nur mittels PBr_3 (BLAISE, MARCELLY, Bull. Soc. Chim. de Paris [3] 31. 155; C. 1904. I. 868), sondern auch mittels HBr Bromtrimethylelessigsäure, $\text{BrCH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, desgleichen mittels HJ Jodtrimethylelessigsäure, $\text{JCH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, in guter Ausbeute gewinnen. Durch NH_3 geht die gebromte S. in Aminotrimethylelessigsäure, $\text{NH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, über, mit welcher nun sieben der theoretisch möglichen zwölf Aminovaleriansäuren bekannt sind. — *Bromtrimethylelessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$; man erhitzt 15 g Oxy-pivalinsäure mit der 5—6fachen Menge rauchender, bei 0° gesättigter HBr 8—10 Stunden auf 80° und weitere 10 Stunden auf 100°; schuppenförmige Kryställchen (aus Lg.), F. 47°. — *Jodtrimethylelessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{J}$; man kocht Oxy-pivalinsäure mit der 10fachen Gewichtsmenge HJ (D. 1,7) und etwas amorphem P 8 Stunden unter Rückfluß u. destilliert $\frac{2}{3}$ des Gemisches ab; Säulchen (aus PAc.), F. 54°. — *Aminotrimethylelessigsäure* (α -Dimethyl- β -aminopropionsäure), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$; man läßt Bromtrimethylelessigsäure in überschüssigem, bei 0° gesättigtem alkoh. NH_3 einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur im Rohr stehen u. erhitzt dann 10 Stunden auf 100°. Pulveriger Nd. (aus W. + A.-Ä.), färbt sich um 200° braun und zers. sich von 220° an unter Aufschäumen; ll. in W., wl. in sd. A., fast unl. in Ä. — Cu-Salz; Schuppen von mkr., sechseckigen Täfelchen. — *Benzoylamino-trimethylelessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; dünne Säulchen (aus h. W.), F. 149—151°. — *Phenylcyanat der Aminotrimethylelessigsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$; nadelförmige Kryställchen (aus h. W.), F. 173—175°. — Aus Aminotrimethylelessigsäure, Methyljodid, Methylalkohol und wässriger KOH erhielten die Vff. eine Verb., deren Chloraurat, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}_4\text{Au} = (\text{CH}_3)_2\text{NC}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{HCl} + \text{AuCl}_3$, Nadelchen (aus h. W.) bildet vom F. 195—201° unter Zers., deren Chlorhydrat weiß und krystallinisch ist, und

deren Platinchloridverb. große, übereinandergeschichtete Tafeln vom F. 223—225° unter Aufschäumen bildet. (Monatshefte f. Chemie 28. 1055—62. August. 25/9. [11/7.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.)
BLOCH.

H. von Mosenthal, *Beobachtungen von Baumwolle und nitrierter Baumwolle.* (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1970—77. 15/11. [2/7. 8/4.*]. — C. 1907. II. 687.) BLOCH.

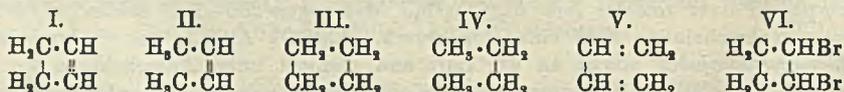
A. von Bartal, *Über die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumhaloide.* (II. Mitteilung; vgl. S. 1237.) Einw. von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumjodid. Die bei Einw. von COCl_2 auf Aluminiumjodid entstehenden Prodd. lassen sich schwierig trennen und identifizieren. Kohlenoxyjodide ließen sich nicht erhalten. Festes Aluminiumjodid und flüssiges COCl_2 reagieren selbst in der Kälte äußerst stürmisch, so daß immer Verluste eintreten. Leitet man in eine CS_2 -Lsg. des AlJ_3 Phosgen ein, so entsteht ein Gemenge von AlCl_3 u. Aluminiumchlorojodid, die aber nicht zu trennen waren. Läßt man Phosgen bei höherer Temperatur (195—200°) auf festes Jodid einwirken, so entsteht eine neue, rein zu erhaltende Verb., die, tiefrot und dickflüssig, zu einer braunen, an der Luft rauchenden M. erstarrt. Diese wurde mit CS_2 ausgelaugt und bildet dann ein hellkaffeebraunes, amorphes Pulver von der Zus. $\text{Al}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{J}$, das gegen 280—300° sublimiert, unter Zers. Wahrscheinlich liegt eine Doppelverb., $\text{Al}_2(\text{CO})_2 \cdot \text{AlCl}_2\text{J}$, vor. *Aluminiumkohlenoxychlorojodid* raucht an der Luft und zerfließt unter Ausscheidung von J, löst sich stürmisch in W. unter Zers. — Kohlenoxychloride wirken auf wasserfreies Aluminiumfluorid selbst bei Glühhitze nicht ein und auch nicht unter anderen Bedingungen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 49—52. 28/10. [30/7.] Berlin. Anorg. Lab. d. Techn. Hochschule.)
MEUSSER.

H. D. Dakin, *Die Einwirkung von Arginase auf Kreatin und andere Guanidin-derivate.* Veranlaßt durch die Verss. von GOTTLIEB und STANGASSINGER (S. 421) untersuchte Vf. die Einw. von Arginase auf Kreatin und *Kreatinin*. Vf. benutzte Leber, Niere und Duodenalschleimhäute vom Hunde u. Kalb. Die Extrakte wurden bei 37° verschieden lange mit Kreatin, bezw. Kreatinin digeriert. Alle Verss. ergaben, daß Arginase ohne Einfluß auf Kreatinin und Kreatin ist, und daß dieselbe völlig verschieden ist von der GOTTLIEB und STANGASSINGERSchen Kreatinase und Kreatininase. Vf. hält die Arginase für ein spezifisches Enzym, welches enge Beziehungen mit dem zu spaltenden Körper hat, wie dies ähnlich bei den Zuckern beobachtet wurde. Die Arginase kann nur d-Arginin oder d-Arginigruppen enthaltende Körper spalten. (Journ. of Biol. Chem. 3. 435—41. Okt. [1/9.] New-York. Lab. von Dr. C. A. HERTER.)
BRAHM.

P. Walden, *Berichtigung zur Notiz über die Darstellung aliphatischer Sulfo-cyanide, Cyanide und Nitrokörper.* (Vgl. S. 975.) F. KAUFLEB machte den Vf. aufmerksam, daß bereits KAUFLEB u. POMERANZ in einer Abhandlung: „Zur Kenntnis der aliphatischen Carbylamine und Nitrokörper“ (Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien. Math.-naturw. Kl. 110. II. 1901) die Umsetzung des Dimethylsulfats mit wss. KCN, KNO₃ und KSCN beschrieben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4301. 26/10. [14/10.])
BLOCH.

Richard Willstätter und James Bruce, *Zur Kenntnis der Cyclobutanreihe.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung: WILLSTÄTTER, v. SCHMÄDEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1992; C. 1905. II. 127.) 1. Cyclobuten u. Cyclobutan. Das von WILLSTÄTTER und v. SCHMÄDEL durch Dest. von quaternären Ammoniumhydroxyd des Aminocyclobutans hergestellte Cyclobuten enthält bis zu 10% des isomeren Butadiens

($\Delta^{1,4}$) als Beimischung. Zur Reinigung verwandelt man das Rohprod. in das Bromid und kann dieses quantitativ vom 1,4-Butadiendibromid befreien, indem man das Gemisch mit aliphatischen Basen in indifferenten Lsgg. behandelt; nur die Gruppen $-\text{CH}_2\text{Br}$ des 1,4-Dibromids treten damit in Rk., Cyclobutenbromid mit den sekundären Gruppen $>\text{CHBr}$ bleibt im homogenen Zustand intakt. Aus ihm läßt sich mit Zinkstaub u. Weingeist das reine *Cyclobuten* I. isolieren, es hat fast denselben Kp. wie die isomeren (cis-trans)-Pseudobutylene II., ist aber von höherem spez. Gewicht. Reduziert man Cyclobuten nach SABATIER u. SENDERENS bei niedriger Temperatur (100°), so entsteht höher sd. *Cyclobutan* III. Reduziert man Cyclobuten bei höherer Temperatur nach SABATIER u. SENDERENS (180—200°), so wird Cyclobutan glatt zu *Butan* (IV.) weiter reduziert. Dieser leichte Zerfall ist hinsichtlich der Beständigkeit bei keiner anderen Ringssubstanz beobachtet worden. Hinsichtlich der Beständigkeit des Ringes, der geringen Tendenz zur Schließung und andererseits des leichten Zerfalls, gilt das nämliche für Cyclobuten: Die Dest. des Aminocyclobutanphosphats nach HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 300; C. 1901. I. 614 etc.) liefert nicht Cyclobuten, sondern unter Ringsprengung *Butadien* (V.). Die *Beständigkeitsverhältnisse der alicyclischen Verbb.* fügen sich also in hohem Grade der Spannungstheorie von BAEYER.



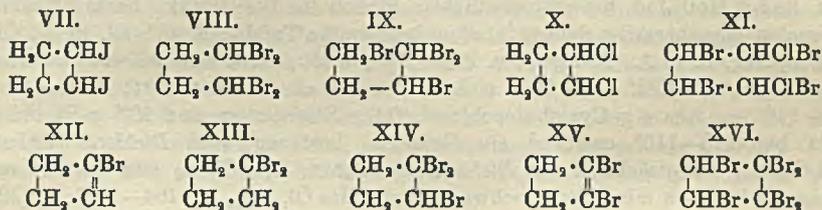
Die wichtigsten physikalischen *Konstanten* der nunmehr in erhöhter Vollständigkeit bekannten *Polymethylene* zeigen nachstehende Tabellen:

	Siedepunkt	Schmelzpunkt	d_4^{20}	Mol.-Vol. bei 0°	Differenz
Cyclopropan	ca. — 35°	— 126°	—	—	—
Cyclobutan	11—12°	bei — 80° fl.	0,7038	79,06	} 12,03
Cyclopentan	49°	bei — 80° fl.	0,7635	91,09	
Cyclohexan	81°	6,4°	0,7934	105,19	} 14,10
Cycloheptan	117—117,5°	—	0,8252	118,00	} 12,81
Cyclooctan	145,3—148°	11,5°	0,850	130,92	} 12,92
Cyclononan	170—172°	—	0,785	159,46	} 28,54

	t	d_4^t	n_D^t	Molekularrefraktion	
				gefunden	berechnet
Cyclobutan	0°	0,703 8	1,375 20	18,22	18,41
Cyclopentan	16,05°	0,748 6	1,408 55	23,095	23,015
Cyclohexan	19,5°	0,778 8	1,426 6	27,67	27,62
Cycloheptan	—	—	—	—	32,22
Cyclooctan	20°	0,835	1,457 77	36,58	36,82
Cyclononan	16°	0,773 3	1,432 8	42,36	41,61

Die Differenz der Molekularvolumina (bei 0°) ist im Durchschnitt 13 zwischen zwei aufeinander folgenden Gliedern der Reihe, in der Methanreihe 15,8. Nur Cyclononan tritt in bezug auf Dichte u. Molekularvolumen aus der Reihe heraus. Die Brechungskonstanten zeigen, daß die Molekularrefraktionen von Cyclobutan u. Cyclooctan mit den theoretisch berechneten, hinlänglich übereinstimmen und bestätigen den Satz von BRÜHL, daß die *Ringschließung* keinen Einfluß auf die *Molekularrefraktion* ausübt. Ein erhebliches Inkrement (0,75) ist nur für Cyclononan anzunehmen.

2. Aufspaltung des Cyclobutanringes. Der in 1. angeführte Zerfall des Ringes bei Reduktion in Ggw. von Ni bei 180°, sowie bei der Dest. des Aminphosphats, sowie die B. von Äthylen beim Erhitzen von cyclobutancarbonsaurem Ca (PERKIN, COLMAN, Journ. Chem. Soc. London 51. 228; C. 87. 482), der Zerfall beim Erhitzen des Dibromids mit Chinolin und des Bromcyclobutens mit KOH (W., v. SCHMÄDEL) zeigt die Umbeständigkeit des Ringes bei höheren Temperaturen. Cyclobutylhalogenide werden aber auch bei gewöhnlicher Temperatur aufgespalten. *1,2-Dibromcyclobutan* (VI.) wird von Br in Ggw. von Eisenpulver quantitativ, *Cyclobutenjodid* (VII.) auch ohne Eisenpulver in Tetrabrombutan verwandelt. Eisendraht bringt Br nur bei Unterstützung durch Sonnenstrahlen zu einer trügen Einw. Für die Konstitution des *Tetrabrombutans* sind die beiden Annahmen VIII. und IX. möglich. Die bisherigen Beobachtungen sprechen mehr für VIII., wonach im Reaktionsprod. das Bromid des Succindialdehyds vorliegt. — Auch das Verhalten des *Cyclobutenchlorids* (X.) stimmt besser zu dieser Annahme (VIII.). Bei seiner Umsetzung mit Br entsteht (neben Dichlorbrombutan und Dichlortribrombutan) ein *Dichlortetrabrombutan* (XI.).



3. Bromsubstitutionsprodd. des Cyclobutans. Aus Cyclobutenbromid (VI.) entsteht beim Erhitzen mit pulverförmigem KOH *Δ¹-Bromcyclobuten* (XII.); aus diesem mit HBr (diese Behandlung verträgt der Ring) *1,1-Dibromcyclobutan* (XIII.) und mit Br *1,1,2-Tribromcyclobutan* (XIV.), letzteres gibt mit Kali die *Δ¹-Verb.* (XV.). Dieses polymerisiert sich leicht und vereinigt sich mit Br glatt zu einem Tetrabromcyclobutan. Letzteres reagiert mit Br und Fe-Pulver anders als die Dihalogencyclobutane, es wird etwa die theoretische Menge HBr entbunden, u. es entsteht anscheinend nur unter Substitution ein Pentabromderivat u. eine gegen HBr indifferente *Hexabromverb.*, für welche letztere die Vff. Formel XVI. für wahrscheinlicher halten als die Formeln von SSABANEJEV (LIEBIGS Ann. 178. 109; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1889. [1] 1) und von NOYES u. TUCKER (Amer. Chem. Journ. 19. 123; C. 97. I. 582) für die sonst gleiche Verbindung.

Experimenteller Teil. Vergl. auch den theoretischen Teil; über den analytischen Teil vergl. das Original. — *Cyclobuten*, C_4H_6 (I.); aus Cyclobutyltrimethylammoniumjodid, Einw. von Ag_2O u. darauffolgende Dest.; wurde zur Reinigung ins Bromid übergeführt u. dieses zur Befreiung von Butadiendibromid mit benzolischer Dimethylamin- oder Methylaminlsg. behandelt. — *Cyclobutenbromid* (VI.), Kp_{18} , 62°; gibt in A. mit Zinkstaub und A. bei 80—100° *Cyclobuten*, hat schwachen Geruch; Kp_{739} , 1,5—2,2° (App. zur Best. des Kp. siehe Original); D^4_4 , 0,733 (2); ll. in Aceton; reduziert Permanganat augenblicklich, addiert Br und Cl momentan, Jod langsam zu einem schön krystallisierenden Jodid, das besonders zu seiner Charakterisierung geeignet ist. — *Phosphat des Cyclobutylamins* (primäres), $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}\cdot\text{H}_2\text{PO}_4 = \text{C}_4\text{H}_7\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$; H_2PO_4 wird bei Anwendung von Phenolphthalein von 2 Mol. Cyclobutylamin neutralisiert; scheidet sich aus konz., stark saurer Lsg. aus; kurze Prismen (aus wenig W. + A.), F. 177—179°; das Salz oder auch die sirupöse Mischung aus Base u. überschüss. H_2PO_4 gibt beim Erhitzen auf dem Sandbade — ein großer Teil des Salzes dissoziiert dabei — *Butadien* (V.). Dieses gibt beim

Sättigen mit Br eine Mischung ungefähr gleicher Teile der beiden stereoisomeren *Butadien-tetrabromide*, $C_4H_6Br_4$, von denen das hochschmelzende aus A. in Prismen vom F. 118° , das zweite in PAe. ll. in Tafeln (aus PAe.) vom F. $40-41^\circ$ krystallisiert. Wird Butadien in k. Chlf.-Lsg. vorsichtig nur bis zum Stehenbleiben der Farbe mit Br versetzt, so entsteht *Butadiendibromid*, sechseckige Tafeln, F. $52-53^\circ$.

Cyclobutan, C_4H_8 (III.); sehr schwach riechendes Gas; Kp. $11-12^\circ$ (korr.), bleibt bei -80° fl., brennt mit leuchtender Flamme; D^{25}_4 , 0,718 (5); wird nicht absorbiert von W., dagegen sehr leicht von A. und Aceton; ist beständig gegen k. konz. HJ und gegen Br in Chlf.; geht bei zweimaligem Überleiten über Ni im H-Strom bei 200° quantitativ in *Butan* (IV.) über. Kp₇₂₂. — 4 bis $-1,5^\circ$ (Th. i. D.); Kp. — 3 bis -1° (Th. in Fl.); entsteht auch aus Pseudobutylen nach dieser Reduktionsmethode. — *Cyclobutenchlorid*, C_4H_7Cl (X.): aus Cyclobuten in k. CS_2 -Lsg. und Cl; farblose, flüchtige Fl. von ähnlichem Geruch wie Äthylenchlorid, Kp. $133,5-134,5^\circ$ (korr.); ist nicht brennbar, gibt aber im Gasbrenner eine leuchtende, grünlich gesäumte, etwas rußende Flamme; mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. D^{20}_4 , 1,235; D^{25}_4 , 1,213. — *Cyclobutenjodid*, C_4H_7J (VII.); aus Cyclobuten, gelöst in Chlf. und 1 Mol. Jod bei einmonatlichem Stehen im Eisschrank; harte, flüchtige, angenehm campherartig riechende, rhombenförmige Tafeln; F. 48° ; all. in Ä., Chlf., Aceton, Bzl., ll. in A., Holzgeist u. PAe.; D^{20}_4 , 2,659; färbt sich bei starkem Tageslicht braun, die Chlf.-Lsg. färbt sich in weniger als 1 Min. violett; dissoziiert bei etwa 140° . — Aus 4 g Cyclobutenchlorid, 0,1 g Eisenpulver und 10,5 g Br bei 60° , dann bei $100-110^\circ$ entstand ein Gemisch, bestehend aus *Dichlordibrombutan*, $C_4H_6Cl_2Br_2$, hauptsächlich aus *Dichlortribrombutan*, $C_4H_5Cl_2Br_3$ (ein mit den organischen Solvenzien mischbares, schwach riechendes Öl, Kp₁₆₋₁₈. $154-158^\circ$; D^{20}_4 , 2,47) und einem *Tetrabromdichlorbutan*, $C_4H_4Cl_2Br_4$ (XI.), Kp₂₁. $176-185^\circ$, D^{20}_4 , 2,69. — 5 g *Cyclobutenbromid* (VI.) geben mit 0,1 g Eisenpulver und einem Überschuß von Br, auf einmal zugesetzt (neben etwas Hexabromcyclobutan), *Tetrabrombutan*, $C_4H_4Br_4$ (VIII.), farbloses, angenehm campherartig riechendes Öl, Kp₁₀. $138-145^\circ$; mischbar mit Ä., Chlf. und Bzl., nicht mit den Alkoholen, aber in ihnen leicht l.; D^{20}_4 , 2,562; D^{20}_d , 2,529; $n_D^{20} = 1,60771$; gibt mit Br u. Eisenpulver unter Verlust von HBr ein Öl u. etwas Hexabromcyclobutan; spaltet mit methylalkoh. KOH 2HBr ab zu einem ungesättigten *Cyclobutan*- oder wahrscheinlicher *Cyclopropanbromid*, C_4H_5Br , leichtflüchtige, schwach stechend riechende Fl., Kp₁₄. $47-48^\circ$, D^{20}_4 , 1,99; addiert 1 Mol. Br; polymerisiert sich beim Aufbewahren und beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck; unbeständig gegen Permanganat. — Cyclobutenjodid (VII.) gibt beim Eintragen in Br wenig Cyclobutenbromid (?) und hauptsächlich auch Tetrabrombutan. — *1-Brombutadien*, $C_4H_5Br = CHBr:CH:CH:CH_2$; entsteht aus Butadiendibromid (F. $53-54^\circ$) und pulverförmigem KOH bei 75° (neben einem entweichenden KW-Stoff, der mit $AgNO_3$ weiße Fällung gibt); leicht bewegliche, sehr flüchtige Fl. von starkem, vinylbromidähnlichem Geruch; Kp. $92-94^\circ$ (korr.); D^{20}_4 , 1,416; mischbar mit Ä., A. u. PAe.; verwandelt sich beim Aufbewahren in ein dunkelbraunes Polymerisationsprod. (?); verbindet sich mit 2 Mol. Br zu *1,1,2,3,4-Pentabrombutan*, $C_4H_3Br_5$; farbloses, schweres, schwach stechend riechendes Öl, Kp₁₀. $165-170^\circ$, mit Wasserdampf flüchtig; ll. in A., mischbar mit Ä. u. Chlf., D^{20}_4 , 2,78; ist ein Gemisch von zwei krystallisierenden, stereoisomeren (wie bei den zwei Bromiden des Butadiens) Verbb., wovon eine in Prismen vom F. 108° (aus A.), die andere in PAe. leichter l. in rhombenförmigen Täfelchen vom F. $57-58^\circ$ (aus Holzgeist) krystallisiert.

1,1-Dibromcyclobutan, $C_4H_6Br_2$ (XIII.); man löst Δ^1 -Bromcyclobuten in überschüssigem Eg.-HBr auf (nebenbei entsteht 1,2-Dibromcyclobutan?); mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mischbares Öl; Kp. $157-158,5^\circ$ (korr.). — *1,1,2-Tribromcyclobutan*, $C_4H_5Br_3$ (XIV.); aus Δ^1 -Bromcyclobuten, gelöst in Chlf. u. 1 Mol. Br; farbloses, schweres, angenehm campherartig riechendes, etwas flüchtiges

Öl, Kp_{19-20} . 109—110°, D_4^{20} . 2,374; mischbar mit A. und Ä.; mit Wasserdämpfen flüchtig; läßt sich nur ganz trocken unverändert aufbewahren, gibt beim Erhitzen mit 20%ig. methylalkoh. KOH Δ^1 -1,2-Dibromcyclobuten, $C_4H_4Br_2$ (XV.); leicht flüchtiges, im Geruch an Vinylbromid erinnerndes Öl; Kp . 155—156°; D_4^{20} . 2,036; mischbar mit Ä. und A., polymerisiert sich beim Stehen zu einem in Ä., A., Chlf., Eg. etc. unl., nicht schmelzendem, weißen Pulver; krystallinisch (aus Bzl. u. Xylol.) Das Dibromcyclobuten gibt in alkoh. Lsg. mit $KMnO_4$ u. $MgSO_4$ Bernsteinsäure. — 1,1,2,2-Tetrabromcyclobutan, $C_4H_4Br_4$; aus Δ^1 -Dibromcyclobuten in Chlf. u. Br bei 40°; flache, sechseckige u. rhombenförmige Tafeln (aus PAe.) von campherartigem, die Augen etwas reizendem Geruch, F. 126°; im Vakuum unzers. destillierbar; ll. in Ä., A., Holzgeist, sl. in Chlf., Aceton und Bzl.; geht beim Erwärmen mit methylalkoh. Kali in Δ^1 -Dibromcyclobuten über; gibt mit Br und etwas Eisenpulver 1,1,2,2,3-Pentabromcyclobutan, $C_4H_3Br_5$ (farbloses, terpenähnlich riechendes Öl, Kp_{19} . 175—185°, flüchtig mit Wasserdämpfen, nicht mischbar mit A., aber darin ll., noch leichter l. in PAe., mischbar mit Ä. u. Chlf.) u. 1,1,2,2,3,4-Hexabromcyclobutan, $C_4H_2Br_6$ (XVI.); entsteht auch aus dem Tetrabromid, Br und Fe bei 50—80° oder ohne Fe im Einschlußrohr bei höherer Temperatur; entsteht auch bei der Bromierung von 1,2-Dibromcyclobutan mit Fe-Pulver, in erheblicher Ausbeute beim Erhitzen mit Br auf 180—200°, namentlich bei Ggw. von etwas J (neben Tetrabrombutan); rhombenförmige, mitunter sechseckige Täfelchen (aus Bzl.), F. 186,5°; dissoziiert beim Erhitzen im Reagensrohr unter Freiwerden von Br; wl. in A. und Ä., ll. in Bzl., Chlf. u. Aceton, swl. in PAe., mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3979—99. 26/10. [15/8.] Zürich. Chem. Lab. des Schweiz. Polytechn.)

BLOCH.

A. Hantzsch, *Über Chromoisomerien*. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1889—92. 1/11. [27/9.] — C. 1907. II. 1495.)

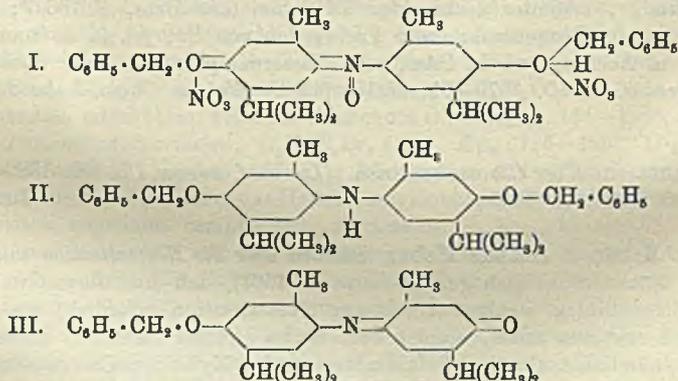
LEIMBACH.

Franz Erban u. Arthur Mebus, *Studien über die Neutralisation saurer Diazolösungen*. Nachdem es sich gezeigt hatte (S. 1501), daß eine diazotierte schwefelsaure p-Nitroanilinslg. weniger Alkali zur Neutralisation erfordert, als man nach der Theorie erwarten sollte, wurden eine Reihe anderer Basen in dieser Hinsicht untersucht, nämlich Anilinöl, p-Toluidin, technisches Xylidin, p-Chloranilin, p-Aminophenol, o- u. m-Nitroanilin, o-Nitro-p-phenetidin, o-Nitro-p-toluidin, p-Nitro-o-toluidin, α - und β -Naphthylamin, Aminoazobenzol, Aminoazotoluol. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß auf 1 Mol. Base 1 Mol. $NaNO_2$ und 4 Äquivalente S. verwandt wurden, u. zwar wurden stets Parallelverss. angestellt unter Verwendung von HCl und von H_2SO_4 ; die resultierenden Lsgg. wurden alsdann mit Soda und mit NaOH titriert unter Zusatz von Methylorange als Indicator. Wengleich die gewonnenen Resultate noch nicht ausreichen, um einen gesetzmäßigen Zusammenhang erkennen zu lassen, so zeigen sie doch, daß bei vielen Basen eine Änderung in der Rk. der Fl. gegen Methylorange eintritt, sobald nur noch 1 Äquivalent freier S. vorhanden ist, und zwar zeigt sich diese Erscheinung nicht nur bei den Sulfaten, sondern auch bei den Chloriden u. besonders deutlich bei p-Chloranilin, p-Aminophenol, den Nitroanilinen und Nitrotoluidinen. (Chem.-Ztg. 31. 1011—14. 9/10.)

HENLE.

Boris Ssolonina, *Über die Konstitution der Nitrofarbstoffe des Thymols. Derivate des Benzyläthers des Thymols*. Bereits früher wurden bei der Einw. von HNO_3 auf den Äthyl- u. Normalbutyläther des Thymols Oxoniumsalze, Derivate des Thymochinon-thymolimids, von der Zus. $C_{24}H_{36}O_9N_3$ u. $C_{28}H_{44}O_9N_3$ (DECKER u. SSOLONINA, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 725; 37. 126; C. 1904. I. 273; 1905. I. 1119)

erhalten. Sie sind ziemlich unbeständig. Viel beständiger ist das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Oxoniumsalz, dessen Darst. aus dem *Benzyläther des Thymols*, $C_6H_5 \cdot CH_2O \cdot (C_8H_7)C_6H_3(CH_3)_2$, gelang. Diese letztere Verb. ist leicht aus Thymolnatrium u. Benzylchlorid in einer Ausbeute von 93% zu erhalten; Kp_{760} 221–223°, D_{15}^{18} 1,0063, $n_D^{20} = 1,5511$. — Darst. des *Oxyds des salpetersauren Dibenzyläthers des Thymochinonitratthymolimids* (I.), $C_{34}H_{39}O_9N_3$: 5 g des Äthers werden in 15 g Eg. gelöst; zu der Lsg. gießt man allmählich unter Eiskühlung eine Auflösung von 7,5 g HNO_3 (D. 1,4) in 15 g Eg. Die Färbung geht hierbei durch Gelb und Grünblau und Dunkelblau über. Nach 24 Std. erhält man kupferfarbene Täfelchen des Oxoniumsalzes vom F. 68°; F. der zerkleinerten Substanz beträgt 62°; unl. in W. und Ä., l. in Eg. und A. mit blauer Farbe. Die Krystalle, sowohl wie die Lsgg. unterliegen allmählicher Zers. in eine rotbraune Verb. — Das blaue Oxoniumsalz wird schon in der Kälte durch die verschiedensten Reduktionsmittel (H_2S , SO_2 , $SnCl_2$) in den *Dibenzyläther des Dithymolylamins* (II.), $C_{34}H_{39}O_2N$, übergeführt. Dieser Übergang läßt sich quantitativ durch Titration mit $SnCl_2$ -Lsg. bewerkstelligen. Ausbeute: 80% der Theorie. Lange Nadeln vom F. 141,5°. Das Chlorhydrat, $C_{34}H_{39}O_2N \cdot HCl$, vom F. 142° dient zur Reindarst. der Base. — Aus dieser letzteren läßt sich wiederum durch Oxydation in alkoh.-äth. Lsg. mittels $FeCl_3$ der *Benzyläther des Thymochinonthymolimids* (III.), $C_{37}H_{41}O_2N$, darstellen;



rote, rhombische Krystalle vom F. 81,5°; ll. in A. und Ä. — Die alkoh. Lsg. des roten Chinons wird durch Reduktionsmittel, wie SO_2 , HJ , $SnCl_2$, leicht entfärbt; es entsteht der *Benzyläther des Dithymolylamins*, $C_{37}H_{41}O_2N + H_2 = C_{37}H_{43}O_2N$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 751–59. 10/10. Moskau. Lab. d. Kaiserl. Techn. Schule.)

LUTZ.

Ef시오 Mameli und Giuseppe Pinna, Über p-Jodguajacol (Guajadol). Vff. stellen das therapeutisch wichtige p-Jodguajacol aus p-Aminogujacol mit Hilfe der SANDMEYERschen Rk. dar. Sie berichten ferner über Verss. mit Jodguajacol an Tieren u. über klinische Beobachtungen, die bei Anwendung desselben als Arzneimittel gemacht worden sind.

Experimenteller Teil. Benzolazogujacol. Eine Lsg. von Diazobenzolchlorid wird langsam unter Umrühren in eine wss. auf 0° gekühlte Lsg. von 1 Mol. Guajacol in 4 Mol. $NaOH$ eingegossen. Durch verd. HCl wird nach mehreren Stunden das gebildete Benzolazogujacol ausgefällt u. aus wss. A. umkrystallisiert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Selten bildet sich bei diesem Verf. in kleinen Mengen nebenbei Guajacoldisazobenzol. — *p-Aminogujacol.* Man reduziert 1 Mol. Benzolazogujacol mit 2 Mol. Phenylhydrazin (vergl. ODDO und PUXEDDU, Ber.

Dtsch. Chem. Ges. 38. 2752; C. 1905. II. 1173; Gaz. chim. ital. 1905. II. 598) bei 115—120°, die resultierende, krystallinische M. wird mit Ä. u. Benzol gewaschen, um das überschüssige Phenylhydrazin zu entfernen u. dann aus A. umkrystalliert, F. 178—180°. Die Krystalle sind sehr lichtempfindlich.

p-Jodguajakol, $C_6H_4J(OH)(OCH_3)^2$. 14 g (1 Mol.) *p*-Aminogajakol werden bei —3 bis —6° diazotiert. Nach 12-stünd. Stehen fñgt man zu dieser Diazosalzlg. 30 cem verd. H_2SO_4 , dann tropfenweise unter Umrñhren eine gesättigte Lsg. von 50 g (3 Mol.) KJ, darauf nach starkem Umrñhren eine konz. Lsg. von NaH_2PO_4 und 25 g (1 Mol.) $CuSO_4$. Das sich gebildete *p*-Jodguajakol wird mittels Wasserdampf abdestilliert, es geht als rötlichgelbes Öl über, das beim Erkalten erstarrt, tritt letzteres nicht ein, so löst man es in verd. Alkalien und fällt es mit CO_2 aus. Die Ausbeute beträgt 60%. Um ein ganz reines Prod. zu erhalten, krystallisiert man aus PAe. um. *p*-Jodguajakol bildet ungefärbte, sehr beständige, kubische oder prismatische, nach Nelkenöl riechende Krystalle, von scharfem, brennendem Geschmack. D. 1,5, F. 43°, bei ca. 180° zers. es sich, unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in $CHCl_3$, CS_2 , PAe., Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Amylalkohol, Aceton, Essigäther, Xylol. Durch W. und verd. SS. außer HNO_3 wird es nicht zersetzt. Die alkoh. Lsg. gibt mit Fe_2Cl_6 eine grüne Färbung, in einer KNO_3 -Lsg. suspendiert, färbt sich dieselbe auf Zusatz von H_2SO_4 intensiv rot. Br-Wasser färbt die h., wss. Lsg. rot. Konz. H_2SO_4 wird durch Jodguajakol intensiv blau. Geschmolzen mit festem KOH u. $CHCl_3$ versetzt, zeigt sich eine fleischrote Färbung. Das nähere Studium des Pikrats des *p*-Jodguajakols behalten sich die Vf. vor. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 193—238. April. Cagliari. Univ.) HEIDUSCHKA.

J. F. Eijkman, *Über Synthese von aromatisch substituierten Säuren*. In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten (Chemisch Weekblad 1. 421; 2. 229; C. 1904. I. 1416; 1905. I. 1388) hat Vf. gefunden, daß das V. einer Gruppe β -COOH oder γ -CN am Lactonring der Synthese von aromatisch substituierten SS. nicht günstig ist. Aus der B. von γ -Phenyl-, bezw. Tolylbuttersäure bei der Einw. von Bzl., bezw. Toluol auf γ -Chlorbuttersäure bei Ggw. von $AlCl_3$ ergibt sich dann ferner der Mechanismus der Rk., wie er schon früher angedeutet worden ist. Die bei der Einw. von $AlCl_3$ auf das Gemenge KW-stoff u. Lactonsäure gebildete HCl spaltet in umkehrbarem Prozeß das Lacton und gibt erst dadurch Anlaß zur FRIEDEL-CRAFFTSchen Rk. Neben der γ -chlorsubstituierten S. kann sie aber auch ungesättigte S. bilden und aus dieser wieder durch Anlagerung von HCl in anderem Sinne β -chlorsubstituierte S. Der weiteren Aufklärung dieser Verhältnisse dienen Unters. des Vf., deren bisherige Resultate hier vorläufig mitgeteilt werden.

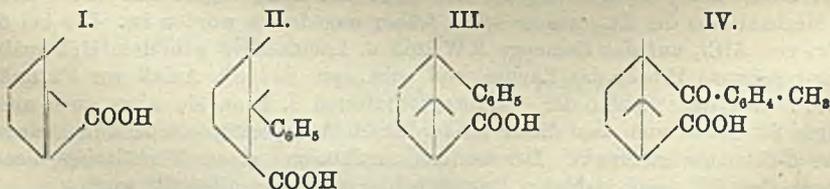
Bei zeitweiser Erwärmung auf dem Wasserbad von 6 g *Phenylisocrotonsäure* in 60 g Benzol mit 9 g $AlCl_3$ bildet sich unter HCl-Entw. γ,γ -Diphenylbuttersäure, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 107°, ohne daß festgestellt wurde, ob auch das β -Derivat entstanden war. — *Allylessigsäure* gab bei entsprechender Bearbeitung γ -Phenylvaleriansäure, die aber nur fl. erhalten wurde, vielleicht infolge der Ggw. von gleichzeitig gebildeter δ -Phenylvaleriansäure. — Aus β,γ -Hydrosorbinsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht in quantitativer Ausbeute eine ebenfalls fl. bleibende S., die nach dem Titrationsergebnis als *Phenylhexylsäure* angesprochen werden muß u. wohl auch als ein Gemisch von β - u. γ -phenylierter S. vorliegt. — *Allylcyamid*, das in Ermangelung von Vinylessigsäure Verwendung fand, lieferte ein Kondensationsprod., das bei der Verseifung eine teilweise fette, bei 50° schm. S. lieferte (γ -Phenylbuttersäure, F. 51,7°), also wahrscheinlich ein Gemisch von β - u. γ -Phenylbutyronitril war.

β,γ -Hydropiperinsäure, $CH_2O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, gab kein günstiges Resultat. — Auch *Allylmalonsäure* bildet bei der oben angegebenen Be-

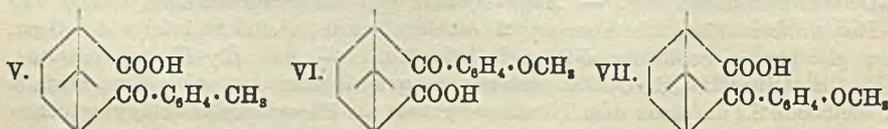
handlung keine aromatisch substituierte S., wohl aber scheint in nennenswerter Menge *Carbovalerolactonsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \overbrace{\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH})}^{\text{O}} \cdot \text{CO}$, zu entstehen, wie sich aus der B. von *Valerolacton*, Kp. 207° (gefunden Kp. 206–209°), unter CO_2 -Entw. beim Erhitzen des Rohprod. schließen läßt. Demnach ist auch die COOH -Gruppe in α -Stellung am Lacton der Kondensation hinderlich. — Bei der Behandlung von

10 g α -*Angelicalacton*, $\text{CH}_3 \cdot \overbrace{\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2}^{\text{O}} \cdot \text{CO}$, mit 15 g AlCl_3 in überschüssigem Bzl. während einiger Wochen wurden Krystallnadeln erhalten, die beim Umkrystallisieren aus Essigsäure unter Zusatz von wenig Br farblos wurden und bei der Titration Werte lieferten, die mit *Diphenylmethylbuttersäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, übereinstimmten. — Die Kondensation von β -*Campholensäure* mit Bzl. in Ggw. von AlCl_3 verlief wohl infolge der größeren Stabilität des Laktorings gegenüber der des HCl -Additionsprod. langsam, führte aber schließlich doch zu einer farblosen, bei ca. 90° schm. S., deren Titrationswert nahezu auf *Phenyldihydrocampholensäure* stimmt.

Crotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, lieferte nach vierwöchigem Digerieren mit viel Bzl. in Ggw. von AlCl_3 bei 40–50° eine sirupartige S., die bei ca. 280° sd. und deren Titrationswert auf *phenylierte Buttersäure*, etwa $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, stimmt. Die Stellung der Phenylgruppe wurde noch nicht ermittelt. — *Isolauronolsäure* (Konstitution I.) bildet bei gewöhnlicher Temperatur mit Bzl. in Ggw. von AlCl_3 in einigen Wochen ein Kondensationsprod., das einigen Reinigungsverf. unterzogen, in farblosen Krystallen, F. 119° (unkorr.), erhalten wurde, und *phenylierte Dihydroisolauronolsäure* war. Der optisch-inaktiven S. glaubt Vf. die durch BLANC (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 353; C. 98. I. 1278) dem von BURCKER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 901; C. 95. II. 893) aus *Camphersäureanhydrid* und Bzl. bei Ggw. von AlCl_3 unter CO -Abspaltung erhaltenen Kondensationsprod. zugeteilte Konstitutionsformel (II.) geben zu sollen, während das aktive BURCKERSche Kondensationsprod. in Übereinstimmung mit der BREDTschen Formel für *Camphersäure* die Konstitution III. erhält.



Bei Vers. ebenso wie Bzl. auch Toluol u. Anisol nach BURCKER mit *Camphersäureanhydrid* zu kondensieren, zeigte sich ein anderer Verlauf der Rk. Ohne CO -Abspaltung entstand mit Toluol eine bei 187° (unkorr.) schm. S. der Formel IV.



oder V. und mit Anisol eine bei 172° (unkorr.) schm. S. der Formel VI. oder VII. (Chemisch Weekblad 4. 727–38. 2/11. [Okt.] Groningen. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

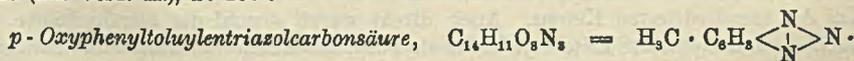
H. D. Dakin und Mary Dows Herter, *Die Bildung von phenylierten Säuren bei der Oxydation der Ammoniumsalze der Benzoesäure und ihrer Derivate durch Wasserstoffsperoxyd, nebst Betrachtungen über die Bildungsmöglichkeit von Phenol-*

Körpern im Organismus. Im weiteren Verfolg früherer Arbeiten (Journ. of Biol. Chem. 1. 171; C. 1907. I. 822) untersuchten Vff. die *Einw. des H₂O₂ auf Benzoesäure* und deren Homologe. Hierbei konnten Vff. feststellen, daß OH-Gruppen in den Benzolkern eintreten können, wenn man die Ammoniumsalze der Benzoesäure, der gechlorten, bromierten, nitrierten und Aminoverbb. derselben, mit H₂O₂ zusammenbringt, z. B. 1 Mol. Benzoesäure und 1½ Mol. H₂O₂. Aus Benzoesäure bilden sich fast annähernd gleiche Mengen o-, m- und p-Oxybenzoesäure. Bei weiterer Oxydation bildet sich aus m- und p-Oxybenzoesäure 3,4-Dioxybenzoesäure, aus Salicylsäure 2,3-Dioxybenzoesäure. Bei den Dioxysäuren tritt die zweite OH-Gruppe in o-Stellung zu der schon vorhandenen. Ein Teil der Benzoesäure wird dabei unter B. von CO₂ und anderen Prodd. zers. Die Rk. verläuft in ziemlich neutraler Lsg. in der Kälte, wird aber durch Kochen beschleunigt.

Ogleich bisher es nicht erwiesen ist, daß H₂O₂ das wirksame Prinzip bei Geweboxydationen ist, so zeigen die durch H₂O₂ hervorgerufenen Oxydationserscheinungen doch gewisse Ähnlichkeiten mit den im tierischen und Pflanzenleben beobachteten. Vff. fassen dann noch die Rkk. zusammen, durch die der direkte Eintritt von OH-Gruppen möglich ist, ferner die aromatischen Substanzen, die beim Durchgang durch den Tierkörper einer Hydroxylierung unterliegen. Vff. folgern aus ihren Verss., daß sich im tierischen und pflanzlichen Leben phenolartige Substanzen durch Hydroxylierung von vorgebildeten Benzolderivaten ableiten und sich nicht durch Synthese aus aliphatischen Körpern bilden. Die Anlagerung von OH-Gruppen im Kern aromatischer Substanzen halten Vff. für eine typische biologische Rk. (Journ. of Biol. Chem. 3. 419—34. Okt. [14/9.] New-York. Lab. von D. C. A. HERTER.)

BRAHM.

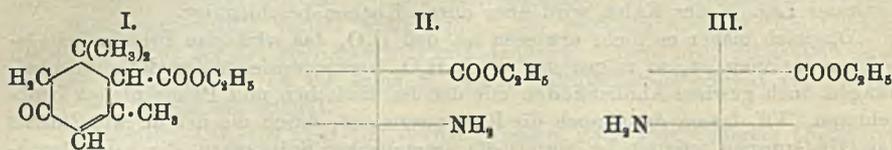
Eug. Grandmougin und J. R. Guisan, *Reduktion von o-nitrierten Azosalicylsäuren mit Natriumhydrosulfit.* (V. Mitteilung über Hydrosulfite.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3929; 40. 422; C. 1907. I. 158 u. 880.) Durch Reduktion von o-Nitrobenzol- und o-Nitrotoluolazosalicylsäure mit Hydrosulfit erhält man direkt die entsprechende Triazolverb. — Zur Darstellung von o-Nitrotoluolazosalicylsäure, C₁₄H₁₁O₅N₃ = C₆H₅(NO₂)²(CH₃)² · N : N · C₆H₅(CO₂H)²(OH)², kuppelt man entweder diazotiertes m-Nitro-p-toluidin mit alkal. Salicylsäurelsg. oder nitriert 15 g p-Toluolazosalicylsäure durch 48-stdg. Stehen mit 300 cem konz. H₂SO₄ und 6 g Salpeter. Gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 213°. — *Acetylverb.*, hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 167°. — Die zur Darst. nach der 2. Methode erforderliche p-Toluolazosalicylsäure, C₁₄H₁₃O₅N₃, entsteht aus diazotiertem p-Toluidin und Salicylsäure; bräunliche Blättchen (aus verd. A.), F. 212—213°. — *Acetylverb.*, C₁₆H₁₄O₄N₃, hellgelbe Kristalle (aus verd. A.), F. 157°.



C₆H₅ $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$, entsteht durch allmähliche Zugabe von ca. 10 g trockenem Hydrosulfit zu 3 g o-Nitrotoluolazosalicylsäure in 20 cem W. und 12 cem 5%ig. NaOH bei Siedehitze; weiße Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 276° unter Bräunung; zwl. in A. und Eg. Verändert sich mit SnCl₂ nicht. — *Acetylverb.*, C₁₆H₁₃O₄N₃, weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 198°. — Analog entsteht p-Oxyphenylphentriazolcarbonsäure (Salicylsäurephentriazol) aus o-Nitrobenzolazosalicylsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4205—8. 26/10. [11/10.] Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

A. Skita, *Über Ester hydroaromatischer Aminocarbonsäuren.* Vf. hat diese dargestellt, um zu untersuchen, ob eine Analogie mit der aliphatischen Reihe vorliegt, ob die bei den Di- und Polysubstitutionsprodd. des Hexamethylens beobachteten Isomerieverhältnisse, die nach BAEYER unter den Begriff der cis-trans-Isomerie

fallen, auch hier vorkommen, und drittens, ob die Eigenschaft der aromatischen p-Aminocarbonsäureester, lokale Anästhesie hervorzurufen, auch den entsprechenden cyclischen Derivaten eigen ist. — Vf. ging von den aus aliphatischen Substanzen leicht herstellbaren cyclischen tetrahydrierten Ketoestern, den Trimethyl- (I.) und Dimethylcyclohexenoncarbonsäureestern aus. Diese lieferten, ohne daß Anlagerung des Hydroxylamins an die Doppelbindung und so die B. eines Oxaminoxims stattfand, leicht feste, salzsaure Oxime. Das Oxim des Isophoroncarbonsäureesters gab bei der Reduktion mit Na und A. einer- und mit Natriumamalgam andererseits zwei verschiedene Prodd. Das letztere erwies sich durch die B. eines inneren Anhydrids beim Kochen mit Natriumäthylat als cis- (II.), das andere durch Ausbleiben dieser Rk. als trans-Aminosäureester (III.); die Bezeichnung cis und trans

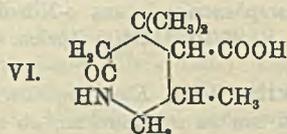
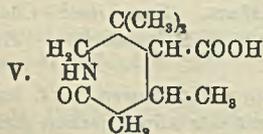


bezieht sich dabei nur auf die gegenseitige Stellung von Amid zu Carboxäthyl. Die Lactambildung aus der cis-Modifikation ist ein weiterer Beweis für den von MERLING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 979; C. 1905. I. 1015) geführten Nachweis, daß der Isophoroncarbonsäureester ein β -Ketoester ist. — Der salzsaure cis-Aminosäureester ist I. in Ä., der salzsaure trans-Ester unl. — Bei der Reduktion zum trans-Aminosäureester entstehen zwei Nebenprodd. Das eine ist jedenfalls ein Derivat des Äthylendiamins und hat die Struktur IV., das zweite das Oxim des



Dihydroisophoroncarbonsäureesters, den MERLING früher (s. o.) schon auf anderem Wege erhalten hat. Daraus geht hervor, daß bei der B. des Aminoesters zuerst die Doppelbindung, dann erst die Oximinogruppe reduziert wurde. Die Überführung ungesättigter Ketone in die Oxime gesättigter Ketone war früher noch nicht gelungen (vergl. HARRIES, LIEBIGS Ann. 330. 193; C. 1904. I. 943). Auch der Isophoroncarbonsäureester konnte zum Dihydroisophoroncarbonsäureester reduziert werden, dessen Oxim zu denselben Aminoestern reduziert werden konnte, wie das des tetrahydrierten Ketons. Auch direkt waren sowohl der tetrahydrierte wie auch der hexahydrierte Ketoester in die cis-Form des Aminosäureesters überzuführen.

Bei der Einw. von Na auf die sd. methylalkoh. Lsg. des Oximinisophoroncarbonsäureesters findet unter Aufnahme von 2 Atomen H und Verseifung jedenfalls eine Umlagerung statt, wie sie nach WALLACH bei den hydroaromatischen Ketoximen unter dem Einfluß saurer Agenzien allgemein eintritt; für diese Prodd. würden die Formen V. oder VI. eines 7-gliedrigen Lactams in Betracht kommen können.



Die hydroaromatischen Aminocarbonsäureester sind wie die aliphatischen farblos,

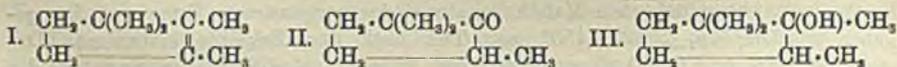
swl. in W., im Vakuum unzersetzt sd. Fl. von stark alkal. Rk. und stark basischem Geruch, die sich mit einem Äquivalent starker S. vereinigen, nicht mit CO_2 . Die schwerere Verseifbarkeit di- und trimethylierter Aminoester der hexahydrirten Benzoesäure ist keine besondere Eigenschaft hydroaromatischer Aminosäureester, sondern hat ihren Grund in einer durch benachbarte Methylgruppen verursachten sterischen Hinderung. — Auch die physiologische Unters. ergab eine Analogie zwischen den aliphatischen und den hydroaromatischen Aminosäureestern in ihren lokalanästhesierenden Wrkgg.

Experimenteller Teil. (Vergl. auch den theoretischen Teil.) *Isophoroncarbonsäureester* wurde nach MERLING (s. o.) dargestellt. — *Oximinoisophoroncarbonsäureester*, aus verd. A. Nadeln, F. 78° , l. in 15% ig. NaOH, in konz. entsteht der Nd. seines Na-Salzes, in verd. scheidet sich freies Oxim aus. Das Oxim ist zugleich eine schwache S. und Base; Spaltung in Hydroxylamin und Ketoester erst beim längeren Kochen mit HCl; es enthielt $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Das salzsaure Oxim bildet aus Aceton nadelförmige Krystalle, F. 125° . — *cis-p-Aminotrimethylhexahydrobenzoesäureester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, durch Eintragen von Eg. u. $2\frac{1}{2}\%$ ig. Natriumamalgam in die alkoh. Lsg. des Oximinoisophoroncarbonsäureesters in 46% Ausbeute oder durch Behandlung des Isophoroncarbonsäureesters mit Ammoniumformiat in 25% Ausbeute der Theorie; wasserhelle Fl., Kp_3 . $124\text{--}125^\circ$, löst sich klar auf in äther. HCl, solange die Lsg. noch basisch war. Platinchloriddoppelsalz, $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{Pt}$, aus HCl gelbe Blättchen, die sich bei 248° zers. Saures citronensaures Salz, $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{11}$, aus der Mischung der äth. Lsgg. von Base und Citronensäure, aus Aceton hygroskop. Krystalle. Neutrales citronensaures Salz, $\text{C}_{42}\text{H}_{77}\text{O}_{18}\text{N}_8$, beim Zusammenbringen der Base mit Citronensäure in wss. Lsg., hygroskopisch, in W. sl., auf Lackmus neutral reagierend. — Beim Kochen des Aminosäureesters mit Natriumäthylat treten außer A. noch 2 H-Atome aus; wahrscheinlich tritt nach der Gleichung: $2\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON} + \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}$ Autoxydation ein. Das Lactam $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}$ ist in Ä. nicht ll., in h. W. und verd. SS., in A., Aceton, Bzl. und Essigäther ll. Kp_9 . $159\text{--}160^\circ$, aus Aceton Nadeln. F. $138\text{--}139^\circ$. Die Unters. ist noch nicht abgeschlossen. — Die Reduktion des Isophoroncarbonsäureesters zu *Dihydroisophoroncarbonsäureester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$, trat ein, wenn zu überschüssigem, mit h. absol. A. überschichtetem Natriumamalgam der vorgewärmte Ester und Eg. gegeben wurden; Kp_{7-9} . $127\text{--}150^\circ$, zum Teil nach dem Erkalten erstarrend. Der unscharfe Kp. und das Auftreten von zwei isomeren Modifikationen findet in der cis-trans-Theorie seine Erklärung. — Sein Oxim (vgl. MERLING) bildete wie das der tetrahydrirten Verb. bei der Reduktion cis-Aminosäureester, ebenso der Dihydroisophoroncarbonsäureester selbst bei der Behandlung mit Ammoniumformiat in 30% Ausbeute.

Trans-p-Aminotrimethylhexahydrobenzoesäureester, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, durch Reduktion des Oximinoisophoroncarbonsäureesters mit Na u. A., wasserhelles, basisch riechendes Öl, Kp_{11} . $127\text{--}128^\circ$, Ausbeute 52% der Theorie, bleibt beim Kochen mit Natriumalkoholat unverändert. Salzsaures Salz, aus einer Lsg. des Aminoesters u. äther. HCl als weißer Nd., in W. ll., reagiert auf Lackmus indifferent, zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an. Neutrales weinsaures Salz, aus Base u. Weinsäure in wss. Lsg., in W. ll., zerfließt an der Luft. Platinchloriddoppelsalz, $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{PtCl}_6$, aus HCl gelbe Blättchen, die sich bei 279° zers. — *Bimolekularer p-Aminotrimethylhexahydrobenzoesäureester*, als zweite Fraktion bei der Reduktion des Oxims mit Na und A., stark basisch riechendes, dickes Öl, Kp . $150\text{--}160^\circ$, löst sich klar in HCl auf, zieht an der Luft CO_2 an u. geht dabei in ein festes Carbonat über; rotes Lackmuspapier färbt es blau. Der bei der Reduktion erhaltene Rückstand bestand zum Teil aus dem Oxim des Dihydroisophoroncarbonsäureesters. — *Lactimidcarbon-säure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, durch Einw. von Na auf die methylalkoholische Lsg. von salz-

saurem Oximinisophoroncarbonsäureester. Aus Aceton und Essigäther weiße Nadeln, F. 153—154°, unl. in Essigsäure, zwl. in Ä., l. in Bzl., ll. in A. Kp₈. 125°; beim Kochen mit HCl keine Abspaltung von Hydroxylamin. — *Oxytrimethylhexahydrobenzoesäureester*, C₁₂H₂₂O₈, Kp₁₂. 144—148°, entsteht durch Einw. von salpetriger S. auf trans-p-Aminotrimethylhexahydrobenzoesäureester in 30% Ausbeute, als zweites Prod. dieser Rk. *Cyclogeraniolencarbonsäureester*, C₁₂H₂₀O₃, Kp₈. 87—88° in 10% Ausbeute. — *Dimethylcyclohexanoncarbonsäureester* wurde nach KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. 281. 104; C. 94. II. 663) dargestellt; das Oxim daraus wurde, ohne die Enolform des Esters abzutrennen, wie beim Isophoroncarbonsäureester dargestellt, aus Aceton krystallisiert, F. 115°. — Bei der Reduktion des Oxims durch Na, A. u. Eg. u. Natriumamalgam bildet sich wahrscheinlich *cis-Aminodimethylhexahydrobenzoesäureester*, C₁₁H₂₁O₂N, Kp₈. 118—121°, Ausbeute 45%. Platinchloriddoppelsalz, C₂₂H₄₄O₄N₂PtCl₆, aus HCl gelbe Krystalle, Zersetzungspunkt 250°. Neutrales citronensaures Salz, C₂₂H₄₇O₁₃N₂, weiß, krystallinisch, hygroskop., in W. ll. Beim Kochen mit Natriumäthylat wurde ein Öl, Kp₁₀. 156—158°, erhalten, das wahrscheinlich ein Gemisch zweier isomerer Lactame darstellt. — Durch eine Reduktion des Oxims mit Na und A. konnte die trans-Form desselben Aminosäureesters nicht erhalten werden, da zum größten Teil eine Verseifung des Esters erfolgte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4167—82. 26/10. [4/10.] Höchst a. M. Karlsruhe i. B.)
BUSCH.

G. Blanc, *Synthesen in der Camphergruppe. Vollständige Synthese des Campholens*. Das Verf., welches den Vf. kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1084; C. 1906. II. 108) zum Isolauren geführt hat, ist auch zur Synthese des Homologen dieses KW-stoffes, des Campholens (I), anwendbar. Man kondensiert zunächst den 1,1-Dimethylbutan-1,4,4-tricarbonsäureester, welcher aus Natriummalonester und γ -Brom-1,1-dimethylbuttersäureester leicht zu erhalten ist, mit Jodmethyl in Ggw. von Na-Äthylat. *1,1-Dimethylbutan-1,4,4-tricarbonsäureester*, C₂H₅OOCC(CH₃)₂·CH₂·CH₂·CH(COOC₂H₅)₂, farbloses Öl, Kp₁₂. 175°. *1,1,4-Trimethylbutan-1,4,4-tricarbonsäureester*, C₂H₅OOCC(CH₃)₃·CH₂·CH₂·C(CH₃)₂(COOC₂H₅)₂, Kp₁₄. 168°. Die durch Verseifung des letzteren Esters mit verd. alkoh. Kalilauge erhaltliche



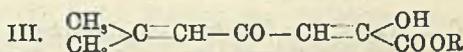
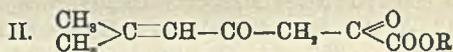
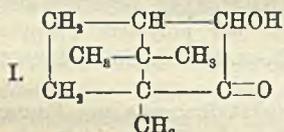
freie S., weiße Nadeln, wl. in W., leichter in Ä. und Ameisensäure, schm. bei 205° unter Verlust von CO₂ u. B. von *1,1,4-Trimethylbutan-1,4-dicarbonsäure* (α, α, δ -Trimethyladipinsäure), COOH·C(CH₃)₃·CH₂·CH₂·CH(CH₃)₂·COOH. Die letztere S., F. 113—114°, wl. in W., leichter in verd. Ameisensäure, höchst wahrscheinlich identisch mit der von WALLACH und KEMPE aus Pulenon erhaltenen S., geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein Anhydrid über, welches sich bei langsamer Dest. unter normalem Druck in *1,1,4-Trimethylcyclopentan-5* (II), bewegliche, campher- und menthonartig riechende Fl., Kp. 152°, verwandelt. Oxim, große Prismen aus PAe., F. 62°.

Bei der Kondensation mit CH₃MgJ liefert dieses Pentanon einen tertiären Alkohol (III.), etwas ölige Fl. von intensivem Campher- und Schimmelgeruch, Kp₁₂. 72°, erstarrt bei —15° noch nicht, welcher bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck W. verliert u. in Campholen übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 681—83. [21/10.*])
DÜSTERBEHN.

W. Federlin, *Zur Kenntnis des Oxymethylencamphers und der Mesityloxydoxal-säureester*. WISLICENUS hat gefunden, daß bei den tautomeren Verbb. die nicht

oder schwach dissoziierenden Lösungsmittel die Enolform begünstigen, bzw. erhalten, während die stärker dissoziierenden Lösungsmittel die Ketoform begünstigen, bzw. erhalten. Es gab jedoch eine Anzahl tautomerer, bzw. desmotroper Verbb., welche sich dieser Gesetzmäßigkeit nicht einordnen ließen. Zu diesen gehörten der Oxymethylencampher und die Mesityloxydoxalsäureester, die schon von BRÜHL auf physikalischem Wege untersucht worden sind. Für den *Oxymethylencampher* hat BRÜHL die schon von CLAISEN angenommene Enolform bestätigt und festgestellt, daß er von den verschiedensten Lösungsmitteln auch nach längerer Einw. nicht in die Ketoform umgewandelt wird. Die β -Formen des *Methyl- u. Äthylesters der Mesityloxydoxalsäure* hat BRÜHL nicht genau untersucht; für die α -Form des Äthylesters hat er gefunden, daß sie in allen angewandten Lösungsmitteln vollständig, wenn auch mit verschiedener Geschwindigkeit, ketisiert wird, daß also kein Gleichgewichtszustand zwischen Enol- u. Ketoform eintritt, sondern daß die α -Form immer vollständig zugunsten der β -Form verschwindet. Diese Anschauung verallgemeinert BRÜHL auch für andere desmotrope Verbb. Diese Verallgemeinerung hat schon WIELICENUS für den Formylphenylestergester als falsch nachgewiesen. Vf. untersucht nun den Oxymethylencampher, den Mesityloxydoxalsäureester und andere desmotrope Verbb. auf rein chemischem Wege.

Vf. kommt zu folgenden Resultaten: Die colorimetrischen Unterss. ergaben, daß der *Oxymethylencampher* (I.) weder durch stark noch durch schwach dissoziierende Lösungsmittel aus der Enolform in die Ketoform übergeführt wird. Die β -*Mesityloxydoxalsäureester* (II.) zeigten in A. und Methylalkohol nach einiger Zeit schwache FeCl_3 -Färbung, in Ä., Bzl. und Chlf. dagegen nicht. Die α -*Formen des Mesityloxydoxalsäureesters* (III.) werden in relativ stark dissoziierenden Lösungsmitteln,



wie A. und Methylalkohol rasch, in Ä., Bzl., Chlf., dagegen mit viel geringerer Geschwindigkeit ketisiert. Am langsamsten erfolgt die Ketisierung der α -Formen in Chlf. Außerdem konnte festgestellt werden, daß die Mesityloxydoxalsäureester in Lsg. Polymerisation erleiden. Die α - und β -Formen liefern das gleiche polymere Prod., indem die α -Formen zuerst ketisiert werden u. die Polymerisation stets von den β -Formen ausgeht. Von den β -Formen ausgehend, erhält man das Polymerisationsprod. in Methylalkohol, A., Ä., Bzl. u. Chlf., von den α -Formen ausgehend in denselben Lösungsmitteln außer Chlf. Das Licht wirkt beschleunigend auf die Polymerisation. Auch die höheren homologen Ester polymerisieren sich, jedoch langsamer. Der β -Mesityloxydoxalsäuremethylester wird auch im festen Zustande am Licht polymerisiert. Hierbei entsteht ein Polymerisationsprod., das dem in Lsg. entstehenden isomer ist. Möglicherweise sind die Beobachtungen, von BRÜHL durch die von ihm übersehene Polymerisation stark beeinflußt.

Experimenteller Teil. Bezüglich der Anordnung der colorimetrischen Verss. muß auf das Original verwiesen werden. — β -*Mesityloxydoxalsäureäthylester* polymerisiert sich in Ä., A. und Methylalkohol ($\frac{1}{2}$ -n. Lsg.) bei 8-tägigem Stehen im diffusen Tageslicht unter Abscheidung wasserheller Krystalle. In Bzl. und Chlf. findet keine Ausscheidung statt, doch läßt sich beim Verdunsten ebenfalls Polymerisation feststellen. Der *polymere β -Mesityloxydoxalsäureäthylester* hat nach Analyse und Molekelgewichtsbest. die Zus. $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4)_n$ und schm. bei 175° . Löslichkeit in je 100 ccm Lösungsmittel: in Ä. 0,14 g, A. 0,19 g, Methylalkohol 0,64 g, Bzl. 1,67 g, Chlf. 31,62 g. Sublimiert ohne Zers. Die Krystalle sind monoklin-holoedrisch.

Eine Verseifung des polymeren Esters zu einer polymeren S. gelang nicht. Aus β -Mesityloxydoxalsäuremethylester entsteht analog nach 10—12-tägigem Stehen in Ä., A. oder Methylalkohol ein *polymerer* β -Mesityloxydoxalsäuremethylester, $(C_9H_{11}O_4)_n$, Krystalle vom F. 225°, die mit denen des Äthylesters in bezug auf Löslichkeit, Beständigkeit u. chemisches Verhalten übereinstimmen. Die Krystalle sind monoklinhiedrisch. Läßt man festen β -Mesityloxydoxalsäuremethylester ca. 8 Tage am diffusen Tageslicht stehen, so löst er sich nicht mehr völlig in Lag. Hierbei hinterbleibt als weißer krystallinischer Rückstand ein anderer *polymerer* β -Mesityloxydoxalsäuremethylester, $(C_9H_{11}O_4)_2$, Krystalle aus Methylalkohol. F. 236—237°. Besitzt ähnliche Eigenschaften, ist aber weniger beständig, wl. in A., Methylalkohol und Ä., zwl. in Bzl., zll. in Chlf.

Mesityloxydoxalsäurepropylester entsteht aus molekularen Mengen Mesityloxyd u. Propyloxalat in Ä. mit der berechneten Menge Natrium. Gelbliches Öl. $K_{p_{20}}$ 120 bis 150°. Mischbar mit Ä., Bzl., Chlf. Zeigt starke, rote Eisenchloridrk. — Cu-Salz, $(C_{11}H_{15}O_4)_2Cu + H_2O$. Grüne Krystalle aus Bzl. F. 126—127°. Aus der Cu-Verb. wird der freie α -Ester durch Lösen in Chlf. und Schütteln mit verd. H_2SO_4 gewonnen. Gelbliches Öl. Läßt man dasselbe in Methylalkohol ca. 3 Monate stehen, so erhält man beim Eindunsten weiße Krystalle eines *polymeren* Mesityloxydoxalsäurepropylesters, $(C_{11}H_{15}O_4)_2$, Krystalle aus Lg., F. 111°. Sublimiert, zll. in A. u. Ä. Zeigt keine Eisenchloridrk. — *Mesityloxydoxalsäureamylester* wird analog mit Amyloxalat dargestellt. Gelbes Öl, $K_{p_{20}}$ 100—130°. Mischbar mit A., Ä., Bzl., Chlf. Zeigt starke Eisenchloridrk. — Cu-Salz, $(C_{13}H_{19}O_4)_2Cu + H_2O$. Grüne Krystalle aus Bzl., F. 129—130°. Liefert den freien α -Ester als gelbliches, dickes Öl. Gibt nach 4—5-monatlichem Stehen in Methylalkohol beim Eindunsten weiße Krystalle eines *polymeren* Mesityloxydoxalsäureamylesters, $(C_{13}H_{19}O_4)_2$, Krystalle aus Lg., F. 113—114°. Hat die gleichen Eigenschaften wie der polymere Propylester. (LIEBIGS Ann. 356. 251—80. 9/10. [15/7.] Tübingen. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

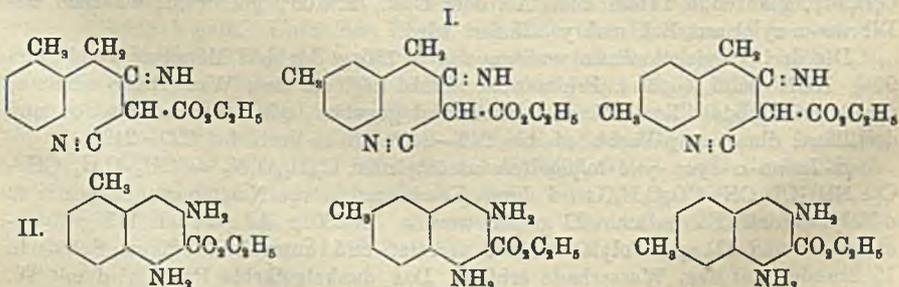
C. Harries, *Zur Kenntnis der Einwirkung des Stickstofftrioxyds auf Kautschuk*. (Vgl. S. 1516 und ALEXANDER, S. 1517.) Der Vf. legt den Unterschied zwischen den Arbeitsmethoden von ALEXANDER u. den seinigen dar, insbesondere zwischen den Reinigungsmethoden. Er erkennt die Nützlichkeit der Ausführung von Elementaranalysen des nach ALEXANDER gereinigten Nitrosits an für die Beantwortung der Frage, ob ein so bearbeitetes Präparat bei den verschiedenen Kautschukarten von regelmäßiger Zus. ist. Aber lediglich für die Beurteilung der Frage nach der Verwendbarkeit der Nitrositmethode für die Gummianalyse haben sie Wert. Alle weiteren Folgerungen sind verfrüht. Um die scheinbaren Widersprüche zwischen den früheren Unterss. des Vfs. und den neueren von ALEXANDER aufzuklären, hat Vf. neue Unterss. veranlaßt. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1969—70. 15/11. [25/9.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

A. Bistrzycki u. Louis Maunon, *Anomalien bei der Kondensation von Benzilsäure mit Benzolhomologen*. (Vgl. BISTRZYCKI, GYR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 657; C. 1904. I. 951.) Die Benzilsäure zeigt gegenüber dem Benzol und seinen Monoalkylderivaten bei Ggw. von $SnCl_4$ eine sehr verschiedene große Neigung zur Kondensation. Während sie mit Benzol und Toluol die entsprechenden triarylierten Essigsäuren liefert, reagiert sie mit Cumol fast gar nicht, sondern geht in Diphenyl-essigsäure über. Letztere entsteht neben tertiären SS. auch aus Äthylbenzol und n-Propylbenzol, und zwar wird ihre B. in diesen Fällen durch Verdünnung der Reaktionsgemische mit Bzl. begünstigt. — Durch einstündiges Kochen von 2 g Benzilsäure und 1,2 g Äthylbenzol in ca. 30 ccm Bzl. mit 2,3 g $SnCl_4$ entsteht ein Gemisch von *Diphenyl-essigsäure*, $C_{14}H_{13}O_2$, mit wenig *Äthyltriphenyl-* und *Tri-*

phenylelessigsäure. Ähnlich verläuft die Rk. in Chlf. — Kocht man dagegen 6 g Benzilsäure, 3 ccm SnCl_4 und 40 ccm Äthylbenzol 2—3 Stdn., so entsteht neben wenig Diphenylelessigsäure *Äthyltriphenylelessigsäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_2$; farblose Blättchen (aus verd. A.), F. 212—213°; zll. in w. CH_3OH , Ä. und Bzl. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit grünlichgelber, beim Erwärmen grünorange werdender Farbe unter fast quantitativer Abspaltung von CO. (Vgl. BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 53; C. 1906. I. 758; in diesem Ref. muß es S. 759, Z. 19 v. u. SnCl_4 statt SnCl_2 und Z. 18 v. u. statt „neben einer sauren“ . . . neben einer nicht sauren, Cl-freien Verb. heißen.). — Ohne SnCl_4 verändert sich Benzilsäure in Äthylbenzol bei 1-stdg. Kochen nicht; durch 4-stdg. Kochen geht sie teilweise in Benzilid über.

Kocht man 2 g Benzilsäure mit 1 ccm SnCl_4 in 30 ccm Bzl., so entsteht, entgegen BISTRZYCKI und HERBST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 145; C. 1903. I. 465), *Triphenylelessigsäure*. — Mit 1,6 g Toluol und 3 g SnCl_4 geben 4 g Benzilsäure in 60 ccm Bzl. bei 5—6-stdg. Kochen ein Gemisch von *Triphenyl-* und *Diphenyl-p-tolylessigsäure*, keine Diphenylelessigsäure. — Aus 5 g Benzilsäure, 3 g n-Propylbenzol und 3 ccm SnCl_4 in 75 ccm Bzl. erhält man bei $1\frac{1}{4}$ —2-stdg. Kochen Diphenylelessigsäure und *p-Propyltriphenylelessigsäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$; Nadeln (aus Eg.), F. 256—257°; ll. in k. Ä. und sd. A., swl. in sd. Eg. Gibt mit konz. H_2SO_4 schon in der Kälte CO und *p-Propyltriphenylcarbinol*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$; fast farblose Blättchen (aus Eg.), F. 153—155°. — 2-stdg. Kochen von Benzilsäure mit Cumol und SnCl_4 in Bzl. ergibt als Hauptprod. Diphenylelessigsäure neben geringen Mengen einer in W. unl., in konz. H_2SO_4 unter CO-Entw. l. Verb., wahrscheinlich Isopropyltriphenylelessigsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4060—65. 26/10. [8/10.] Freiburg i. Schweiz. I. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Ernest Francis Joseph Atkinson u. Jocelyn Field Thorpe, *Bildung und Reaktionen von Iminverbindungen*. V. Teil. *Bildung von Methylderivaten des 1,3-Naphthylendiamins aus den drei Tolylacetonitrilen*. (Vgl. THORPE S. 539.) Um die Farbenerscheinung aufzuklären, welche bei der Umwandlung des β -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäureäthylesters in das Sulfat des 1,3-Naphthylendiamin-2-carbonsäureäthylesters auftritt, wurden die drei isomeren β -Imino- α -cyan- γ -tolylbuttersäureäthylester (I.) aus den drei Monobromxylole dargestellt und in die entsprechenden Methyl-1,3-naphthylendiamin-2-carbonsäureäthylester (II.) übergeführt:



Bei der m-Verb. konnte die Ringbildung in o- oder p-Stellung zur Methylgruppe stattfinden; da aber bei der Oxydation mit Chromsäure aus dem Naphthalinderivat die 1-Methyl-3,4-benzoldicarbonsäure entsteht, so ist der Ringschluß in der p-Stellung erfolgt. Diese Ester liefern bei der Hydrolyse die Carbonsäuren, welche leicht CO_2 abspalten unter B. der entsprechenden Methyl-1,3-naphthylendiamine. Während nun die Umwandlung der m-Verb. in das Naphthalinderivat

bei -5° wie bei den bisher untersuchten Iminen praktisch quantitativ verläuft, beträgt die Ausbeute bei der o- u. p-Verb. kaum 10%, da als Hauptprod. dieser Rkk. Phenolbasen entstehen, welche mit konz. H_2SO_4 intensive Färbungen geben. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die beobachteten Färbungen auf die B. ähnlicher Phenolbasen zurückzuführen sind, da die Naphthalinderivate selbst mit H_2SO_4 keine Färbungen zeigen. In Übereinstimmung hiermit ist bei der m-Verb. bei -5° keine Farbe wahrzunehmen, während die beiden anderen Verbb. auch bei noch tieferer Temperatur intensiv gefärbte Lsgg. in konz. H_2SO_4 bilden. Hiernach hat es den Anschein, als ob der Ringschluß in der m-Stellung zum Methyl gehemmt ist. Über die Phenolbasen wird später berichtet werden.

Darst. der Bromxylole. Das zur Bromierung erforderliche Brom läßt man langsam zu dem KW-stoff treten, der in einer GEISSLERSCHEN Flasche mittels eines Ölbadens auf 130° erhitzt wird. Da bei allen drei Xylole bei der Einw. von 1 Mol. Brom wegen teilweise eintretender Dibromierung entsprechende Mengen KW-stoff unverändert bleiben, so wird ein, diesen äquivalenter Überschuß Brom zur Reaktion gebracht. Auf 150 g o-Xylol läßt man 252 g Brom einwirken, läßt das Prod. im Exsiccator über KOH stehen, bis es frei von HBr ist, und fraktioniert; bei 215 bis 218° destilliert das Monobromxylol, das in ca. 80% Ausbeute erhalten wird; eine geringe Menge Dibromverb. bleibt zurück, die am besten nach PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 53. 5) dargestellt wird. Aus den Mutterlaugen der Krystallisation des Dibromxylols aus Chlf. gewinnt man beim Eindampfen ω, ω, ω' -Tribrom-o-xylol, $C_8H_7Br_3 = CHBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$, farblose Tafeln aus PAe., F. 97° , das beim Kochen mit K_2CO_3 den entsprechenden Aldehydalkohol liefert. — Aus 150 g m-Xylol und 302 g Brom erhält man nach demselben Verf. 47% Ausbeute an Monobromxylol, Kp. $212-215^{\circ}$ und 45% Dibromxylol, Krystalle aus PAe.; zur Darst. des Dibromxylols ist die Anwendung größerer Brommengen (460 g Brom auf 150 g Xylol) nicht geeignet, da dann zu ungefähr gleichen Teilen Mono-, Di- und ω, ω, ω' -Tribrom-m-xylol, $C_8H_7Br_3$, Prismen aus PAe., F. 118° , entstehen. — Das Prod. aus 150 g p-Xylol u. 294 g Brom gibt zwei Fraktionen von $210-220^{\circ}$ und $240-250^{\circ}$, welche beide erstarren: Monobrom-p-xylol, Kp. 212° , lange Nadeln, F. $35,5^{\circ}$ (46% Ausbeute), ω -Dibrom-p-xylol, Kp. 245° , Prismen aus Bzl., F. $143,5^{\circ}$ (48% Ausbeute). Die Einw. von 460 g Brom auf 150 g m-Xylol führt zu ähnlichen Resultaten wie beim p-Xylol; das feste Rohprod. wird mit k. PAe. vom Monobromprod. befreit und dann mit wenig PAe. gekocht, wobei ω, ω, ω' -Tribrom-p-xylol, $C_8H_7Br_3$, glänzende Tafeln aus PAe. oder Chlf., F. 106° , gel. wird, während das Dibrom-m-xylol aus Bzl. umkrystallisiert wird.

Die drei Tolyacetone nitrile wurden aus je 150 g der drei Monobromxylole und 90 g KCN beim 4-stünd. Erhitzen in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade erhalten; der A. wird abdestilliert, W. zum Rückstand gegeben, mit Äther ausgezogen und destilliert; die o- u. p-Verbb. sd. bei $242-245^{\circ}$, die m-Verb. bei $239-242^{\circ}$.

β -Imino- α -cyan- γ -o-tolylbuttersäureäthylester, $C_{14}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, wird durch Kondensation von Natriumcyanessigester u. o-Tolylacetone nitril erhalten. 23 g Na werden in 280 g A. gel., mit 113 g Cyanessigester und 131 g o-Tolylacetone nitril versetzt und unter beständigem Schütteln 15 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das dunkelgefärbte Prod. wird mit W. behandelt, mit HCl angesäuert, mit Ä. extrahiert, die äth. Lsg. mit W. und dann mit Sodalsg. gewaschen, der Ä. verdampft, der Rückstand mit Wasserdampf behandelt und schließlich der beim Abkühlen erstarrende Rückstand aus A. umkrystallisiert; farblose Prismen, F. 124° ; unl. in Alkalicarbonat. Beim Kochen mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Menge KOH in Methylalkohol entstehen o-Tolyl-essigsäure, $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Nadeln aus W., F. $88-89^{\circ}$, die nach Verjagen des Methylalkohols durch HCl gefällt wird, und Malonsäure. 10 g des

Imins werden feingepulvert bei -5° langsam in 50 g konz. H_2SO_4 eingetragen, wobei eine intensiv braunrote Lsg. entsteht, die auf Eis gegossen grün u. schließlich gelb wird; man macht mit NH_3 alkal., zieht mit Ä. aus, schüttelt die äth. Lsg. mit verd. H_2SO_4 , aus welcher NH_3 den *1-Methyl-5,7-naphthylendiamin-6-carbonsäure-äthylester* fällt, $C_{14}H_{16}O_2N_2$, gelbe Blättchen aus PAe., F. 165° ; die Lsgg. fluorescieren stark grün. Chlorhydrat, $C_{14}H_{16}O_2N_2 \cdot 2HCl$, farblose Nadeln. Aus der ammoniak. Lsg. scheidet sich nach dem Ausäthern beim Sättigen mit Ammoniumsulfat das Ammoniumsalz einer Phenolbase ab. Die Verseifung des Esters erfolgt beim Erwärmen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. KOH in Methylalkohol; das sich abscheidende gelbe K-Salz wird in W. gel. und mit HCl zers.: *1-Methyl-5,7-naphthylendiamin-2-carbonsäure*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, farblose Nadeln aus wenig w. W., F. 137° . Die Säure spaltet wenige Grade über F. CO_2 ab; dieselbe Zers. ist besser durch Kochen mit verd. HCl zu bewirken; nach dem Aufhören der Gasentw. fällt NH_3 *1-Methyl-5,7-naphthylendiamin*, $C_{11}H_{13}N_2$, farblose Blättchen aus W., F. 123° , die sich an der Luft braun färben. Chlorhydrat, $C_{11}H_{13}N_2 \cdot 2HCl$, farblose mkr. Nadeln. Chloroplatinat, $C_{11}H_{13}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelber krystallinischer Nd. *Diacetylderivat*, $C_{15}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_5(NH \cdot COCH_3)_2$, beim Kochen der Base mit Acetylchlorid erhalten, farblose Nadeln aus Eg., F. 275° .

β -Imino- α -cyan- γ -m-tolylbuttersäureäthylester, $C_{14}H_{16}N_2O_2$, analog der o-Verb. dargestellt, bildet farblose Nadeln aus A., F. 118° . Die Ausbeute beträgt 40% , das unveränderte m-Tolylacetonitril wird bei der Wasserdampfdest. zurückgewonnen. Die Hydrolyse mit KOH in Methylalkohol führt zu *m-Tolyllessigsäure*, $C_9H_{10}O_2$, glänzende Nadeln aus W., F. 61° , und Malonsäure. — *2-Methyl-5,7-naphthylendiamin-6-carbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$, gelbe Nadeln aus Ä., F. 105° . Chlorhydrat, $C_{14}H_{16}O_2N_2 \cdot 2HCl$, fast farblose Nadeln. Die Oxydation mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 liefert 4-Methylphthalsäure (YOUNG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2108). — *2-Methyl-5,7-naphthylendiamin-6-carbonsäure*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, farblose mkr. Nadeln, bei ca. 130° Zers. — *2-Methyl-5,7-naphthylendiamin*, $C_{11}H_{13}N_2$, glänzende Tafeln aus W., F. 137° . Chlorhydrat, $C_{11}H_{13}N_2 \cdot 2HCl$, farblose Prismen. Chloroplatinat, $C_{11}H_{13}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelber krystallinischer Nd. — *Diacetylderivat*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$, Nadeln aus Eg., F. 256° .

β -Imino- α -cyan- γ -p-tolylbuttersäureäthylester, $C_{14}H_{16}N_2O_2$, analog der o-Verb. erhalten, rhombische Tafeln aus A., F. 117° , liefert bei der Hydrolyse *p-Tolyllessigsäure*, $C_9H_{10}O_2$, farblose Nadeln aus W., F. 91° , und Malonsäure. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist fuchsinrot u. wird bei tropfenweisem Zusatz von W. violett, blau, grün und endlich gelb. Unter den Prodd. der Einw. der H_2SO_4 wird in oben beschriebener Weise *2-Methyl-6,8-naphthylendiamin-7-carbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$, hellgelbe Nadeln aus PAe., F. 101° , isoliert. Chlorhydrat, $C_{14}H_{16}O_2N_2 \cdot 2HCl$, fast farblose Tafeln. — *2-Methyl-6,8-naphthylendiamin-7-carbonsäure*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, farblose Nadeln aus W., bei ca. 147° Zers. — *2-Methyl-6,8-naphthylendiamin*, $C_{11}H_{13}N_2$, kleine Tafeln aus W., F. 119° . Chlorhydrat, $C_{11}H_{13}N_2 \cdot 2HCl$, mikrokrystallinisch. Chloroplatinat, $C_{11}H_{13}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbe Krystalle. — *Diacetylderivat*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$, farblose Prismen aus Eg., F. 263° . (Proceedings Chem. Soc. 23. 216—17. 4/11; Journ. Chem. Soc. London. 91. 1687—1710. Oktober. Manchester. Univ.) FRANZ.

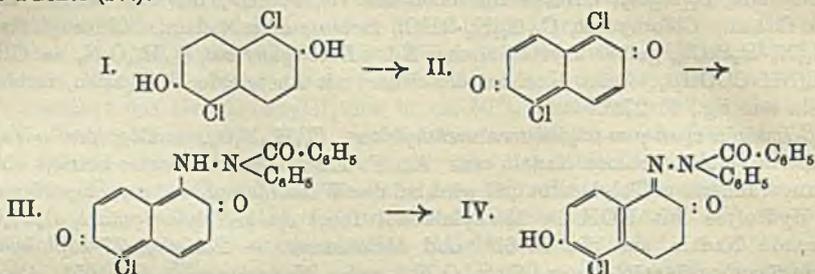
Guido Bargellini, *Über das 1,2,4-Dimethylnaphthochinol*. (Gaz. chim. ital. 37. II. 400—10. — C. 1907. II. 1339.) ROTH-Cöthen.

G. Bargellini u. S. Silvestri, *Über das 1,2-Methylnaphthochinol*. (Gaz. chim. ital. 37. II. 410—16. — C. 1907. II. 1415.) ROTH-Cöthen.

G. Bargellini, *Über einige Chinolderivate der Santoningruppe*. (Gaz. chim. ital. 37. II. 417—20. — C. 1907. II. 1416.) ROTH-Cöthen.

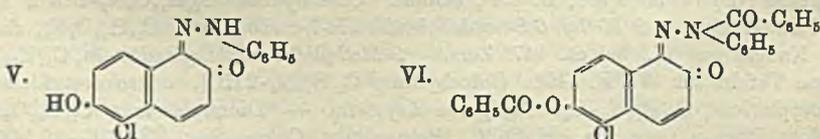


Richard Willstätter und Jakob Parnas, *Über amph-Naphthochinone. II.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1406; C. 1907. I. 1496.) XIV. Mitteilung über *Chinoide* (XIII. vgl. S. 393). Wie 2,6-Dioxynaphthalin läßt sich auch 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphthalin (I.) in das entsprechende Dichlor-amphi-chinon (II.) verwandeln. Dieses zeigt wie die Muttersubstanz außerordentliche Neigung zur Rückbildung des aromatischen Systems und ist zu den gleichen Oxydationswirkungen befähigt wie p-Benzochinon. Die Substitution der beiden α -Stellen 1 und 5 durch Halogen in *amphi*-Naphthochinon macht die gechlorte Verb. recht beständig gegen W., SS., A. und andere organische Solvenzien, sie läßt sich glatt mit SO_2 , HJ und Phenylhydrazin reduzieren. Dichlor-*amphi*-naphthochinon reagiert leicht mit Hydrazinen und mit Hydraziden, z. B. mit asymm. Benzoylphenylhydrazin; es wird ein Cl-Atom gegen den Hydrazinrest ausgetauscht und in dem so entstandenen *amphi*-Naphthochinonderivat (III.) findet ein Bindungswechsel statt, das Reaktionsprod. ist ein Phenol (IV.):

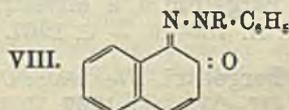
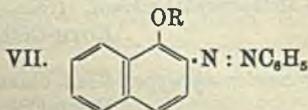


Der Verallgemeinerung von AUWERS (S. 144), daß die acylierten o-Chinonphenylhydrazone gar nicht existenzfähig oder daß sie sehr labil seien, falls sie überhaupt gefaßt werden könnten, ferner, daß alle Oxyzoverbb. mit ihren Äthern und Estern echte Benzol- und Azoderivate seien, fügt sich das α -Benzoylphenylhydrazon des 6-Oxy-5-chlor-o-naphthochinons nicht; es spaltet bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wie das Acetyl- und Benzoylazo- β -naphthol (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2306; C. 91. II. 427) Benzanilid ab, scheint also Benzoyl am N zu enthalten (V.). Das entgegengesetzte Verhalten der o-Naphthochinon- β -acylphenylhydrazone gewinnt dadurch an Beweiskraft.

Aus dem Benzoylphenylhydrazon entsteht durch Verseifung das Hydrazon. Dieses (der Azofarbstoff) liefert bei der Benzoylierung ein Dibenzolat mit einer Benzoylgruppe am N, das auch direkt aus dem Benzoylphenylhydrazon erhalten werden kann (VI.). Die Dibenzoylverb. spaltet gleichfalls bei der Reduktion mit



Zinkstaub Benzanilid ab. Der freie Azofarbstoff reagiert also gemäß der chinoiden Formel und mit ihm gehören Mono- u. Dibenzoylverb. in eine Reihe. — Für das entgegengesetzte Verhalten bei der Reduktion von acylierten β -Benzolazo- α -naphtholen (VII.) und α -Benzolazo- β -naphtholen (VIII.) bietet eine einfachere Er-



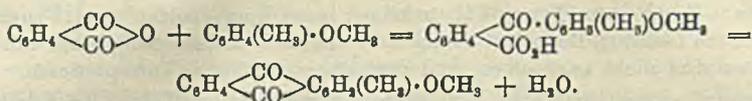
klärung als die von GOLDSCHMIDT u. LÖW-BEER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1098; C. 1905. I. 1235) die Annahme verschiedener Struktur der beiden Stellungsisomeren. Verb. vom Typus VII. scheinen Azokörper, solche vom Typus VIII. Chinoide zu sein, β -Benzolazo- α -naphthol und α -Benzolazo- β -naphthol mit ihren Derivaten sind nicht nach einem und demselben Schema zu interpretieren.

Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — 1,5-Dichlor-2,6-dioxy-naphthalin, $C_{10}H_6O_2Cl_2$ (I.); man leitet in eine Lsg. von 2,6-Dioxy-naphthalin in der zwanzigfachen Menge Eg. einen raschen Chlorstrom ein. Weiße Nadeln mit 2 Mol. Krystallessigsäure, die schon an der Luft abgegeben werden; glänzende, sechseckige Tafeln (aus Bzl.), F. 223,5° (korr.), unl. in W., ll. in A., Ä., Aceton; unlöslich in konzentrierter H_2SO_4 ; weniger löslich in Alkohol, Äther, Aceton, leichter in Bzl. als 2,6-Dioxy-naphthalin, alkal. Lsgg. fluorescieren nicht wie bei diesem. — Diacetat, $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$; viereckige Tafeln (aus Eg. oder Bzl.), F. 179° (korr.), alkaliunl. — 1,5-Dichlor-amphi-naphthochinon, $C_{10}H_4O_2Cl_2$ (II.); aus 1,5-Dichlor-2,6-dioxy-naphthalin in trockener, benzolischer Lsg. mit trockenem PbO_2 . Dreiseitige, rotgelbe Prismen (aus Chlf.), goldgelbe Nadeln (aus Sprit), Büscheln von braungelben Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 206,5° (korr.) unter Aufblähen und Schwärzung; sll. in h. A., Bzl., Eg., Chlf., Aceton und Essigester, swl. in Ä., unl. in W., Lg. und in PAe.; beständiger gegen A., andere organische Lösungsmittel und gegen W. als die nicht chlorierte Verb.; wird bei minutenlangem Kochen mit W. nur sehr wenig angegriffen; verd. Alkalien wirken träge, starke lösen es mit brauner Farbe; konz. H_2SO_4 löst es und färbt sich olivgrün; bläut Guajachar-tintur, verwandelt Hydrocörlignon in Cörlignon, oxydiert die k. alkoh. Lsg. von Leukomalachitgrün; wird mit Essigsäureanhydrid und wenig H_2SO_4 gelöst und in eine farblose, kristallisierte Acetylverb. verwandelt; verbindet sich sowohl mit 2,6-Dioxy-naphthalin, wie auch mit Dichlordioxy-naphthalin zu Chinhydronen, die in glänzenden, dunkelgrünen Nadelchen kristallisieren und in konz. H_2SO_4 mit smaragdgrüner Farbe l. sind.

α -Benzoylphenylhydrazon des 6-Oxy-5-chlor- β -naphthochinons, $C_{23}H_{16}O_3N_2Cl$ (IV.); entsteht in warmen, gesättigten Eisessigsgg. von Dichlor-amphi-chinon und asymm. Benzoylphenylhydrazin. Gelbrote, sechseckige Tafeln oder granatrote Prismen oder Rhomboeder mit starkem Oberflächenglanz (aus Eg. oder Bzl.); sind u. Mk. in der Durchsicht hellbräunlich gelb; F. 224° (korr.); wl. in A. u. Ä., unl. in Lg. und W.; wird der äth. Lsg. durch sehr verd. Alkali entzogen; ist gegen Phenylhydrazin in sd. Bzl.-Lsg. beständig; l. mit tief kirschroter Farbe in konz. H_2SO_4 unter Abspaltung des Benzoylrestes zum α -Phenylhydrazon des 6-Oxy-5-chlor- β -naphthochinons, $C_{16}H_{11}O_3N_2Cl$ (V.); Büschel von mkr., gelbroten Nadeln (aus Eg.), F. 198° (korr.); sll. in k. A., Ä., Bzl. und Chlf., l. in h. Lg.; l. in Alkali mit intensiv braunroter, in großer Verdünnung mit blauroter Farbe. — Dibenzooat, $C_{20}H_{14}O_4N_2Cl$ (VI.), aus dem Phenylhydrazon oder dem Benzoylphenylhydrazon u. Benzoylchlorid in Pyridinlsg. oder alkoh. Lsg. in Ggw. von 2 Mol. Natriumäthylat. Vierseitige, hellkupfrige (u. Mk. schwach bräunlichgelbe) Prismen (aus Eg. oder Lg.); F. 208,5° (korr.); swl. in Ä., wl. in A., ll. in k. Bzl., l. in h. Lg., ll. in h. Eg., indifferent gegen Alkalien, in konz. H_2SO_4 kirschrot l. — 1,4-Dichlor-2,3-dioxy-naphthalin, $C_{10}H_6O_2Cl_2$, kristallisiert ebenfalls mit 2 Mol. Essigsäure, wie 1,5-Dichlor-2,6-dioxy-naphthalin, nicht aber 1,8-Dichlor-2,7-dioxy-naphthalin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3971—78. 26/10. [14/8.] Zürich. Chem. Lab. d. schweiz. Polyt.) BLOCH.

William Henry Bentley, Henry Dent Gardner jun. u. Charles Weizmann, Untersuchungen über Anthrachinone und Phthaleine. Die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit den drei Kresolmethyläthern führte zu den entsprechenden Ben-

zoylbenzoesäuren, welche beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 in Methylmethoxyanthrachinone übergehen:



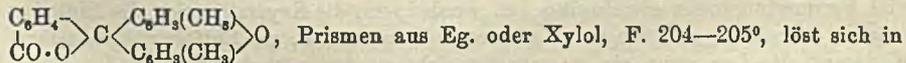
Bei der Chinonbildung durch konz. H_2SO_4 wird aber immer ein Teil des Methyläthers hydrolysiert, so daß Oxymethylanthrachinone als Nebenprodd. erhalten werden. Zur Durchführung der ersten Kondensation können Aluminiumchlorid oder Borsäure (unter Anwendung der freien Kresole) benutzt werden: es zeigt sich aber, daß die Natur des Kondensationsmittels einen Einfluß auf den Verlauf der Rk. hat, da Borsäure die Kondensation in die o-, Aluminiumchlorid aber in die p-Stellung zur HO-Gruppe orientiert. Allerdings zeigt die B. von o-Kresolphthalein, daß in Ggw. von Borsäure auch die p-Stellung angegriffen werden kann; aus den anderen Kresolen entstehen Fluorane als Nebenprodd. Analoge Kondensationen wurden einerseits mit 4-Oxyphthalsäure, andererseits mit m-4-Xylenol ausgeführt. Ebenso gelang es, Bernsteinsäureanhydrid u. Maleinsäureanhydrid mit Kresoläthern in Ggw. von $AlCl_3$ zu kondensieren.

Experimentelles. Kondensationen mit Aluminiumchlorid. *4'-Methoxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C^1 \cdot C_6H_4 \cdot CO^2 \cdot C_6H_4(CH_3)^3 \cdot O \cdot CH_3^4$, aus 200 g o-Kresolmethyläther u. 240 g Phthalsäureanhydrid in CS_2 bei 10 bis 15-stdg. Erwärmen mit 240 g $AlCl_3$; nach dem Abgießen des CS_2 , behandelt man das Prod. mit Eiswasser u. HCl , dann mit Wasserdampf u. reinigt es durch Lösen in Na_2CO_3 und Fälln mit HCl , weißes Krystallpulver aus Methylalkohol, F. 176°. l. in A., Eg., Ä., Bzl., swl. in h. W.; beim Erhitzen in Eg. mit 1 Mol. Brom entsteht *Brom-4'-methoxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{16}H_{13}O_4Br$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 219–220°, l. in A., Eg.; beim Erhitzen der roten Lsg. in konz. H_2SO_4 entsteht wahrscheinlich Brommethoxymethylanthrachinon, grünlichgelbe Nadeln aus A., F. 179–180°. — *2-Methoxy-1-methylanthrachinon*, $C_{16}H_{14}O_2$, aus 4'-Methoxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure beim Erwärmen mit H_2SO_4 auf 155°, wird durch h. verd. KOH vom Oxykörper getrennt, kanariengelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 184°, l. in Eg., A., sublimiert leicht; die Lsg. in H_2SO_4 ist rot. — *2-Oxy-1-methylanthrachinon*, $C_{16}H_{12}O_2$, gelbe Nadeln aus Eg., F. über 300°, l. in A., Bzl.; K-Verb. ist wl. in k. W. mit rotvioletter Farbe. — *Monobrom-2-methoxy-1-methylanthrachinon*, $C_{16}H_{11}O_2Br$, aus der Stammverb. und 1 Mol. Brom in Eg., gelbe Nadeln aus Eg., F. 228°, wl. in A.; löst sich in H_2SO_4 mit roter Farbe, die beim Erwärmen braun wird. — *Mononitro-2-methoxy-1-methylanthrachinon*, $C_{16}H_{11}O_2N$, aus der Stammverb. beim Lösen in k., rauchender HNO_3 neben der entsprechenden Oxyverb., welche in verd. KOH l. ist, kanariengelbe Nadeln aus Eg., F. 179°; die orange Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen blutrot; alkal. Zinnchlorür reduziert zu *Amino-2-methoxy-1-methylanthrachinon*, hellrote Nadeln aus Methylalkohol, F. 181°, das beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in *Acetylamino-2-methoxy-1-methylanthrachinon*, $C_{16}H_{13}O_2N$, braune Nadeln aus Eg., F. 204°, übergeht. — *Mononitro-2-oxy-1-methylanthrachinon*, $C_{16}H_9O_2N$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 167–168°. — *Trinitro-2-methoxy-1-methylanthrachinon*, $C_{16}H_7O_2N_3$, aus der Stammverb. in H_2SO_4 gel. und überschüssiger rauch. HNO_3 bei mehrstdg. Stehen, braungelbes Pulver aus Eg., F. 212° (Zers.), wl. in A. und k. H_2SO_4 . — Unter der Voraussetzung, daß die Phthalsäure in die p-Stellung des o-Kresols eingreift, wären bei der inneren Kondensation immer noch zwei verschiedene Anthrachinone möglich mit $CH_3:OH = 1:2$ oder $2:3$; letzteres ist von FRAUDE (LIEBIGS Ann. 202. 165) beschrieben worden und ist von dem hier entstehenden verschieden, so daß in diesem die Stellungen 1, 2 besetzt sind.

(Unter Mitwirkung von John Harold Andrew.) *2'-Methoxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4(CH_3)^{5'} \cdot OCH_3^{2'}$, aus Phthalsäureanhydrid und p-Kresolmethyläther durch $AlCl_3$, F. 122°, l. in A., Ä., Eg., wl. in W. Konz. H_2SO_4 erzeugt bei 150° *4-Methoxy-1-methylanthrachinon*, $C_{16}H_{14}O_3$, orange-gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 170—171°; wird bei starkem Erhitzen mit konz. H_2SO_4 hydrolysiert zu *4-Oxy-1-methylanthrachinon*, $C_{16}H_{10}O_3$, gelbe Nadeln, F. 175°.

(Unter Mitwirkung von Claude Vazeille Temperley.) *4(5),2'-Dimethoxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{17}H_{16}O_6 = CH_3O^4(5) \cdot C_6H_3(CO_2H)^1 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)^{5'} \cdot O \cdot CH_3^{2'}$, aus 4-Methoxyphthalsäureanhydrid u. p-Kresolmethyläther, Krystalle aus W., F. 157,5°, l. in A., Chlf., Eg., swl. in W. Bei 110° kondensiert H_2SO_4 unter partieller Hydrolyse wahrscheinlich zu *6(7)-Oxy-4-methoxy-1-methylanthrachinon*, $C_{16}H_{12}O_4$, gelbe Nadeln, F. 158°, ll. in A., wl. in PAe., CS_2 ; die K-Verb. ist tiefrot; enthält ein Methoxyl. — *4,6(7)-Dimethoxy-1-methylanthrachinon* entsteht unter Vermeidung der Hydrolyse, wenn man die Benzoylbenzoesäure mit etwas Borsäure in k. konz. H_2SO_4 löst und bei Temperaturen unter 40° langsam rauch. H_2SO_4 mit 60% SO_3 einträgt, Krystalle aus Eg., F. 141°, ll. in CS_2 , unl. in KOH. — *2'-Methoxy-3',5'-dimethyl-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OCH_3$; aus m-4-Xylenolmethyläther, F. 188—189°, sl. in A., Eg., wl. in Bzl., l. in H_2SO_4 mit grüner Farbe, welche beim Erwärmen rot wird. — *4-Methoxy-1,3-dimethylanthrachinon*, $C_{17}H_{14}O_3$, Krystalle aus Eg., F. 176—177°, l. in Eg., wl. in A., Bzl.

Kondensationen mit Borsäure. *2'-Oxy-3'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)^{3'} \cdot OH^{2'}$, aus 30 g Phthalsäure (oder Anhydrid), 30 g o-Kresol in Ggw. von 60 g Borsäure beim Erhitzen auf 170—180° bis zur beginnenden Dunkelfärbung; man gießt die Schmelze in viel Wasser, kocht o-Kresol fort, filtriert heiß und kocht den Rückstand mit $CaCO_3$, wobei o-Kresolphthalein ungelöst zurückbleibt; die Säure wird durch HCl abgeschieden; Tafeln aus Eg., F. 196—197°, l. in A., Ä., Eg., wl. in h. W. Die gelbe Lsg. in H_2SO_4 wird beim Erhitzen rot unter B. von *1-Oxy-2-methylanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_3$, Nadeln aus Eg., F. 184—185°; die K-Verb. ist wl. in W., ll. in A. — *2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{16}H_{12}O_4$, aus m-Kresol neben 3,6-Dimethylfluoran, von dem sie durch Lösen in Na_2CO_3 und Wiederfällen mit HCl getrennt wird, Tafeln aus Methylalkohol, F. 210—211°. — *4-Oxy-2-methylanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_3$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 178°, l. in A. (vgl. RÖMER, LINK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 700); die K-Verb. ist wl. in W. mit blauerter Farbe. — *3,6-Dimethylfluoran*, $C_{12}H_{16}O_3 =$



H_2SO_4 mit gelber Fluorescenz. — *2'-Oxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{15}H_{12}O_4$, aus p-Kresol, Tafeln aus Methylalkohol, F. 194—195°, liefert bei der Kondensation *4-Oxy-1-methylanthrachinon*. Neben der Benzoylbenzoesäure entsteht *2,7-Dimethylfluoran*, F. 250—252° (DREWSEN, LIEBIGS Ann. 212. 340). — *2'-Oxy-3',5'-dimethyl-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{16}H_{14}O_4$, aus Phthalsäure und m-4-Xylenol in Ggw. von Borsäure bei 180° in 2 Stdn., Tafeln aus Methylalkohol, F. 165—166°. Konz. H_2SO_4 erzeugt *4-Oxy-1,3-dimethylanthrachinon*, $C_{16}H_{14}O_3$, Nadeln aus Eg., F. 173—175°. — *2,4,5,7-Tetramethylfluoran*, $C_{24}H_{20}O_3$, Prismen aus Xylol, F. 247—249°.

Oxy-o-kresolphthalein, $C_{23}H_{18}O_5$, aus 4-Oxyphthalsäure und o-Kresol in Ggw. von Borsäure, weiße Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 245—247°. — *4(5),2'-Dioxy-4'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{15}H_{12}O_5$, aus 30 g 4-Oxyphthalsäure, 30 g m-Kresol und 60 g Borsäure bei 180° in 2 Stdn., Tafeln aus Eg., F. 228—229°, wl. in W.; wird durch rauchende H_2SO_4 kondensiert zu *4,7(8)-Dioxy-2-methylanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_4$, gelbes Pulver aus Eg., F. 284°, l. in Na_2CO_3 , NH_3 , H_2SO_4 . — *4'(5')-Oxy-3,6-dimethylfluoran*, $C_{22}H_{16}O_4$, Tafeln aus verd. Essigsäure, F. 320—325°, fluoresciert

in H_2SO_4 schwach gelb. — *4(5),2'-Dioxy-5'-methylbenzoylbenzoesäure*, aus p-Kresol, weißes Pulver, F. 234° , wird kondensiert zu *4,6(7)-Dioxy-1-methylanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_4$, gelbes Pulver aus A. oder Eg., F. $244-246^\circ$. — *4'(5')-Oxy-2,7-dimethylfluoran*, $C_{12}H_{16}O_4$, Nadeln, F. 284° ; l. in wss. NaOH, h. wss. Na_2CO_3 , fluoresciert schwach in H_2SO_4 . — *4(5),2'-Dioxy-3',5'-dimethylbenzoylbenzoesäure*, $C_{16}H_{14}O_6$, aus m-4-Xylenol, Prismen aus Methylalkohol, F. ca. 230° , wird kondensiert zu *4,6(7)-Dioxy-1,3-dimethylanthrachinon*, $C_{16}H_{14}O_4$, das auch direkt bei der Kondensation von 4-Oxyphthalsäure mit m-4-Xylenol entsteht, während ein Fluoran nicht gebildet wird, Nadeln aus Eg., F. 270° ; löst sich in H_2SO_4 mit blauerter, in Na_2CO_3 und NH_3 mit orangeroter Farbe.

Methoxymethyl- β -benzoylpropionsäure, $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_5(CH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus 30 g m-Kresolmethyläther, 25 g Bernsteinsäureanhydrid und 10 g $AlCl_3$ in CS_2 bei sechsstündigem Kochen unter Rückfluß, farblose Prismen aus W., F. $131-132^\circ$, l. in A., Eg., Bzl., l. in H_2SO_4 mit grünbrauner Farbe. — *Methoxy-3-methyl- β -benzoylacrylsäure*, $C_{12}H_{12}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_5(CH_2) \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, aus o-Kresolmethyläther u. Maleinsäureanhydrid in Ggw. von $AlCl_3$, gelbes Pulver aus Bzl., F. 113° , swl. in W., ll. in A., Bzl., Eg.; l. in H_2SO_4 mit grünbrauner Farbe. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 215. 4/11.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1626—40. Oktober. Manchester. Univ.) FRANZ.

Arthur George Perkin u. William Popplewell Bloxam, *Indican*. Teil I. (Kurzes Ref. über einen Teil dieser Arbeit: S. 410.) *Indican*, $C_{14}H_{17}O_2N + 3H_2O$, kristallisiert aus A. + Bzl. in wasserfreien Prismen, F. $176-178^\circ$, und kann in dieser Form aus A. umkristallisiert werden. Bei der Hydrolyse mit verd. SS. in Ggw. von Isatin entsteht in quantitativer Ausbeute Indirubin (ORCHARDSON, WOOD, BLOXAM, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 4; C. 1907. I. 847), während Indigotin nicht in theoretischer Menge aus Indican erhalten wird. Digeriert man Indican unter Ausschluß von Luft mit sd., verd. S., so tritt eine komplexe Rk. ein, bei welcher eine Spur Indol, Traubenzucker und braune, amorphe Substanzen gebildet werden. Der Hauptbestandteil der letzteren, *Indoxylbraun*, ist dem Indigbraun (Journ. Chem. Soc. London **91**. 279; C. 1907. I. 1272) in Zus. u. Eigenschaften sehr ähnlich, ist aber leichter l. in A. und zeigt auch sonst kleinere Abweichungen. Aus 1 kg Blätter von Indigofera Sumatrana wurden 30 g Indican erhalten. Das Aufarbeiten des Extraktes der Blätter von *I. arrecta* liefert weniger günstige Resultate, da sehr viel Verunreinigungen gleichzeitig gel. werden, die die Krystallisation des Indicans stören. Extrahiert man die wss. Lsg. des Indicans mit Ä. zur Entfernung desselben u. dampft die Lsg. dann ein, so scheidet sich aus der methylalkoh. Lsg. des Rückstandes auf Zusatz von Ä. die *Verb.* $C_6H_5O_6$ in farblosen Prismen, F. $185-187^\circ$, aus, welche kein Osazon zu bilden vermag. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 218. 4/11.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1715—28. Oktober. Leeds. Univ. Dyeing Departm. CLOTHWORKERS Research Lab.) FRANZ.

Albert Ernest Dunstan, Ferdinand Bernard Theodore Thole und John Samuel Hunt, *Die Beziehung zwischen Viscosität und chemischer Konstitution*. Teil I. *Die Viscosität von Pyridinlösungen*. Nach einem früher beschriebenen Verf. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 83; C. 1907. I. 1009) werden die *Viscositätskurven* von Lsgg. des *Pyridins*, α - und β -*Picolins* und *2,6-Lutidins* in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Die wss. Lsgg. dieser Basen geben Kurven, welche Maxima aufweisen, und deren Knickpunkte bei Konzentrationen von einfachen Molekularverhältnissen liegen. Für die Mischung von Pyridin und W. liegt das Maximum ungefähr bei $2C_5H_5N \cdot 5H_2O$; andere charakteristische Punkte deuten auf die Existenz von $2C_5H_5N \cdot 3H_2O$, $C_5H_5N \cdot 5H_2O$, $C_5H_5N \cdot 10H_2O$ und $C_5H_5N \cdot$ ca. $40H_2O$. Die Vis-

cositätskurven für α - u. β -Picolin sind fast identisch; die α -Verb. hat ein Maximum bei ca. $2C_6H_7N \cdot 5H_2O$, die β -Verb. bei ca. $C_6H_7N \cdot 2H_2O$. Die Methylgruppe der Picoline befördert im Vergleich zum Pyridin die Anlagerung von W. Löst man Pyridin in Bzl., so erhält man eine fast lineare Kurve; die Viscosität des Pyridins ist größer als die des Bzl., was für die höhere Assoziation des Pyridins spricht. Alkohol wirkt auf Pyridin dissoziierend, wie aus einem Minimum der Viscositätskurve des Gemisches folgt. 2,6-Lutidin und Alkohol geben ein Maximum bei $C_6H_7N \cdot 3C_6H_5O$. Die Dichtigkeitskonzentrationskurve von Pyridin-Wasser liefern fast dieselben Resultate wie die Viscositätskonzentrationskurven, ähnlich verhalten sich auch die der anderen Gemische. (Proceedings Chem. Soc. 23. 207. 4/11.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1728—36. Oktober. East Ham Technical Coll. Univ. Coll.)

FRANZ.

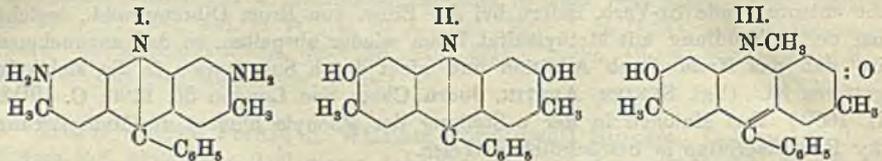
Albert Ernest Dunstan und Thomas Percy Hilditch, *Die Einwirkung von Brom auf 5-Phenylacridin und seine Halogenderivate*. 5-p-Chlorphenylacridin und die entsprechende Br-Verb. liefern bei der Einw. von Brom Dibromprodd., welche bei der Behandlung mit Methylsulfat Brom wieder abspalten, so daß anzunehmen ist, daß das Brom durch Addition und nicht durch Substitution in die Molekeln getreten ist. (Vgl. SENIER, AUSTIN, Journ. Chem. Soc. London 85. 1196; C. 1904. II. 1059.) Das Halogen in der p-Stellung des Phenyls hindert die Methylierung der Phenylacridine in beträchtlicher Weise.

5-p-Chlorphenylacridin (Vf. bezeichnen mit 5 die gewöhnlich mit 9 bezeichnete Mesostellung) wird analog der entsprechenden Bromverb. (DUNSTAN, STUBBS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2402; C. 1906. II. 801) bei zweitägigem Erhitzen von 8 g p-Chlorbenzoesäure, 10 g Diphenylamin und 16 g Chlorzink auf 180—200° unter Rückfluß erhalten; das Prod. wird mehrfach mit sd. A. ausgezogen und der Rückstand mit 4-n. H_2SO_4 behandelt; die sauren Lsgg. werden mit NH_3 gefällt; $C_{19}H_{11}NCl$ ist ein kristallinisches, gelbes Pulver aus A., das bis 270° nicht schm., wl. in k. A., Eg. mit grüner Fluorescenz; die intensive grüne Fluorescenz der Lsg. in k. konz. H_2SO_4 wird beim Verdünnen stark vermindert. — Chloroplatinat, $(C_{19}H_{11}NCl)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelber, amorpher Nd., der sich bei 267—270° zers. — Chromat, $(C_{19}H_{11}NCl)_2 \cdot H_2CrO_4$, gelber Nd., bei 250° noch beständig. — Pikrat, $C_{19}H_{11}NCl \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Krystalle aus A., F. 230° (Zers.). — 5-p-Chlorphenylacridinjodmethylat, $C_{19}H_{11}NClJ$, bei der Einw. von CH_3J in Methylalkohol auf die Base bei 130°, dunkelrote Krystalle, F. 192°, l. in A.; KOH fällt aus der alkoh. Lsg. ein gelbes, amorphes Carbinol; die Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert intensiv grün. — Die Einw. von 2 Br_2 auf die Base in Eg. bei eintägigem Kochen unter Rückfluß verläuft ohne HBr-Entw. und führt wahrscheinlich zum Additionsprod. $C_{19}H_{11}NClBr_2$, gelbe Nadeln aus Toluol, F. 176°; da das Dibrom 5-p-chlorphenylacridin ein Chromat, $(C_{19}H_{11}NClBr_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$, amorpher Nd., der bei 200—205° erweicht, bildet, so ist anzunehmen, daß die beiden Br nicht am N, sondern am Meso-C stehen. Beim Erhitzen des Dibromprod. mit CH_3J scheint eine normale Addition einzutreten; verwendet man aber Methylsulfat, so entsteht ein Methylsulfatadditionsprod. der ursprünglichen Monochlorbase, $C_{19}H_{11}NCl \cdot (CH_3)_2SO_4$, gelbe Nadeln, F. 220°, aus deren Filtrat KJ einen gelben Nd. vom F. 195° fällt, während das Jodmethylat der Monochlorbase bei 192° schm.

5-p-Bromphenylacridin und Br ergeben unter analogen Bedingungen Dibrom-5-p-bromphenylacridin, $C_{19}H_{11}NBr_2$, braune Krystalle, F. 212°, wl. in A., ll. in konz. H_2SO_4 mit tiefgrüner Fluorescenz. — Dichromat, $(C_{19}H_{11}NBr_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$, gelbes, amorphes Pulver, bei 210—215° Zers.; Pikrat, $C_{19}H_{11}NBr_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, rotbraunes Krystallpulver, F. 255° (Zers.). CH_3J wird nicht addiert; Methylsulfat scheint ähnlich wie mit der Cl-Verb. zu reagieren. — 10 g 5-Phenylacridin in 100 ccm Eg.

und 4 ccm Brom geben bei eintägigem Kochen unter HBr-Entw. ein *Tribrom-5-phenylacridin*, $C_{19}H_{13}NBr_3$, gelbe Nadeln aus Toluol, F. 180°. — Dichromat, $(C_{19}H_{13}NBr_3) \cdot H_2Cr_2O_7$, braunes, amorphes Pulver, bei 175° Zers. — Pikrat, $C_{19}H_{13}NBr_3 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 214°. CH_3J lagert sich nicht an die Tribromverb. an; Methylsulfat spaltet 2 Br ab. — Das von DUNSTAN und OAKLEY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 981; C. 1906. I. 1358) beschriebene Monobromphenylacridin liefert ein *Methosulfat*, $C_{19}H_{13}NBr \cdot (CH_3)_2SO_4$, gelbe Prismen, F. 210°, l. in A., Toluol, verd. H_2SO_4 ohne Fluorescenz, in konz. H_2SO_4 mit hellgrüner Fluorescenz. (Proceedings Chem. Soc. 23. 206—7. 4/11.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1659—66. Oktober. East Ham Technical College.) FRANZ.

Albert Ernest Dunstan und Louisa Cleaverley, *Benzoflavol (2,8-Dioxy-5-phenyl-3,7-dimethylacridin)*. Benzoflavin (I.) geht wie Chrysanilin (Journ. Chem. Soc. London 89. 1472; C. 1906. II. 1679) beim Erhitzen mit Säuren in die entsprechende Dioxyverb., Benzoflavol (II.), über, woraus zu schließen ist, daß die



beiden NH_2 die Stellungen 2 und 8 einnehmen. Der natürliche Farbstoff *Benzoflavin* wird für die Unters. von dem stets anwesenden Dextrin durch Schütteln mit verd. H_2SO_4 , wobei das wl. Sulfat entsteht, oder durch Umkrystallisieren des Acetats aus verd. Essigsäure befreit; die aus diesen Salzen durch Alkali gefällte freie Base hat die Zus. $C_{21}H_{19}N_3$. Bei zweitägigem Erhitzen mit 30%ig. H_2SO_4 im Rohr auf 180° entsteht *Benzoflavolsulfat*, $C_{21}H_{17}O_3N \cdot H_2SO_4$, das sich in dunkelroten Nadeln, aus Eg. umkrystallisierbar, abscheidet; das Salz ist wl. in W., ll. in Eg. mit dunkelgrüner Fluorescenz. Beim Eingießen der Lsg. in W. oder NH_3 wird das *Benzoflavol* (2,8-Dioxy-5-phenyl-3,7-dimethylacridin), $C_{21}H_{17}O_3N$, dunkelbraune Nadeln aus A., F. 255—260°, gefällt; es löst sich in H_2SO_4 mit blaugrüner Fluorescenz; nach dem Verdünnen der Lsg. erzeugen $FeCl_3$ u. $K_2Cr_2O_7$ gelbe Ndd.; die Lsg. in HCl ist rotgelb; unl. in Ä., wl. in Toluol, ll. in A. mit grüner Fluorescenz, die durch SS. verhindert wird, KJ und Bromwasser fällen die Lsg. in Eg. gelb; HNO_3 löst mit dunkelroter Farbe. Die starke Fluorescenz ist auf die hohe Symmetrie der Molekel zurückzuführen. Dichromat, $(C_{21}H_{17}O_3N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$, hellgelber Nd., der bis 250° nicht schm. Chloroplatinat, roter Nd. von anormaler Zus. $(C_{21}H_{17}O_3N)_4 \cdot H_2PtCl_6$, schm. nicht unter 275°. Pikrat, $C_{21}H_{17}O_3N \cdot C_6H_5O_7N_3$, braune Nadeln aus A., schm. nicht unter 270°. — *Diacetylbenzoflavol*, $C_{25}H_{21}O_4N$, aus der Base beim Erhitzen mit 2 Tln. Natriumacetat und 5 Tln. Essigsäureanhydrid und durch NH_3 gefällt, orangegelbe Krystalle aus absol. A., F. 239—242°, wl. in W., l. in A. mit starker Fluorescenz; Br fällt die alkoh. Lsg. gelb; H_2SO_4 löst mit blaugrüner Fluorescenz, die beim Erhitzen oder Verdünnen verschwindet. Dichromat, $(C_{25}H_{21}O_4N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$, gelbbrauner Nd., schm. nicht bis 250°. Chloroplatinat, $(C_{25}H_{21}O_4N)_4 \cdot H_2PtCl_6$, Krystallschuppen aus A. — *Dibenzoylbenzoflavol*, $C_{35}H_{25}O_4N$, nach SCHOTTENBAUMANN dargestellt, gelbe Flocken aus A. durch W. Chromat, $(C_{35}H_{25}O_4N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$, brauner Nd. — Bei der Methylierung des Diacetylbenzoflavols mit Methylsulfat entsteht das Sulfat der *Anhydrobase*, $C_{23}H_{19}O_2N$ (III.), die durch NH_3 frei gemacht wird; krystallisiert nicht, l. in A. mit geringer Fluorescenz, in SS. mit roter Farbe. Sulfat, $C_{23}H_{19}O_2N \cdot H_2SO_4$, braune Krystalle. Chloroplatinat, $(C_{23}H_{19}O_2N)_4 \cdot H_2PtCl_6$, brauner, amorpher Nd. Chromat, $(C_{23}H_{19}O_2N)_2 \cdot H_2CrO_4$. — *Diacetyl-*

benzoflavoljodmethylat, $C_{20}H_{25}O_4NJ$, aus Acetylbenzoflavin und CH_3J in Methylalkohol bei 130° , rote Nadeln mit grünem Schimmer, liefert mit Alkali die eben beschriebene Anhydrobase. (Proceedings Chem. Soc. 23. 206. 4/11.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1619—25. Okt. East Ham Technical College.) FRANZ.

P. Biginelli, *Wahre und falsche Handelstannate von Chinin*. Vf. zieht aus seinen Unterss. folgende Schlüsse. Gerbsäure vermag sich an die gewöhnlichen Chininsalze zu addieren unter B. meist gelblicher Verb. Durch Einw. von Gerbsäurelsgg. auf die gewöhnlichen Chininsalze (Sulfate und Chlorhydrate) erhält man stets Verb., die aus den Chininsalzen, von denen man ausgegangen ist, und aus wechselnden Mengen Gerbsäure sich zusammensetzen. Solcher Natur sind auch viele *Tannate* des Handels und des Gebrauchs. Derartige Verb. weisen oft die Eigenschaften der Chininsalze auf, aus denen sie dargestellt worden sind, und sind natürlich auch keine wahren Tannate, sondern zweckentsprechend als Pseudo-, bzw. falsche Tannate zu bezeichnen. Man kann Pseudotannate konstanter Zus. erhalten, wenn man unter ganz gleichen Bedingungen arbeitet, besonders wenn man vor dem Trocknen an der Luft die Verb. einige Stunden auf $30\text{--}40^\circ$ erhitzt oder geschm. in der doppelten Gewichtsmenge W. hält, so daß sie etwa $11\text{--}12\%$ W. aufnehmen können. Der $\%$ -Gehalt an Chinin kann in diesen Pseudotannaten von $18\text{--}39\%$ schwanken; besonders beachtenswert sind die Pseudotannate von Chinindichlorhydrat und basischem Chininsulfat. Gerbsäure vermag weder H_2SO_4 noch HCl aus ihren Verb. mit Chinin zu vertreiben, dagegen sind diese es imstande unter B. falscher Tannate mit der freigemachten S. Wahre Tannate erhält man auch nicht nach den Vorschriften der deutschen oder schweizerischen Pharmakopoe noch nach den Angaben in SCHMIDT's Lehrbuch der Chemie. Falsche Tannate sind: a) Derivate von Chinindisulfat: 1. $(C_{20}H_{24}O_2N_2, H_2SO_4)_4, 5C_{14}H_{18}O_9, 13H_2O$; 2. $(C_{20}H_{24}O_2N_2, H_2SO_4)_3, 5C_{14}H_{10}O_9, 20H_2O$ und 3. $(C_{20}H_{24}O_2N_2, H_2SO_4)_2, 7C_{14}H_{10}O_9, 25H_2O$; b) Derivate von basischem Chininsulfat: $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2, H_2SO_4, 5C_{14}H_{10}O_9, 20H_2O$; c) Derivate von Chinindichlorhydrat: 1. $(C_{20}H_{24}O_2N_2, 2HCl)_2, 5C_{14}H_{10}O_9, 13H_2O$ u. 2. $C_{20}H_{24}O_2N_2, 2HCl, 5C_{14}H_{10}O_9, xH_2O$. Wahre Tannate, d. h. solche, die ausschließlich aus Chinin u. Gerbsäure bestehen, erhält man, wenn man die Lsgg. der Bestandteile in bestimmten Verhältnissen vereint. Von diesen beschreibt Vf. I. die Verb. $C_{20}H_{24}O_2N_2, C_{14}H_{10}O_9, 3H_2O$. B. aus äth. oder alkoh. Lsgg. von Gerbsäure und Chinin, Mol. für Mol. Amorphes, fast weißes Pulver, swl. in W., die wss. Lsg. reagiert basisch gegen Lackmus. Nimmt, im Vakuum getrocknet, an der Luft 2 Mol. H_2O wieder auf. Die wss. Lsg. zers. sich besonders in der Wärme unter B. von II. $C_{20}H_{24}O_2N_2, 2C_{14}H_{10}O_9, 6H_2O$. B. aus einer äth. oder alkoh. Lsg. von 1 Tl. Chinin durch eine gleiche Lsg. von 2 Tln. Tannin oder aber aus I. in der Kälte durch Behandlung mit einer wss. Lsg. der ber. Menge Tannin im Mörser. Amorphes, dunkelweißes Pulver von saurer Rk. gegen Lackmus, beständiger u. löslicher als I. Nimmt, im Vakuum getrocknet, an der Luft nur $3H_2O$ wieder auf. III. $C_{20}H_{24}O_2N_2, 3C_{14}H_{10}O_9, 10H_2O$. B. bei Zusatz einer alkoh. oder äth. Chininlsg. zu einer ebensolchen Lsg. von überschüssiger Gerbsäure oder aus I. oder II. durch Verrühren mit einer k., wss., überschüssigen Gerbsäurelsg. Gelbliches Pulver, bei 68° etwa erweichend, löslicher und weniger beständig als I. und II., in letzteres besonders in w., wss. Lsg. übergehend. — *Chininantannacetat*, $C_{20}H_{24}O_2N_2, C_{14}H_{10}O_9, 2C_2H_4O_2, 6H_2O$. B. aus dem Tannat I. durch überschüssige, wss. Essigsäure. Wenig beständige Verb. (Gaz. chim. ital. 37. II. 205—26. 20/9. Rom. Chem. Lab. Öffentl. Ges.-Amt.) ROTH-Cöthen.

Physiologische Chemie.

C. Gerber, *Eigene beschleunigende Wirkung des Natriumfluorids auf die Koagulation der Milch durch die pflanzlichen Fermente.* (Vgl. S. 1637.) Nach JAVILLIER verzögern oder verhindern die Alkalifluoride u. -oxalate die Koagulation der Milch durch die pflanzlichen Fermente, je nachdem ob diese Salze der Milch in geringerer oder größerer Menge zugesetzt werden. Da jedoch die Kalksalze wirksame Beschleuniger der Koagulation sind, so kann der Zusatz eines Alkalifluorids oder -oxalats sehr wohl eine Verzögerung der Rk. bewirken, ohne daß man berechtigt ist, diese Salze als spezifische Verzögerer der Koagulation zu betrachten. Es genügt z. B., daß die beschleunigende Wrkg. dieser Alkalisalze eine geringere ist, als diejenige der Ca-Salze, damit sie durch die Fällung der Ca-Salze maskiert wird. Dies ist beim Natriumfluorid in der Tat der Fall. Bringt man wachsende Mengen von NaF längere Zeit mit roher oder gekochter Milch zusammen und läßt gleichzeitig bei 55° Feigen-, bezw. Broussonetiasaft auf dieselbe einwirken, so beobachtet man, daß das NaF die Koagulation anfangs schwach beschleunigt, dann verzögert, weiterhin, sobald seine Menge 30—40 Millimol. pro l beträgt, aufhebt, dann aber bei einer Menge von 60—70 Millimol. von neuem hervorruft, bei weiter steigender Menge anfangs wiederum beschleunigt, um sie von 120 Millimol. an nochmals zu verzögern und schließlich endgültig aufzuheben. Die durch die Fällung der Ca-Salze hervorgerufene Unterbrechung der Kurve kann durch einen Zusatz von NaCl zur fluorierten Milch aufgehoben werden, indem das NaCl zu der Zeit, wo sämtliches Ca gefällt, die vorhandene NaF-Menge aber zu gering ist, um eine Beschleunigung der Koagulation zu bewirken, letztere auslöst. NaF und NaCl beeinflussen die Koagulation der Milch durch Pflanzenfermente in nahezu gleich starkem Maße. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 689—92. [21/10.*].) DÜSTERBEHN.

L. Guignard, *Über die Cyanwasserstoffmengen, welche von unter Pariser Klima kultiviertem Phaseolus lunatus L. gebildet worden sind.* (Vgl. Bull. d. Sciences Pharmacol. 13. 129; C. 1906. II. 1849.) Vf. hat Bohnen der verschiedenen Abarten von Phaseolus lunatus bei Paris kultiviert. Die Pflanzen entwickelten sich bedeutend langsamer, als die einheimischen Bohnen, am besten gediehen noch die Lima- und Capbohnen, weniger gut die Birma-, am schlechtesten die Javabohnen. Die Best. des HCN-Gehalts der reifen, 1906 geernteten Bohnen u. voll entwickelten grünen Blätter hatte folgendes Ergebnis:

Abart	Farbe der Bohnen	HCN-Menge in 100 g		Abart	Farbe der Bohnen	HCN-Menge in 100 g	
		Bohnen	Blättern			Bohnen	Blättern
Lima .	weiß	0,008	0,030 0,026	Java .	schwarz	0,140	0,060 0,056
Cap . .	marmoriert	0,010	0,034 0,036	„	violettbraun	0,158	0,047 0,049
Birma	rot	0,019	0,027 0,031	„	havanna	0,225	0,048 0,057
Java .	weiß	0,122	0,053 0,050	„	hellbraunmit viol. Streifen	0,360	0,063 0,059

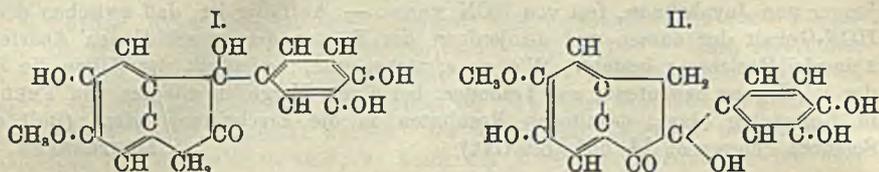
Die ein Jahr später (1907) bei verschiedenen dieser Abarten wiederholten Bestst. ergaben zum Teil die gleichen, zum Teil etwas von den vorjährigen abweichenden Zahlen. Schwarze Javabohnen enthielten z. B. 1907 0,049, Capbohnen

0,041, Birmabohnen 0,039% HCN. Die grünen Stengel der Javabohnen lieferten im Sommer bis zu 0,20, die schotentragenden Stengel der Capbohnen im September noch 0,13% HCN, während die Wurzeln der gleichen Pflanzen, mit Ausnahme ganz junger von Javabohnen, frei von HCN waren. — Auffällig ist, daß zwischen dem HCN-Gehalt der Samen und demjenigen der Blätter der verschiedenen Abarten keinerlei Beziehung besteht. Wie zu erwarten war, beeinflußt das Klima die B. der HCN ganz bedeutend, was besonders bei einem Vergleich mit den von TREUB in Buitenzorg (Java) erhaltenen Resultaten in die Erscheinung tritt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 585—69. Okt.) DÜSTERBEHN.

Tadasu Salki, *Anti-Inulase*. Aus seinen Verss. mit *Inulase* aus *Aspergillus niger* an Kaninchen folgert Vf., daß im normalen Kaninchenserum weder ein Inulin spaltendes Enzym, noch ein Inulaseantikörper vorkommt. Auch Sucrase und der zugehörige Antikörper konnten nicht aufgefunden werden. Ein Zusatz von Serum verhindert die spaltende Wrkg. von Inulase unabhängig von der Anwesenheit von Protein oder Alkali. Die HCl-Hydrolyse wird durch Serum nicht gehemmt. Durch Injektion von Inulase bildet sich im Kaninchenserum ein Antikörper der Inulase. Das Antiserum weist verschieden stark hemmende Wrkgg. auf die Inulin verdauende und die Rohrzucker spaltenden Eigenschaften bezw. auf Inulasepräparate aus. Es scheint, daß in dem Präparat Inulase aus *Aspergillus niger* die Inulin spaltende Kraft und die Aktivität der Sucrase unabhängig voneinander bestehen. Auf Intestinalsucrase übte das Antiserum keinen oder nur sehr geringen Einfluß aus. (Journ. of Biol. Chem. 3. 395—402. 13/7. New-York City Department of Health. Research Lab. Wm. H. PARK, Director.) BRAHM.

Gustav Mossler, *Über die chemische Untersuchung von Eriodictyon glutinosum*. II. Mitteil. (Vgl. LIEBIGS Ann. 351. 233; C. 1907. I. 1208.) Vf. konstatiert, daß die Ergebnisse der Unters. von POWER u. TUTIN (Pharmaceut. Review 24. Nr. 10; vgl. auch C. 1907. II. 246. 916) über Eriodictyon glutinosum u. seiner Unters. im wesentlichen dieselben sind. Das Eriodictyol, $C_{15}H_{13}O_6$, jener glaubt er als Acetylderivat, weiß, in A. swl., F. 182°, als Nebenprod. bei der Darst. des Acetylderivats des Eriodictyonons erhalten zu haben. — Er setzt in vorliegender Arbeit die Unters. des Eriodictyonons (von POWER u. TUTIN Homoeriodictyol genannt) fort. In Essigäther gel. $[\alpha]_D^{20} = -28,21^\circ$. — Die Einw. von Br erfolgt nicht unter Addition an doppelte Bindungen, wie früher angenommen wurde, sondern, indem 2 H-Atome durch Br substituiert werden; auf das Acetylderivat wirkt Br nicht ein wegen der Anhäufung der sauren Gruppen. — Phenylhydrazon, $C_{16}H_{14}O_5(N \cdot NH \cdot C_6H_5)$, in essigsaurer Lsg. dargestellt, aus A. gelbe Krystalle, F. 184—186°. Da das Acetylderivat des Eriodictyonons außerdem ein Oxim liefert, ist die Eigenschaft des letzten Sauerstoffatoms als doppelt gebunden sichergestellt; es ist als Ketonsauerstoff aufzufassen, da Oxydationsverss. ergebnislos waren. — Die Kalischmelze des Eriodictyonons führte zu vollständiger Verharzung. Bei der Spaltung durch Erhitzen mit rauchender HCl im Rohr auf 120° wurde Brenzcatechin und wahrscheinlich Homobrenzcatechin erhalten. Vf. schließt daraus auf die Anwesenheit eines zweiten Benzolkerns. — Bei der Methylierung mit Diazomethan trat eine Methoxylgruppe neben der schon vorhandenen ein. Verb. $C_{15}H_{10}O_4(OCH_3)_2$, aus A. farblose Prismen, swl. in Ä., F. 160°, reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., l. mit gelber Farbe in Ammoniak oder Lauge, beim Erwärmen Rotfärbung, beim Ansäuern wurde eine harzige Substanz zurückerhalten. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. intensiv rot. Bei nochmaliger Einw. von Diazomethan auf das methylierte Prod. traten zwei weitere Methoxylgruppen ein. Verb. $C_{15}H_8O_4(OCH_3)_4$, aus absol. A. gelbe Nadeln, F. 162°, unl. in Alkali, mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. keine Farbenrk. — Eriodictyonon

enthält also neben der Methoxy]gruppe noch drei Phenolhydroxyle u. ein tertiäres Alkoholhydroxyl. — Bei der Kalischmelze des methylierten Körpers wurde wahrscheinlich *Protocatechusäure* erhalten. — Zum Schluß diskutiert Vf. die Konstitu-



tionsformel des Eriodictyonons und stellt die beiden möglichen Formen I. und II. auf, die beide den erhaltenen Spaltungsprodd. gerecht werden. (Monatshefte f. Chemie 28. 1029—39. 25/9. [13/6.*] Wien. Chem. Lab. des allg. österr. Apothekervereins.)

BUSCH.

Em. Perrot und A. Goris, *Über die chemische Zusammensetzung der Colanüsse*. Bericht über die älteren u. neueren Unterss. auf diesem Gebiete. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 576—93. Okt.)

DÜSTERBEHN.

Ralph W. Langley, *Die Zusammensetzung einiger essbarer Samen aus China*. Vf. berichtet über eine Unters. der Samen des chinesischen Lotus (*Nymphaea tetragona*), der süßen chinesischen Mandel (*Prunus Amygdalus*) u. der Gingkonuß (*Ginkgo biloba*). Es wurden nur die essbaren Anteile untersucht. Bei der Gingkonuß machten die Kerne 59%, die Schalen 41% des Gesamtgewichtes der Nüsse aus. Im allgemeinen wurden die von der Association of Official Agricultural Chemists angegebenen Methoden benutzt.

Der Wassergehalt der lufttrockenen Samen beträgt 15,7% bei Gingkonüssen, 12,2% bei Lotussamen und 7,3% bei Mandeln. Die Ergebnisse der weiteren Bestimmungen finden sich in der folgenden Tabelle:

	Gingkonüsse %	Lotussamen %	Mandeln %
Protein (N × 6,25)	13,1	21,3	25,0
Stärke	67,9	47,0	nichts
Fett (Ätherextrakt)	2,9	2,6	57,3
Asche	3,4	4,5	2,7
Faser	1,0	2,8	3,1
Pentosane	1,6	3,6	3,8
Saccharose	nicht bestimmt	nicht bestimmt	2,1

Die Unters. der Asche führte zu folgenden Resultaten:

	Gingkonüsse %	Lotussamen %	Mandeln %
Fe ₂ O ₃	0,05	0,08	Spuren
Mangan	Spuren	Spuren	Spuren
CaO	1,0	6,25	10,70
MgO	7,0	9,23	13,80
P ₂ O ₅	14,7	37,00	37,50
Na ₂ O	Spuren	0,1	Spuren
K ₂ O	55,2	36,9	34,6

Bei der Dest. der Lotussamen mit n. H₂SO₄ konnte im Destillat keine HCN nachgewiesen werden. Sie enthalten demnach kein HCN abspaltendes Glucosid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1513—15. Oktober. New-Haven. Conn. Yale Univ.)

ALEXANDER.

A. A. Wells und Grant S. Reeder, *Die Frucht von Celestrus scandeus und Solanum dulcarum*. Der wss. Extrakt der Beeren von *Celestrus scandeus* reduziert FEHLINGSche Lsg.; die schnelle B. eines Nd. auf Zusatz von Phenylhydrazin und Natriumacetat deutet auf Fructose. Seine saure Rk. ist auf anwesende Weinsäure zurückzuführen. FeCl_2 färbt schwarz, KCN rot, was für Gallussäure spricht. *Fisetin* wird an der B. eines orange Nd. durch Bleiacetat erkannt. Beim Auskochen der getrockneten Kerne mit A. geht Palmitinsäure neben geringen Mengen unbekannter Stoffe in Lsg. Den zerstoßenen Kernen entzieht sd. A. Olein und Palmitin. — In den Früchten von *Solanum dulcarum* wird Weinsäure, Citronensäure, Palmitin, Olein u. ferner Atropin durch die Ndd. mit Tannin, Jodjodkalium und Ammoniummetavanadinat nachgewiesen. (Chem. News 96. 199—200. 25/10. [2/10.] Cornell College Chem. Lab.)

FRANZ.

Wilfred H. Manwaring, *Quantitative Methoden mit hämolytischem Serum*. Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß es zurzeit eine quantitative Untersuchungsmethode mit hämolytischem Serum, die sich für die Praxis eignete, nicht gibt. (Journ. of Biol. Chem. 3. 387—89. 13/6. Indiana. Univ. Pathol. Lab.)

BRAHM.

Erwin Brand, *Über das Verhalten der Komplemente bei der Dialyse*. Nach den Angaben FERRATAS zerfallen die Komplemente bei der Dialyse gegen fließendes W. in zwei Komponenten, von denen die eine im ausgefallenen Globulinnd. enthalten, die andere in der Fl. gel. geblieben ist. Jede der beiden Komponenten ist unwirksam, in salzhaltiger Lsg. üben sie vereint die komplementäre Wrkg. aus. Der im Globulinnd. vorhandene Anteil erwies sich bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 55° thermostabil, die in der Fl. befindliche Komponente labil. Danach müßte das bisher einheitlich gedachte Komplement aus 2 Substanzen, deren Zusammenwirken in salzhaltiger Lsg. erst die komplementäre Funktion vermittelt, bestehen.

Vf. unterzog diese Verss. einer Nachprüfung. Seine Unterss. bestätigten die Angaben FERRATAS über den Zerfall des Komplementes u. zeigten, daß bei isolierter Einw. eine der beiden Komponenten auf ambozeptorbeladene Blutzellen nur die im Nd. befindliche gebunden wird. Die Komponente des Nd. bezeichnet Vf. als „Mittelstück“, diejenige des Abgusses als „Endstück“. Beim Aufnehmen des Nd. in physiologischer NaCl-Lsg. verliert das „Mittelstück“ rasch die Fähigkeit, zusammen mit dem Endstück als Komplement zu wirken. In W. aufgeschwemmt, bleibt das Sediment dagegen inaktiv. Das durch Aufenthalt in physiologischer NaCl-Lsg. zur direkten kombinierten Wrkg. mit dem „Endstück“ untauglich gewordene „Mittelstück“ wird von den ambozeptorbeladenen Blutzellen noch gebunden und erweist sich dann bei nachträglichem Zusatz des „Endstückes“ aktiv. „Mittelstück“ u. „Endstück“ erwiesen sich im Gegensatz zu den Angaben FERRATAS beim Erhitzen auf 55° ohne Unterschied thermolabil. (Berl. klin. Wchschr. 44. Nr. 34. Frankfurt a. M. Inst. f. experim. Therap. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Rudolf Hecker, *Beiträge zur Kenntnis der hämolytischen Komplemente*. Die Verss. erstreckten sich auf die hämolytische Wrkg. der Seifen, die Wrkg. von Alkali und S. auf die Komplemente und das Verhalten der Komplemente bei der Dialyse.

Die hämolytische Wrkg. des ölsäuren Na wird durch aktives und inaktives Kaninchenserum gehemmt. Der Nachweis, daß inaktive Gemische von Natriumoleat und Serum auf ambozeptorbeladenes Blut noch hämolytisch wirken, konnte nicht erbracht werden. Soweit dies bei Verwendung aktiven Serums der Fall war, mußte die eingetretene Hämolyse auf den Komplementgehalt des Serums bezogen werden. Ambozeptorbeladenes Blut erwies sich der Hämolyse durch ölsaures Na gegenüber etwas resistenter als natives Blut. — NaOH zerstört in größerer Menge

die Komplemente, in geringerer Menge bewirkt es eine inaktive Modifikation des Komplementes, die beim Neutralisieren wieder wirksam wird (in Übereinstimmung mit v. LIEBERMANN). — Durch HCl wird das Komplement dauernd inaktiviert. — Die bei der Dialyse des Meerschweinchenserums im Sediment erhaltene Komplementkomponente, das „Mittelstück“ BRANDS (vgl. vorstehendes Referat), bewahrt nicht nur im W., sondern auch in 7,8%ig. Rohrzuckerlsg. seine Reaktionsfähigkeit. Während dieses „Mittelstück“ in NaCl-Lsg., wie BRAND zeigte, unfähig wird, im Verein mit dem „Endstück“ („Abgußkomponente“) als Komplement zu wirken, bewahrt das bezalzene Gesamtdialysat, ebenso wie das salzfreie die Aktivität. Das durch den Aufenthalt in NaCl-Lsg. alterierte NaCl-Mittelstück erweist sich auch dann wirksam, wenn es vor dem Zusatz des Endstückes zu den ambozeptorbeladenen Blutzellen zugesetzt wird, ohne daß es notwendig ist, vor dem Zufügen des Endstückes die Zwischenfl. zu entfernen. Das NaCl-Mittelstück hemmt die Hämolyse durch wirksames Komplement, ebenso wie diejenige durch die kombinierte Wrkg. von „Mittelstück“ und „Endstück“. Die Hemmung ist in letzterem Falle stärker, wenn das NaCl-Mittelstück vor Zusatz von Blut u. Ambozeptor mit beiden Komponenten, als wenn es nur mit dem Endstück digeriert wird und erst später der Zusatz des wirksamen Mittelstückes erfolgt. Die Bindung des NaCl-Mittelstückes an die ambozeptorbeladene Blutzelle wird durch das Endstück verhindert. Es ergibt sich die Anschauung, daß das Mittelstück in NaCl-Lsg. derart alteriert wird, daß es eine höhere Avidität zum Endstück erhält, nach der Vereinigung mit diesem aber seine Reaktionsfähigkeit zur ambozeptorbeladenen Blutzelle einbüßt. Die Bindung des Mittelstückes an letztere erfolgt auch bei 0°, diejenige des Endstückes an das durch die ambozeptorbeladene Zelle verankerte Mittelstück nur bei höherer Temperatur. Es erscheint daher die Möglichkeit gegeben, daß die Spaltung des aktiven Hämolsins in der Kälte nicht zwischen Ambozeptor und Komplement, sondern zwischen Mittelstück u. Endstück erfolgt. (Arbb. a. d. Kgl. Inst. f. experim. Therap. zu Frankfurt a. M. 1907. Heft 3. 39—60. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

H. Bechhold, *Die elektrische Ladung von Toxin und Antitoxin*. Vf. hat mit seinem neuen Überführungsgapp. (vgl. S. 661. 1374) schon vor 1½ Jahren Verss. angestellt, um die Wanderungsrichtung von *Diphtherietoxin*- u. *-antitoxin im elektrischen Stromgefälle* festzustellen. Es zeigte sich, daß das Toxin an der Anode etwas abgeschwächt wird; für das Antitoxin ist die Wanderungsrichtung nicht ausgesprochen, u. das nicht neutrale, überschüssiges Toxin enthaltende Toxin-Antitoxingemisch hat etwas mehr Neigung, nach der Kathode zu wandern. Kürzlich veröffentlichten FIELD u. TEAGUE (Journ. of experim. Med. 9. 86) eine Arbeit über die elektrische Ladung von Toxin u. Antitoxin, die Vf. veranlaßt, seine damaligen Resultate jetzt bekannt zu geben. Gegen die Verss. der Genannten ist kein Einwand zu erheben, jedoch kann Vf. den Schlüssen, die FIELD und TEAGUE daraus ziehen, nicht zustimmen. Letztere folgern nämlich, daß die Kombination von Toxin u. Antitoxin keine wahre chemische Rk. darzustellen scheint, sondern die Adsorption eines Kolloids durch ein anderes. Daß nur Substanzen mit entgegengesetzter elektrischer Ladung wahre chemische Rkk. eingehen können, ist nicht zutreffend. Es verdient nur diejenige Hypothese über die Absättigung von Toxin u. Antitoxin Beachtung, die die spezifische Natur der Toxin-Antitoxinbindung berücksichtigt. Handelt es sich um eine bloße Adsorptionserscheinung, so wäre es nicht verständlich, warum das Diphtherietoxin gerade nur vom Diphtherieantitoxin und nicht auch vom Tetanusantitoxin oder gar den Körpergeweben abgesättigt wird. Durch die vom Vf. veröffentlichte Methode der „Ultrafiltration“ (S. 661) ließe sich diese Frage schon eher entscheiden. Es ist wohl möglich, daß bei der Bindung von Toxin u. Antitoxin auch die Molekulargröße der Stoffe eine Rolle spielt, aber keine Tatsache berechtigt heute zu der

Annahme, daß der physikalische Zustand allein die Toxin-Antitoxinabsättigung erkläre, daß es auf keinen Fall eine chemische Bindung sei. (Münch. med. Wchschr. 54. Nr. 39. Frankfurt a. M. K. Inst. f. exper. Therap.; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

S. S. Maxwell, *Ist die Leitung eines Nervenimpulses ein chemischer oder physikalischer Prozeß?* Durch Verss. verschiedener Forscher schien der Nachweis erbracht, daß der Nervenreiz ein physikalischer und kein chemischer Prozeß ist. Man versuchte den Nachweis von chemischen Zersetzungsprodd. in gereizten Nerven, den Nachweis von Temperaturänderungen, ferner die Anwesenheit von O für den Nerv nachzuweisen. Vf. gelang es, an den Fußnerven von *Ariolimex columbianus* den Nachweis zu erbringen, daß der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit des Nervenimpulses bestimmt darauf hindeutet, daß ein chemischer Prozeß vorliegt, wenn auch kein Oxydationsprozeß. Die genaue Versuchsanordnung und die ausführlichen Tabellen sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 3. 359—85. 12/6. California. Univ. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab.) BRAHM.

Lorenzo Giunti, *Molekularkonzentration des Harns unter dem Einfluß verschiedener hypotonischer natürlicher Mineralwässer.* Die therapeutische Wrkg. der natürlichen Mineralwässer wurden bisher nach ihrer analytisch ermittelten Zus. beurteilt, doch stimmte diese Beurteilung nicht immer mit der praktischen Erfahrung überein, in diesen Fällen gibt die Ionentheorie befriedigende Erklärungen. In den Mineralwässern sind nicht allein die Elemente als solche, sondern vor allem ihr physikalischer Zustand maßgebend für die Wrkg. Vf. bespricht alle physikalisch-chemischen Erscheinungen, die für gelöste Stoffe in Betracht kommen können, und gibt einen Überblick über die Studien, die bisher in dieser Richtung gemacht worden sind. Besonders hervorzuheben ist die Arbeit von P. CASCANI (Verh. d. 5. nation. Kongr. f. Hydrologie und Klimatol. 1898. 127. Parma) der die Molekularkonzentration der Wässer mit derjenigen des Bluteserums vergleicht, er unterscheidet *hypo-, iso- und hypertonsche Mineralwässer*, je nachdem ihr osmotischer Druck kleiner, gleich oder größer ist, wie derjenige des Bluteserums (vergl. BERGELL und LABAND, Ztschr. f. klin. Med. 61. 128; C. 1907. II. 1143).

Vf. stellte Verss. mit folgenden *Mineralwässern* *Fiuggi* (Prov. Rom), *Ferrarelle* (Prov. Caserta), *Sardara* (Prov. Cagliari), *Tettuccio* (Montecatini, Prov. Lucca) bei Menschen und Tieren an. Diese 4 Wässer weisen, obwohl sie alle hypotonisch sind, unter sich bemerkenswerte Unterschiede auf. Bei *Fiuggi* nähert sich das $\Delta = -0,005^\circ$ dem des destillierten W., während bei *Tettuccio* das $\Delta = -0,471^\circ$ dem des menschlichen Bluteserums ($\Delta = -0,56^\circ$) nahe kommt. Bei *Sardara* beträgt $\Delta = -0,155^\circ$, bei *Ferrarelle* $\Delta = -0,146^\circ$. Die chemisch in Betracht kommenden Resultate der Verss. lassen sich in folgendem zusammenfassen: 1. Bei andauernem und ausschließlichem Gebrauche der angegebenen Wässer veränderte sich die tägliche Menge des Urins nicht merklich, während sich die D. und die Molekularkonzentration vergrößerte. 2. Die größte Menge des Urins wird in den ersten zwei Stunden nach der Aufnahme der Wässer ausgeschieden, nach und nach vermindert sich die Menge, bis nach 5—6 Stunden der Einfluß der Wässer verschwunden ist. Die D. u. der osmotische Druck der nacheinander ausgeschiedenen Urinmengen steht im umgekehrten Verhältnis zum Volumen, sodaß nach 2 Stunden der Urin die geringste Molekularkonzentration und die geringste D. hat. Die hypotonischen Mineralwässer haben also den entgegengesetzten Effekt wie die hypertonschen, von denen NAGELSCHMIDT zeigte, daß nach 2 Stunden ihrer Aufnahme das Δ des Urins sein Maximum erreicht. 3. Die Zunahme der D. und des osmotischen Druckes, die innerhalb 24 Stunden, während des Gebrauches hypotonischer Wässer beobachtet wird, kann mehrere Tage unverändert anhalten oder auch kurz

nach dem Aussetzen mit dem Trinken der Wässer aufhören. 4. Man kann annehmen, daß das Δ des Urins, welches die Molekulardiurese angibt, im direkten Verhältnis zum Δ des eingeführten W. steht und daß demnach die Wrkg. des W. auf den Stoffwechsel in direktem Verhältnis zu seinem osmotischen Druck steht. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 469—519. Aug. Sept. [Juli.] Cagliari. Ist. di Patol. Gener. d. R. Univ.) HEIDUSCHKA.

William Salant, *Der Einfluß von Äthylalkohol auf den Stoffwechsel des Leberglykogens*. Vf. führte seine Unterss. an Kaninchen unter verschiedenen Bedingungen aus. Bei hungernden Tieren mit schwacher Glykogenanhäufung in der Leber zeigte sich, daß A. die Anhäufung von Glykogen in der Kaninchenleber nicht begünstigt. Auch konnte keine fett- und kohlehydratsparende Wrkg. festgestellt werden. Hungernde Kaninchen mit n. Glykogenvermehrung zeigten auf große Alkoholdosen eine beschleunigte Umwandlung des Leberglykogens. Das Glykogen wurde nach PFLÜGER bestimmt, Glucose nach ALLIEN. (Journ. of Biol. Chem. 3. 403—18. 28/8. Columbia Univ. Lab. f. Biolog. Chem. und New-York. College of Physicians and Surgeons.) BRAHM.

Th. Weyl, *Toxikologischer Vergleich zwischen Chinisol, Lysol und Kresol*. Das Chinisol ist, wie die Unters. ergab, für das Kaninchen vom Magen aus ebenso giftig, wenn nicht giftiger, wie Lysol, von der Subcutis aus sogar 100% giftiger, vom Peritoneum aus aber etwa 50% ungiftiger als Lysol. Wenn es daher gestattet ist, die am Kaninchen gewonnenen Resultate auf den Menschen anzuwenden, so müßte der Verkauf des Chinisols offenbar in gleicher Weise geregelt werden, wie es für das Lysol bereits geschehen ist. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 34. Heft 1. Charlottenburg. Speziell physiol. Abt. des Physiolog. Inst. d. Univ.; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Joseph H. Williams, *Die Herstellung alkoholischer Extrakte*. Es wird ein aus Perkolator, Rückflußkühler, zwei Kolben u. einigen Verbindungsrohren zusammengesetzter *Extraktionsapparat* beschrieben, der zur Herst. fester und flüssiger alkoh. Extrakte dienen soll. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 534. 26/10.) HENLE.

F. Zernik, *Bromural*. Der als Schlafmittel unter dem Namen Bromural in den Handel kommende α -Bromisovalerianylharnstoff, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, dargestellt nach D. R. P. Nr. 185962 (S. 655), bildet weiße Nadeln, die nach wiederholtem Lösen in wenig w. A. u. Ausfällen der Lsg. mit W. entgegen den Angaben der Literatur konstant unter vorherigem Erweichen bei 154° schm. Sie sind ll. in h. W., A., Ä. u. Alkalien, swl. in k. W. und sublimieren beim Erhitzen. Beim Kochen mit HNO_3 oder 50%ig. H_2SO_4 tritt teilweise Zers. unter Auftreten des Baldriansäuregeruchs, aber ohne Abspaltung von Brom, beim Kochen mit 10%ig. Natronlauge teilweise Zerlegung unter Entw. von NH_3 und Abspaltung von Brom ein. Werden 3 g Bromural mit 40 ccm alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, so scheidet sich ein Gemisch von KBr u. KCN ab unter gleichzeitiger B. von Isopropylhydantoin, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}$. Führt man die Operation mit 20 ccm alkoh. n. Kalilauge aus, so entsteht KCN nur in Spuren. Das *Isopropylhydantoin* scheidet sich aus W. in weißen, derben Kristallen vom F. 216—217° aus, swl. in k., leichter in h. W. u. A., wl. in Ä., l. in

w. Alkalilaugen unter schwacher Rotfärbung u. Entw. von NH_3 , sublimiert unter Ausstoßung der gleichen Dämpfe, scheidet beim Kochen mit verd. H_2SO_4 ölige, in Ä. l. Tropfen ab. — Die Angabe der Literatur, daß bei der Behandlung des Bromurals mit alkoh. Natriumäthylatlg. Dimethylacrylsäure vom F. 208° entsteht, ist also unzutreffend. — Das Bromural des Handels vom F. 147° ist noch nicht völlig rein. (Apoth.-Ztg. 22. 960—61. 6/11. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.)

DÜSTERBEHN.

Aba Sztankay, *Über das Theobrominnatrium — Natrium anisicum* (= *Anisothobromin*). Zur Darst. des Anisothobromins, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4) \cdot \text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \cdot \text{COONa}$, (vgl. Pharm. Post 40. 322; C. 1907. I. 1806), löst man 45 g Theobromin in einer verd. alkoh. Lsg. von 10 g NaOH, mischt die Fl. mit einer zur Entfernung der absorbierten CO_2 zuvor längere Zeit gekochten Lsg. von 38 g Anissäure und 21 g NaHCO_3 und dampft das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne. (Pharm. Post 40. 154—55. 24/2. Bäh.)

DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

D. J. Hissink, *Der Einfluß verschiedener Salzlösungen auf die Durchlässigkeit des Bodens*. Vf. läßt verschiedene Salzlsgg. unter ganz gleichen Bedingungen, zu

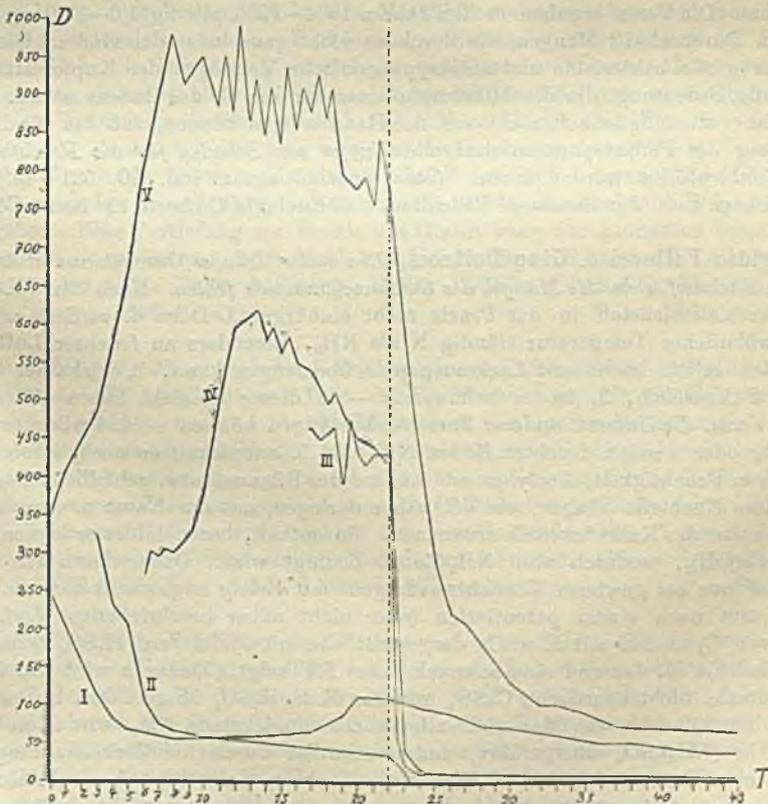


Fig. 56.

deren Einhaltung er einen besonderen App. konstruiert hat, durch eine Sand- und Bodenschicht laufen, die er in einem einerseits mit einem Stückchen Leinwand verschlossenen Lampenzylinder übereinander gebracht hat. An reinem Sand, als der untersten Schicht, kommen 50 g zur Verwendung, an feingesiebttem Boden 200 g. Es wird die Menge Fl. bestimmt, die jeweils in einer Minute von dem App. abläuft, u. in mg auf der Ordinate D eines Achsensystems abgetragen, auf dessen Abszisse T man die Anzahl der Tage einträgt, die vom Beginn des Vers. bis zur Probe- nahme verflossen sind. Die Ergebnisse sind in nachstehender Kurventafel (Fig. 56) übersichtlich mitgeteilt. Kurve I. entspricht dem Verhalten reinen *Wassers*, II. = *Natriumchlorid*, III. = *Kaliumchlorid*, IV. = *Ammoniumchlorid*, V. = *Calciumchlorid*. Die gestrichelte senkrechte Linie gibt den Zeitpunkt an, bei welchem in allen Verss. die Salzlsg. durch destilliertes W. ersetzt worden ist. Eine befriedigende Erklärung für das verschiedene Verhalten der Salzlsgg. kann Vf. weder in der Literatur finden, noch selbst geben, meint aber, daß man die Ursachen sowohl in den physikalischen als auch in den chemischen Wrkgg. suchen muß, die die Salzlsgg. auf den Boden ausüben. (Chemisch Weekblad 4. 663—73. 12/10. [Juni.] Wageningen.)

LEIMBACH.

O. Prandi, *Das Kupfer in dem mit Weinstöcken bebauten Boden*. Vf. hat die Kupfermenge bestimmt, die sich im Weingelände in der Umgebung von Alba, wo seit mehr als 20 Jahren die Peronospora mit Kupferbrühen bekämpft wird, angehäuft hat. Die Verss. ergaben in den Jahren 1904—1906 pro kg 1,0—17,0 mg CuO , d. h. im Durchschnitt Mengen, die durchaus nicht ganz belanglos sind im Hinblick auf das große bakterizide und antikryptogamische Vermögen der Kupfersalze und die große Bedeutung, die die Mikroorganismen für die B. des Bodens haben. Man wird daher die Möglichkeit nicht von der Hand weisen können, daß das für die Bekämpfung der Peronospora so wertvolle *Kupfer von Schaden für die Fruchtbarkeit der Weinbergböden* werden kann. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 531—44. [2/8.] Alba. Chem. Lab. der Scuola di Viticoltura e di Enologia Umberto I.) ROTH-Cöthen.

Egidio Pollacci u. Gino Pollacci, *Ein neuer Dünger, bereitet aus atmosphärischem Stickstoff, dem die Mängel des Calciumcyanamids fehlen*. Nach den Vff. kann sich der Kalkstickstoff in der Praxis nicht einbürgern. Denn 1. verliert er auch bei gewöhnlicher Temperatur ständig N als NH_3 , besonders an feuchter Luft, wie man sich selbst leicht mit Lackmuspapier überzeugen kann, 2. wirkt der Kalkstickstoff kaustisch, 3. ist er keimwidrig — in dieser Hinsicht haben Vff. durch eigene Verss. die Unterss. anderer Forscher bestätigen können — 4. verliert er auch im mehr oder weniger feuchten Boden NH_3 und 5. entwickelt er noch, infolge der Einw. von Feuchtigkeit, Acetylen und andere der Pflanzenentw. schädliche Gase. — Alle diese Nachteile hängen, wie Vff. näher darlegen, mit der Natur u. chemischen Konstitution des Kalkstickstoffs zusammen. So enthält, bezw. bildet er immer CaO , bezw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, wodurch eine NH_3 -Entw. bedingt wird. Daher kann der Kalkstickstoff nur bei gewissen Vorsichtsmaßregeln mit Erfolg angewandt werden. Vff. haben nun nach einem patentierten (aber nicht näher beschriebenen) Verf. eine Verb. von Cyanamid mit K u. Ca dargestellt, die mit soviel verd. H_2SO_4 behandelt wird, daß die M. dauernd eine schwach saure Rk. zeigt. Dadurch wird das Ca in das neutrale, nicht kaustische CaSO_4 und das K in K_2SO_4 übergeführt, beides dem Boden nützliche Verb.; das sich allmählich entwickelnde NH_3 wird durch die H_2SO_4 in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ übergeführt, andererseits ist durch die Vorbehandlung mit H_2SO_4 eine Entw. schädlicher KW-stoffe, wie beim Kalkstickstoff ausgeschlossen. Die bisherigen Düngungsverss. mit dem neuen, chemisch noch nicht genügend erforschten Düngemittel ergaben günstigere Resultate als bei Anwendung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Staz. sperim. agrar. ital. 40, 580—92. [Juli.] Pavia. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

Bärenfänger, *Eine abgeänderte Destillationsvorlage*. Vf. hat die sonst für *Ammoniakdestillationen* gebrauchte Vorlage, die aus einem ERLENMEYERSchen Kolben mit angesetztem, aufwärts gebogenem u. 1 oder 2 Kugeln tragendem Rohr besteht, so abgeändert, daß das Ansatzrohr syphonartig etwas höher angesetzt und erst abwärts, dann wieder aufwärts gebogen ist. Die Abänderung hat den Vorteil, daß immer ein Verschuß durch die vorgelegten 2—3 cem HCl, die zur Bindung des verdampfenden NH_3 genügen, erzielt ist, und die Luft aus dem Kolben entweichen kann, ohne daß das Dest. die Kugeln füllt. Das angesetzte Knie berührt den Boden, so daß ein sicherer Stand vorhanden ist. — Zu beziehen von PAUL ALTMANN, Berlin NW 6, Luisenstraße 47. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1982. 15/11. [25/9.] Kiel.) BUSCH.

W. Bremer, *Neuer Apparat zur schnellen Bestimmung der Trockensubstanz im Weizenkleber*. Durch den neuen App. wird die Zeit zur Austrocknung des Weizenklebers auf 4—5 Stdn. herabgesetzt. Der Kleber wird auf 2 doppelt geschliffene Schieferplatten ausgebreitet, die in eine Metallhülse eingeschoben sind, aus der sie sich leicht herausziehen lassen. Es können nacheinander alle 4 Seiten der Platten mit dem Kleber in Berührung gebracht werden, wodurch eine äußerst wirksame Vortrocknung desselben bewirkt wird. Ist der Kleber zähe geworden, so wird er auf einen Porzellanzyylinder gebracht. Die Mantelfläche desselben ist siebartig durchlöchert, so daß bei der nun erfolgenden Trocknung bei 105—110° das verdunstete W. von der Ober- u. Unterseite schnell entweichen kann. Zur Abkühlung und Wägung des Porzellankörpers ist ein zweckmäßig konstruiertes Wägegölchen beigegeben. Eine Vertiefung am Boden des Glases kann zur Aufnahme irgendeiner anderen Substanz, Getreide oder Mehl, zur gleichzeitigen Best. des W. dienen. Bezugsquelle des App.: PAUL ALTMANN, Berlin NW. 6. (Chem.-Ztg. 31. 1098. 2/11. Dresden-Plauen. Hofmühle.) HEIDUSCHKA.

Bärenfänger, *Eine einfache Vorrichtung, um Deformationen von Glühkörpern zu bestimmen*. Vf. empfiehlt zur Best. der Deformationen, die Glühkörper beim Verbrennen erleiden, und die für die Lichtstärke von großer Bedeutung sind, das optische Flammenmaß von KRÜSS, daß aus einem zylindrischen Metallkörper besteht, der vorn eine Linse trägt, durch die ein umgekehrtes Bild auf eine hinten befindliche, verstellbare und graduierte matte Glasscheibe geworfen wird. Auf Ölpapier, das man auf diese legt, zeichnet man den Umriß des Glühkörpers auf; auch kann man die verschiedenen Helligkeiten darauf notieren. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 1002. 2/11. Kiel. Städt. Licht- u. Wasserwerke.) BUSCH.

M. Dennstedt, *Bemerkung zu R. Baumerts Vorschlägen für die vereinfachte Elementaranalyse*. BAUMERT (S. 1654) hat auf das Mißraten der Analyse bei schwer verbrennlichen Dämpfen hingewiesen; dieses wird gewöhnlich durch nicht genügendes Erhitzen der Kontaksubstanz verursacht. BAUMERT hat vorgeschlagen, ein engeres Einsatzrohr zu verwenden, als es der Vf. angegeben hat, ferner Platinblech durch Kupferoxydasbest oder Platinasbest für halogenhaltige Stoffe, PbO_2 durch PbO_2 -Asbest und molekulares Ag durch Ag-Asbest zu ersetzen. Das engere Einsatzrohr ist aber ohne Einfluß auf das Verhältnis von O : zu den brennbaren

Gasen und hat den Nachteil, engere Schiffchen notwendig zu machen; die feinste Einstellung des O-Stromes wird bei der doppelten O-Zuführung des Vfs. ermöglicht. — Die Asbeste haben den Nachteil, daß sie die gleichzeitige Best. von Halogen u. S unmöglich machen oder erschweren, ihre Herst. und die Beschickung der Röhren erfordert mehr Zeit, außerdem ist Platinblech die einfachste und billigste Kontaktsubstanz, die unbegrenzt haltbar ist und dauernd ihren Metallwert behält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4300—1. 26/10. [9/10.] Hamburg. Chem. Staatslab.) BLOCH.

Pierre Breteau und Henri Leroux, *Methode zur raschen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in den organischen Substanzen*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. S. 1653.) Nachzutragen ist folgendes. Die Röhre *DE* ist besser aus Ag, als aus Ni herzustellen. Das bei N-, halogen- u. S-haltigen Substanzen einzuschaltende PbO_2 ist bei N-Verbb. auf 170° , bei Chlor- und Bromverbb. auf 280° zu erhitzen. Empfehlenswert ist, das PbO_2 zuvor einige Zeit in einem trockenen O-Strom auf eine die erforderliche etwas übersteigende Temperatur zu erhitzen. — Bei dem Bzl. analogen Fl. ersetzt man den inneren O-Strom anfangs durch einen Luftstrom, bei Fl. von der Flüchtigkeit des Ä. und A. und bei solchen, welche keinen festen Kohlenstoff abscheiden, ersetzt man die halbkapillare Röhre durch ein massives Stück, womit natürlich gleichzeitig der innere O-Strom ausgeschaltet wird. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 385—92. 1/11. Lab. von JUNG-FLEISCH.) DÜSTERBEHN.

Victor Samter, *Methoden und Apparate der Praxis für schnelle und kontinuierliche Gasanalysen*. Zusammenstellung und kurze Beschreibung der verschiedenen hierfür gebräuchlichen Apparate u. Angabe der Bezugsquellen. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1851—52. 25/10. [10/8.]) RÜHLE.

W. Cronheim, *Beiträge zur Sauerstoffbestimmung im Wasser*. Im Gegensatz zu NOLL (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1767 u. 20. 490; C. 1905. II. 1830 u. 1907. I. 1223) hat Vf. festgestellt, daß bei dem WINKLERSchen Verf. der O-Best. in W. das J doch auf die organische Substanz des W. einwirkt, und daß schon etwa eine Minute nach dem Freimachen des J diese Einw. eine derartige ist, daß sie zu erheblichen Fehlerquellen führen kann. Bei Ggw. von Carbonaten muß die Menge der Reagenzien erhöht werden, worauf bereits WINKLER selbst hingewiesen hat. Bei stark verunreinigtem W., also solchem mit einem Gehalt an N_2O_5 oder Fäulnis-substanzen, ist auf jeden Fall die von WINKLER angegebene Korrekturbest. mit der von NOLL (l. c.) vorgeschlagenen Modifikation vorzunehmen. Die Best. des O im Wasser mit dem Tenaxapparat ist für eine größere Menge von Proben zu umständlich; außerdem wird hiernach weniger O gefunden, als nach dem WINKLERSchen Verf. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1939—42. 8/11. [12/7.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. Kgl. Landwirtsch. Hochschule. Vorsteher Geh. Rat Prof. ZUNTZ.) RÜHLE.

Thomas P. Mc Cutocheon jr., *Neue Ergebnisse bei der Elektroanalyse*. HILDEBRAND (S. 8) hat gezeigt, daß mittels einer Quecksilberkathode und einer angreifbaren Silberanode Anionen wie Br, J, PO_4 , $Fe(CN)_6$, CNS und gleichzeitig Na und K elektrolytisch bestimmt werden können. Durch die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Verss. beabsichtigte Vf. festzustellen, ob andere Metalle als Ag als Anoden verwendet werden können, und ob in der von HILDEBRAND angegebenen Zelle die Trennung gewisser Metalle bewirkt werden kann. Der angewandte App. besteht aus einer Krystallisierschale, deren Boden mit einer Schicht Hg bedeckt ist. In diese wird ein Becherglas von kleinerem Durchmesser u. ohne Boden so eingestellt, daß es gerade in das Hg eintaucht. Es wird durch drei in

radialer Richtung in den Zwischenraum zwischen Schale und Becherglas eingeklemmte Korke festgehalten. Durch einen dicken, in ein Glasrohr eingeschlossenen Platindraht wird das Hg mit der Kathode verbunden. In die innere Abteilung bringt man die zu analysierende Lsg. (ca. 50 ccm), in die äußere wird W. gefüllt, das zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit einigen Tropfen NaCl-Lsg. versetzt ist. Um die Zers. des Amalgams zu erleichtern, befindet sich in der äußeren Abteilung ein Nickeldraht. Die Anode besteht aus zwei an einem Platinstab übereinander angebrachten Scheiben aus Platingaze, die in einem Bade von Kaliumsilbercyanid elektrolytisch mit einer Schicht von Ag überzogen worden sind. Die Anode wird in der inneren Abteilung so angebracht, daß die obere Scheibe gerade von der Lsg. bedeckt ist. Durch einen kleinen Motor wird sie in 250–300 Umdrehungen in der Minute versetzt. Wird ein Salz wie NaCl in dieser Zelle elektrolysiert, so geht Na in das Hg über. Das Amalgam wandert in die äußere Abteilung, wo es unter B. von NaOH zers. wird und nach Beendigung der Elektrolyse titrimetrisch (gegen Methylorange) bestimmt werden kann. Das Chlor haftet als AgCl vollkommen fest an der Anode und kann mit dieser gewogen werden. Da in der inneren Abteilung nur reines W. zurückbleibt, so fällt das Ampèremeter allmählich fast auf Null und zeigt so das Ende des Versuches an.

Auf ihre Verwendbarkeit als Anoden wurden Pb, Cd, Bi und Zn geprüft. Die Verss. deuten darauf hin, daß für die meisten Anionen *Silber als Anode* am geeignetsten ist, aber es ist sehr wahrscheinlich, daß unter geeigneten Bedingungen auch mit anderen Anoden gute Resultate erhalten werden können.

Von HILDEBRAND sind nur die Chloride von Na und K elektrolysiert worden. Verss. des Vfs. mit anderen Metallchloriden haben ergeben, daß sich die Amalgame von Li, Na, K, Ca, Sr und Ba in der äußeren Abteilung unter B. der Hydroxyde zers., während die Amalgame von Cd, Sn, Sb, Fe, Al, Cr, Mn, Zn, Ni, Co, Ti, V, Zr, Th, La, Ce, Nd, Pr, Mg und U in der inneren Abteilung unter B. der Hydroxyde zers. Da die *Amalgame* der Metalle in zwei Klassen zerfallen, von denen die eine in der äußeren, die andere in der inneren Abteilung zers. wird, so ergab sich die Möglichkeit die Metalle der ersten Klasse von denen der zweiten zu trennen. Vf. beschreibt die Versuchsbedingungen unter denen *Alkalien und alkal. Erden von Uran u. Barium von Th, Ce, La u. Nd* getrennt werden können. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1445–55. Oktober. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) ALEXANDER.

Hiram S. Lukens und Edgar F. Smith, *Die Elektrolyse der Halogenide der alkalischen Erdmetalle*. Vf. haben Verss. ausgeführt, um zu ermitteln, welche Mengen von *Chloriden der alkal. Erden* in der HILDEBRANDSchen Zelle (vgl. das vorst. Ref.) elektrolytisch bestimmt werden können. Es zeigte sich, daß 0,2 g übersteigende Mengen *Bariumchlorid* in 40–60 Minuten mit einem Strome von 0,3 Atm. u. 3,5–4 Volt befriedigend bestimmt werden können. Die Anode machte 300 Umdrehungen pro Minute. In nahezu derselben Zeit konnten mit einem gleichstarken Strome Bestst. von *Strontiumbromid* ausgeführt werden. Bei der *Elektrolyse von Calciumchlorid* wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daß das in der inneren Abteilung gebildete Amalgam nicht in die äußere Abteilung übergang, sondern sich in der inneren Abteilung unter B. des Hydroxyds zers. Es konnte festgestellt werden, daß dieses abweichende Verhalten durch die Ggw. von Magnesiumchlorid veranlaßt wird. Von jeder Spur MgCl₂, freies CaCl₂, verhält sich vollkommen wie die Halogenide des Ba u. Sr, d. h. das Amalgam wandert in die äußere Abteilung u. wird dort unter B. des Hydroxyds zers. Verss. mit Gemischen aus reinem CaCl₂ und reinem MgCl₂ zeigten, daß keine Spur von Ca in die äußere Abteilung übergeht, wenn Mg in Mengen zugegen ist, die von der Hälfte bis zur gleichen Menge

des angewandten Ca schwankten. Das Volumen der Lsgg. war nicht größer als 30 ccm, die Spannung schwankte zwischen 3,5 und 4 Volt, die Dauer war nicht länger als 1 Stde. Dieses Verhalten des Calciums ermöglicht es, in der HILDEBRANDSchen Zelle *Trennungen von Kalium und Natrium*, sowie von *Barium und Strontium von Calcium und Magnesium* oder von *Magnesium* allein auszuführen. Unter den gleichen Bedingungen können auch *Trennungen der Alkali- und alkalischen Erdmetalle von Eisen und Aluminium* bewirkt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1455—60. Okt. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.)

ALEXANDER.

Thomas P. Mc Cutcheon jr. und Edgar F. Smith, *Die Elektrolyse von Metallchloridlösungen unter Anwendung einer rotierenden Silberanode und einer Quecksilberkathode*. In der vorliegenden Abhandlung wird über das Verhalten von Metallchloriden in der Hildebrandschen Zelle berichtet, deren Amalgame in der inneren Abteilung zers. werden (vgl. die vorst. Reff.). Möglichst neutrale Lsgg. der Chloride, die in 50 ccm ca. 0,1 g des Metalles enthielten, wurden mit einem Strom von meist 8 Volt Spannung elektrolysiert. Die Anode machte ca. 200 Umdrehungen in der Minute. Es zeigte sich, daß bei der Elektrolyse der Chloride von Metallen, deren Oxyde dem Sesquioxydtypus angehören (Ce, La, Ne, Pr, Y, Fe, Al, Cr) die primär gebildeten Amalgame unter B. beständiger kolloidaler Hydroxydls. zers. werden. Bei den Chloriden vom Mono- und Dioxydtypus (Co, Mn, Be, Sn, Zn, Ni, Cu — Sn, Th, Zr, Ti, U) werden kolloidale Lsgg. entweder überhaupt nicht gebildet, oder sie sind äußerst unbeständig. Bei der Elektrolyse von Chloriden des Sesquioxydtypus mit stationärer Anode entstehen keine kolloidalen Lsgg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1460—64. Okt. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.)

ALEXANDER.

Atherton Seidell, *Eine neue Normallösung für colorimetrische Jodbestimmungen*. Bei colorimetrischen Best. kleiner Jodmengen bestand bisher der Übelstand, daß die Kontrolllsgg., die durch Auflösen bekannten Jodmengen in Chlf. erhalten wurden, sehr bald verblaßten. Vf. empfiehlt als Ersatz eine Lsg. von *Fuchsin S* (Dr. G. GRÜBLER & Co., Leipzig) in angesäuertem W. 0,02 g Farbstoff werden in 200 ccm W., das 3—5% HCl enthält, aufgelöst. 10 ccm dieser Lsg. mit 3—5% HCl-haltigem W. auf 200 ccm aufgefüllt, geben eine Normallsg. von der 10 ccm 0,00102 g J äquivalent sind. Vf. empfiehlt in kleinen Reagensgläsern Lsgg. herzustellen, die 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 mg J pro ccm entsprechen auch noch höhere Konzentrationen bis 0,25 mg J in 5 ccm empfehlen sich. Durch vergleichende Unterss. mit den Chlf.-Lsgg. läßt sich sehr leicht der Gehalt an J feststellen. Auch zur Prüfung pharmazeutischer Präparate eignet sich diese Methode. Ferner kann die Lsg. des Fuchsin S als Standardlsg. für den Nachweis von Nitriten mit Hilfe der GRIESSschen Rk. dienen. (Journ. of Biol. Chem. 3. 391—93. 19/7. Washington. Hygien. Lab. Pharmak. Abt.)

BRAHM.

M. A. Rosanoff und Arthur E. Hill, *Die Bestimmung von Chloriden und Bromiden bei Gegenwart von Sulfoeyanaten*. In einem Teile der Lsg. des Gemisches bestimmt man zunächst die Summe von Chlorid und Sulfoeyanat, oder von Bromid und Sulfoeyanat durch Fällen mit überschüssiger AgNO₃-Lsg. und Titration des Überschusses mit n. Ammoniumsulfoeyanat nach VOLHARD (vgl. ROSANOFF u. HILL, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 269; C. 1907. I. 1596). In einem anderen Teile der Lsg. wird dann das Sulfoeyanat durch HNO₃ zu HCN oxydiert, HCN nahezu vollkommen ausgetrieben und das zurückbleibende Chlorid oder Bromid bei Ggw. der Spuren Cyanid nach VOLHARD bestimmt. Die Menge des vorhandenen Sulfoeyanats ergibt sich aus der Differenz.

Best. von Chloriden. Erforderliche Lsgg.: $\frac{1}{15}$ -n. AgNO_3 -Lsg. (gravimetrisch eingestellt), $\frac{1}{15}$ -n. Ammoniumsulfocyanatlg., eine gesättigte, von Chloriden freie Eisenammoniumalaunlg., die zur Aufhellung der Farbe mit HNO_3 behandelt worden ist. — Ein gemessenes Volumen des Chloridsulfocyanatgemisches verd. man, bis die Konzentration des Chlorids ca. $\frac{1}{50}$ -n. beträgt, fügt 1 ccm Eisenalaunlg. hinzu und erhitzt in einem großen Erlenmeyerkolben zum Sieden. Die schwach sd. Lsg. versetzt man unter häufigem Umrühren mit konz. HNO_3 in der Weise, daß ca. 3 Tropfen in der Minute zufließen. Dies setzt man fort, bis die Lsg. schwach orange-farbig geworden ist u. kocht dann noch einige Minuten lang. Die vollkommene Oxydation erfordert ca. 20 Minuten und ist daran zu erkennen, daß die Lsg. eine rein gelbe Färbung angenommen hat. Der Geruch nach HCN ist dann fast vollkommen verschwunden. Die Lsg. wird unter der Wasserleitung schnell abgekühlt u. mit ca. $\frac{1}{3}$ ihres Volumens konz. HNO_3 versetzt. Dann fügt man $\frac{1}{15}$ -n. AgNO_3 -Lsg. in geringem Überschuß hinzu und rührt, bis sich der Nd. gut koaguliert hat, was in der kalten Lsg. bedeutend schneller erfolgt, als in der heißen. Die Lsg. wird dann wieder zu gelindem Sieden erhitzt und ca. 5 Minuten lang im Sieden erhalten. Die Fl. über dem Nd. muß vollkommen klar sein. Die noch h. Lsg. filtriert man durch ein doppeltes Schnellfilter (ein nach dem Erkalten etwa auftretendes Opalescieren des Filtrats wird nicht beachtet) und wäscht den Nd. mit h., einige Tropfen HNO_3 enthaltendem W. aus. Nach dem Erkalten verd. man das Filtrat so weit, daß das Volumen ca. dreimal so groß ist, wie das Volumen der Lsg. vor der Filtration, setzt auf je 100 ccm 2 ccm des Eisenindicators hinzu und versetzt bis zu starker Rotfärbung mit der eingestellten Sulfocyanatlg. Nach 5 Minuten langem Rühren wird dann mit AgNO_3 -Lsg. zurücktitriert, bis die Färbung gerade verschwunden ist. Ein einziger Tropfen Sulfocyanatlg. muß dann eine bestehenbleibende Rosafärbung hervorrufen. Ist dies nicht der Fall, so wird weiter mit Silber- und Sulfocyanatlg. abwechselnd titriert, bis ein einziger Tropfen die Farbänderung bewirkt. Die Titration wird am besten in einer Porzellanschale ausgeführt. Die Gesamtmenge der zugesetzten Silberlsg. weniger der Gesamtmenge der zugesetzten Sulfocyanatlg. entspricht dem vorhandenen Chlorid.

Die Best. von Bromiden in Bromidsulfocyanatgemischen wird in der gleichen Weise ausgeführt, doch sind die folgenden Abänderungen zu treffen: 1. Die zur Zerstörung der Sulfocyanate mit HNO_3 zu behandelnde Lsg. muß so weit verd. werden, daß sie in bezug auf das Bromid ca. $\frac{1}{100}$ -n. ist. 2. Nach der Zers. des Sulfocyanats wird die abgekühlte Lsg. nur mit $\frac{1}{6}$ ihres Volumens konz. HNO_3 versetzt. 3. Die ausgefallenen Ag-Salze brauchen vor der Titration der überschüssigen AgNO_3 -Lsg. nicht abfiltriert zu werden.

Durch besondere Verss. haben Vf. festgestellt, daß beim Kochen mit HNO_3 kein Halogenverlust eintritt und daß die zurückbleibenden Spuren HCN die Resultate nicht beeinflussen. Die Genauigkeit der Titration wird erst durch mehr als 0,4 ccm $\frac{1}{15}$ -n. KCN-Lsg. merkbar beeinträchtigt. Bei der angegebenen Methode dagegen ist die Menge des in der Lsg. zurückbleibenden Cyanids im Maximum lange noch nicht halb so groß. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1467—75. Okt. New-York. Univ. HAVEMEYER Chem. Lab.)

ALEXANDER.

G. Chesneau, *Über einige Fehlerquellen bei der Phosphorbestimmung im Eisen, Gußeisen und Stahl.* Bei einer Nachprüfung des verbesserten CARNOTSchen Molybdatverf. (doppelte Fällung) hat Vf. folgende Fehlerquellen aufgedeckt. 1. Das Vol. von 50 ccm Reagens (75 g Ammoniummolybdat pro l), welches angeblich für 5 g Metall genügen soll, reicht nur für Mengen von 1—2 g aus und muß bei größeren Metallmengen entsprechend vermehrt werden. Dieser große Überschuß an Reagens wird durch die erhebliche Löslichkeit des Ammoniumphosphomolybdats in

Ferrisalzlsg. und die dadurch bedingte B. eines Gleichgewichtszustandes zwischen den beiden Systemen Ammoniumphosphomolybdat + Ferrisulfat und Ferriphosphomolybdat + Ammoniumsulfat notwendig. — 2. Der Ammoniumphosphomolybdatnd. ist angeblich am besten zuerst mit schwach salpetersäurehaltigem W. oder einer verd. Ammoniumnitratlsg. und dann erst mit reinem W. auszuwaschen. Da aber das *Ammoniumphosphomolybdat* bei 15° in reinem W. zu 0,030, in 5%ig. Ammoniumnitratlsg. zu 0,099, in 10%ig. Ammoniumnitratlsg. zu 0,113, in 1%ig. HNO₃ zu 0,371, in 5%ig. HNO₃ zu 0,682, in 10%ig. HNO₃ zu 0,901%₀₀ l. ist, so folgt daraus, daß die beste Waschl. reines W. ist. — 3. Das sich bei längerem Erhitzen über 60° aus dem Molybdänreagens in Form weißer Nadeln abscheidende saure Ammoniummolybdat kann durch Wiederauflösen des Nd. in NH₃ und Ansäuern der Lsg. mit HNO₃ nicht völlig entfernt werden, da es, in reinem oder HNO₃-haltigem W. völlig l., aus seinen Lsgg. durch Ammoniumnitrat umso vollständiger wieder gefällt wird, je länger oder höher erhitzt worden ist. Zur Verbütung des Mitausfallens von saurem Ammoniummolybdat ist es also erforderlich, daß man die B. des Ammoniumphosphomolybdats bei mäßiger Hitze sich vollziehen läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 720—22. [28/10.*]) DÜSTERBEHN.

Fernand Repton, *Über die titrimetrische Bestimmung von Phosphorsäure (anhydrid) durch Uran. Modifikation des Cochenilleverfahrens von Malot.* Die gewöhnliche Ausführung ist schlecht. Folgende Modifikation ist sogar leichter auszuführen als das *Tüpfelverfahren mit Ferrocyankalium*. *Cochenilletinktur*: Man kocht pulverisierte Cochenille 1 Stde. mit 100 ccm W., ergänzt das verdampfte W., kocht nochmals auf, fügt nach dem Abkühlen 50 ccm A. zu, mischt u. filtriert. Die zu prüfende Lsg. versetzt man mit 5 ccm einer essigsäuren Natriumacetatlsg., verd. auf 100 ccm, erhitzt zum Kochen, fügt einige Tropfen Cochenilletinktur zu und titriert mit Uranylsg. auf Graugrün. Der Farbumschlag ist plötzlich; vorher passiert man Dunkel-, dann Hellziegelrot. Zur Best. der Korrektion für den Farbumschlag titriert man in derselben Weise eine Lsg., die keine Phosphorsäure, aber Uranylphosphat (in einer Menge, wie sie gewöhnlich bei den auszuführenden Titrationen zuletzt erhalten wird) suspendiert enthält; je nach Beobachter waren 0,25—30 ccm Uranylsg. erforderlich. Es empfiehlt sich, die Proben gleich auf 100 ccm zu verdünnen u. zu kochen, da man sonst einen gefärbten Nd. mit klarer Fl. statt einer gefärbten Suspension erhält. (Moniteur scient. [4] 21. II. 753—54. Nov.) GROSCHUFF.

L. Rosenthaler, *Über arsenignsures und arsensaures Barium.* Über die Wichtigkeit, *arsenige Säure und Arsensäure als Ba-Salze zu fällen* (vgl. TONEGUTTI, S. 1658, und FILIPPI) bemerkt Vf. folgendes: Arsenige S. kann durch Ba-Salze bei Ggw. von genügend NH₃ quantitativ gefällt werden, nicht dagegen Arsensäure, letztere aber auch, wenn man die Konzentration von OH-Ionen verstärkt, also statt NH₃ NaOH nimmt. Arsenige S. und Arsensäure fallen unter diesen Bedingungen vollständig aus. Umgekehrt läßt sich *Barium durch As(OH)₃* bei Ggw. von NH₃, *durch OAs(OH)₃* bei Ggw. von NaOH quantitativ ausfällen. (Apoth.-Ztg. 22. 982. 13/11.) BLOCH.

Paul Rohland, *Über die Adsorptionsfähigkeit der Hydrate des Siliciums, Aluminiums und Eisens.* Während einfache Farblsgg., wie die von FeCl₃, CuSO₄, K₂Cr₂O₇, von hochplastischen Tonen und Zementen nicht adsorbiert werden, wurde dies bei kompliziert zusammengesetzten Farbstoffen beobachtet. Man rührt z. B. lufttrockenen, feingepulverten Ton mit der Lsg. des betreffenden Farbstoffes bis zur Koagulation des Tonbreis zusammen; der alkal. Lsg. setzt man ein paar Tropfen S. hinzu, gießt vom W. ab u. von den festen Bestandteilen. Ist die Lsg.

noch nicht farblos, wird der Prozeß wiederholt. Auf diese Weise werden zurückbehalten 1. Berlinerblau, Teerfarbstoffe, wie Anilinblau, Anilinrot, Malachitgrün, Carmin und andere. Die Erklärung dieser Erscheinung beruht darauf, daß Tone und Zemente mit W. in den Kolloidzustand (*Kieselsäurehydrat*, *Tonerdehydrat*) übergehen. Diese Stoffe haben wabenartige Struktur, bilden ein feinzelliges Maschengewebe. Die Grenzflächen sind Sitz der Oberflächenenergie, auf welche die Erscheinungen der Oberflächenspannung und Capillarität zurückzuführen sind. Auf diesen beruhen die Adsorptionsvorgänge. Diese sind also in der Kolloidnatur der Hydrate begründet. Ein Farbstoff wird um so stärker adsorbiert, je komplizierter zusammengesetzt er ist. Diese Fälle sind als Sondererscheinungen des allgemeinen Gesetzes, daß jeder Stoff, der sich in fester Phase abscheidet, die Tendenz hat, auf der Oberfläche oder im Inneren einen Teil des anderen Stoffes in der Phase, aus der er abgeschieden wurde, zurückzuhalten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 46—48. 28/10. [18/7.] Stuttgart. Inst. f. Elektroch. u. techn. Chem. d. Techn. Hochsch.) MEUSSEB.

Namias, Über die Analyse einiger Legierungen und Schlacken. Bestimmung von Wismut in komplexen Schlacken. Man schmilzt 2 g mit 10 g KOH 20 Stunden, löst in W., dampft mehrmals mit überschüss. HNO₃ zur Trockne, nimmt mit HNO₃ (D. 1,2) auf, filtriert von Sb, Sn, Si ab, dampft mehrmals mit HCl zur Entfernung der HNO₃ ein, filtriert von Ag und dem größten Teil des Pb ab, fällt die Schwermetalle mit H₂S, filtriert, wäscht mit h. W., dann mit lauwarmem Schwefelammonium, wäscht wieder mit W., löst in verd. HNO₃, filtriert, wäscht mit H₂SO₄ ab, verd. mit (15%) H₂SO₄-haltigem W. auf 200 ccm, fällt in einem abgemessenen Volumen der von PbSO₄ abfiltrierten Fl. mit überschüssigem NH₃ das Oxydhydrat des Bi, filtriert nach einiger Zeit, wäscht mit ammoniakal. und dann mit h. W. Das Filter wird, mit NH₄NO₃-Lsg. befeuchtet, für sich verbrannt. Der geglühte Nd. (Bi₂O₃) gibt, mit 0,896 multipliziert, das Gewicht des Bi. — *Best. von Wismut in komplexen Legierungen.* Der bei der Behandlung mit HNO₃ bleibende Rückstand enthält außer Sn und Sb noch Spuren von Bi, doch genügt die beschriebene Methode im allgemeinen auch für Legierungen. Man weist Bi in dem Rückstand nach, indem man mit KOH aufschließt, mit HNO₃ übersättigt, filtriert u. mit NH₃ Bi fällt. Zur Vermeidung von Bi-Verlusten muß die Lsg. stark HNO₃-haltig sein (zum Filtrieren bewährten sich gehärtete Filter von SCHEICHER u. SCHÜLL).

Best. von Antimon in Schlacken. Man schmilzt die Schlacke mit einer Mischung aus zwei Teilen K₂CO₃ und einem Teil S, zieht mit h. W. aus (es empfiehlt sich, mit dem Rückstand das Schmelzen zu wiederholen), kocht mit überschüssiger HCl und KClO₃, filtriert vom S ab, fällt mit Fe das Sb (Sn bleibt in Lsg.), löst den Fe-Überschuß in HCl, filtriert auf ein gewogenes Filter und wäscht mit W. u. A. — *Zur Bestimmung des Zinns* schmilzt man einen anderen Teil der Schlacke mit KOH, löst in W., dampft mit HNO₃ mehrmals ab, nimmt mit verd. HNO₃ auf und filtriert. Der gewaschene Nd. gibt das Gewicht von SnO₂ u. SbO₃ zusammen. — *Bestimmung des Antimons in Legierungen.* Bei gewissen Legierungen, z. B. Letternmetall, kocht man einfach sehr feine Schnitzel derselben mit einer Mischung von verd. HCl (gleiche Volumina konz. HCl u. W.) und ein wenig KJ. Sn u. Pb lösen sich, und Sb bleibt zurück. Man filtriert h., wäscht mit h. W., dann mit A. — Ist Cu zugegen, muß man in HCl u. KClO₃ lösen und Sb mit Fe fällen. — *Zur Bestimmung von Zinn* behandelt man die Legierung mit HNO₃ und wägt SnO₂ u. SbO₃ zusammen. — *Bestimmung des Zinns in Schlacken und Aschen* (z. B. in Aschen der beschwerten Seide). Man schließt mit KOH auf, dampft mehrmals mit HNO₃ ein. Man wägt SnO₂ u. SiO₂ zusammen. Dann eliminiert man Si durch HF! und wägt SnO₂. Das Resultat ist aber ungenau. Es ist vorzuziehen, mit KOH zu

schmelzen, in HCl u. KClO_3 zu lösen u. SiO_2 zu bestimmen. (Moniteur scient. [4] 21. II. 751—52. November.) GROSCHUFF.

C. B. Frankforter und Lillian Cohen, *Notiz über die volumetrische Bestimmung von Magnesium in Wasser*. Die von STOLBA (C. 76. 727) angegebene volumetrische Arsenatmethode gibt nach Verss. der Vff. bei der Best. von Magnesium in Wasser keine befriedigenden Resultate. Auch die von MEADE (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 746; C. 99. II. 631) modifizierte Arsenatmethode führte zunächst zu Werten, die von den gravimetrisch ermittelten abwichen. Bei genauerer Prüfung stellte sich heraus, daß bei der Beschreibung der letzteren Methode eine irrtümliche Angabe über die Berechnungsweise gemacht worden ist, da 1 ccm der Jodlg. (52,24 g reines, frisch sublimiertes Jod werden mit 75 g KJ in 200 ccm W. gel. u. zum Liter aufgefüllt) nicht, wie angegeben, 0,005 g MgO , sondern 0,005 g Mg oder 0,0082 g MgO entspricht. Die Resultate waren aber auch bei Berücksichtigung dieses Irrtums nicht befriedigend, weil der Endpunkt mit Stärkelsg. nicht scharf erkennbar ist. Dagegen wurden mit denen der gravimetrischen Methode vollkommen übereinstimmende Resultate erhalten, als Stärke überhaupt nicht angewendet und in der folgenden Weise verfahren wurde:

Aus 500 ccm des zu prüfenden W. wird in der üblichen Weise die Fe-Gruppe und Ca ausgefällt. Dann wird angesäuert und eingedampft, bis die Salze auszukristallisieren beginnen. Der Rückstand wird auf 100 ccm gebracht und in einem Erlenmeyerkolben mit $\frac{1}{3}$ Volumen konz. NH_3 und 25 ccm 10%ig. Natriumarsenatlsg. versetzt, der Kolben verkorkt und 10 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen wird der Nd. abfiltriert und mit möglichst wenig verd. NH_3 As-frei gewaschen. Nun löst man den Nd. auf dem Filter in 50 ccm verd. H_2SO_4 (1:4), läßt die Lsg. in den zur Fällung benutzten Kolben fließen und wäscht das Filter mit h. W. aus, bis das Gesamtvolumen der Lsg. 100 ccm beträgt. Nach Zusatz von 10 ccm H_2SO_4 (1:1) läßt man erkalten, fügt 3,5 g reines KJ zu und titriert nach 5 Minuten mit Thiosulfat zunächst bis zu strohgelber Färbung. Die gelbe Lsg. versetzt man tropfenweise mit Thiosulfatlsg., bis sie vollkommen entfärbt ist. Aus der verbrauchten Menge Thiosulfatlsg. kann der Prozentgehalt an Mg direkt berechnet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1464—67. Okt. Minneapolis. Univ. of Minnesota.) ALEXANDER.

L. Tschugajew, *Über eine empfindliche Methode zum Nachweis des Nickels in Gegenwart von Kobalt*. Im Anschluß an die Mitteilung von POZZI-ESCOT (S. 1356) weist Vf. darauf hin, daß er bereits vor 2 Jahren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2520; Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 144; C. 1905. II. 651. 961; vgl. auch KRAUT, Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1793; C. 1906. II. 1864 und BRUNCK, S. 635) ein Verf. zum Nachweis und zur Charakterisierung von Ni allein oder in Ggw. von Co beschrieben habe, welches weit empfindlicher ist, als dasjenige von POZZI-ESCOT. Wie Vf. neuerdings festgestellt hat, kann man mit Hilfe des Dimethylglyoxims noch 0,1 mg Ni in Ggw. von 500 mg Co leicht nachweisen. Ferner entsteht beim Erhitzen einer 5—10%ig. CoCl_2 -Lsg. mit einer konz. Ammoniummolybdatlsg. selbst bei Abwesenheit von Ni ein reichlicher violetter Nd., welcher wahrscheinlich aus Kobaltmolybdat oder einem basischen Kobaltsalz besteht und dazu angetan ist, die Ni-Rk. vollständig zu verdecken. Das Dimethylglyoxim ermöglicht übrigens den Nachweis des Ni auch in Ggw. von anderen Metallen, wie Mg, Zn, Cd etc., welche die Rk. mit Ammoniummolybdat verhindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 679—81. [21/10.*]) DÜSTERBEHN.

O. Brunck, *Über die Anwendung des Dimethylglyoxims zur Bestimmung des*

Nickels und zu seiner Trennung von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe. Bezugsnehmend auf seine frühere Mitteilung (S. 635) gibt Vf. genaue Vorschriften zur Ausführung der *Best. des Ni* u. zu seiner *Trennung von Co, Zn, Mn, Fe und Cr*. Die *Trennung von Zn* gelingt sowohl in ammoniakal. wie in essigsaurer Lsg.; man hat genau wie bei der Trennung des Ni vom Co zu verfahren u. muß darauf achten, daß bei Anwesenheit größerer Mengen Co oder Zn ein Überschuß des Fällungsmittels verwendet wird. Die *Trennung von Mn* läßt sich natürlich nur aus essigsaurer Lsg. vornehmen. Zur *Trennung von Fe*, das in Form von Ferriionen vorliegt, fügt man der Lsg. etwa 1 g Weinsäure zu, verd. auf 200—300 ccm und füllt mit Oxim und NH_3 in beschriebener Weise; von ersterem braucht nur ein geringer Überschuß vorhanden zu sein, da das komplexe Fe-Salz kein Oxim bindet. Will man den Zusatz von Weinsäure vermeiden, so reduziert man das Ferrisalz mit SO_2 , versetzt mit KOH, bis ein bleibender Nd. entsteht, den man eben wieder mit verd. HCl löst; um eine Oxydation der Ferroionen zu verhindern, fügt man 5 ccm einer gesättigten SO_2 -Lsg. zu, verd. mit h. W. auf 200—300 ccm, gibt das Oxim in geringem Überschuß zu und dann Na-Acetatlg., bis ein bleibender Nd. von Ni-Oxim entsteht, den man nach Zusatz von weiteren 2 g Na-Acetat sofort filtriert. Die *Trennung von Cr* geschieht in stark verd. Lsg. bei Ggw. von Weinsäure und NH_4 -Salzen aus ammoniakal. Lsg.

Das Verf. ist sehr genau; nur selten beträgt, wie die Beleganalysen aufweisen, die Differenz zwischen der angewandten und der gefundenen Menge Ni 0,3 mg, in der Regel nur 0,1—0,2 mg; ein weiterer Vorzug ist die rasche Durchführbarkeit des Verf., das sich in den Rahmen einer vollständigen Analyse gut einfügt. Die *Best. und Trennung des Ni mittels Dicyandiamidin* nach GROSSMANN u. SCHÜCK (S. 1356) ist weniger genau, da die Beleganalysen Differenzen bis zu mehreren Milligrammen zwischen der angewandten u. gefundenen Ni-Menge zeigen. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1844—50. 25/10. [12/8.] Freiberg i. S. Chem. Lab. der Bergakademie.) RÜHLE.

Hermann Grossmann und Bernhard Schück, *Über die Anwendung des Dimethylglyoxims zur Bestimmung des Nickels und zu seiner Trennung von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.* Bemerkung gegenüber O. BRUNCKs Kritik der Methode der Vf.; das Ni durch die Unlöslichkeit des Nickeldicyandiamidins in stark ammoniakalischer Alkalihydroxydsg. zu bestimmen (vgl. S. 635 und vorsteh. Ref.). (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1981—82. 15/11. [28/10.]) BLOCH.

Ernst Pieszczyk, *Prüfung der Mennige.* Da die Prüfung der Mennige nach dem Arzneibuch wegen möglicher B. von swl. Bleioxalat unsichere Resultate liefert, empfiehlt Vf. zur Reduktion des Bleisuperoxyds das käufliche, reine 3%ige H_2O_2 , wobei die B. einer swl. Bleiverb. ausgeschlossen ist. Bei Ggw. von HNO_3 zers. sich Bleisuperoxyd und H_2O , glatt zu Bleioxyd, W. und O. Man muß die Rk.-Fl. einige Zeit im Sd. erhalten, da sonst leicht kleine Mengen Bleioxyd im Rückstand bleiben. Das Unlösliche wird auf einem gewogenen Filter mit h. W. ausgewaschen, getrocknet und gewogen; nach E. SCHMIDT darf es bis zu 1,5% betragen. — Die dem H_2O_2 zur Konservierung zugesetzten Spuren von HCl sind für die Prüfung belanglos. (Pharmaz. Ztg. 52. 922—23. 2/11. Halle a. S.) BUSCH.

Carmelo Marchese, *Über einige Methoden zur Bestimmung von Bleisuperoxyd in Mennige.* Handelssorten von Mennige enthalten höchstens 35,5% PbO_2 statt 93%, ber. für reines Pb_2O_4 . Von den Methoden zur Best. von PbO_2 gibt die Essigsäuremethode von FORESTIER (Ztschr. f. angew. Ch. 1898. 176; C. 98. I. 798) zu hohe Werte; nur bei langem Erhitzen ($4\frac{1}{2}$ Stunden) und bei Anwendung etwa der

doppelten Menge Essigsäure als vorgeschrieben, erhält man genaue Ergebnisse. Die Methode von FRESENIUS u. WILL (vgl. FRESENIUS, quantitative Analyse) liefert gute Resultate, nur bedingt schon ein Fehler von wenigen $\frac{1}{10}$ mg beim Abwägen der entwickelten CO_2 , große Differenzen. Am einfachsten, genauesten u. zuverlässigsten ist das Verf. von TOPF (Ztschr. f. anal. Ch. 26. 296) in folgender Ausführungsform: Etwa 1 g Mennige wird mit etwa 2,5 g KJ u. 30 g Natriumacetat gemischt, darauf mit 2 ccm Eg. u. etwa 150 ccm W. versetzt, das Ganze oft geschüttelt u. dann gelinde erwärmt; nach vollständiger Lsg. der Mennige wird der Fl. Jodstärke zugefügt, eine überschüss. $\frac{1}{10}$ -n. Natriumhyposulfitleg. hinzugegeben u. der Überschuß mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. titriert. Empfehlenswert ist auch die Methode, die Mennige mit verd. HNO_3 zu behandeln u. den unl. Rückstand zu wägen (vgl. SZTERKHERS, Ann. Chim. analyt. appl. 7. 214; C. 1902. II. 305), und zwar am besten in der Weise, daß man etwa 1 g Mennige mit 30 ccm W. behandelt, dann 2 ccm reiner, von Nitrosedämpfen freier HNO_3 , D. 1,18, hinzufügt, etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, absetzen läßt und die Fl. dekantiert. Man wäscht den Rückstand wiederholt durch Dekantieren mit W., trocknet ihn schließlich bei 100° und wägt. In dieser Weise ausgeführt, ergab die Methode der TOPFschen entsprechende konstante Zahlen. (Gaz. chim. ital. 37. II. 289—96. 20/9. [Juli.] Messina. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

L. Moser, Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers nach de Haën. GOOCH und HEATH hatten in ihrer Arbeit über den gleichen Gegenstand (S. 847) auf eine frühere Veröffentlichung des Vfs. (Ztschr. f. anal. Ch. 43. 597; C. 1905. I. 405) Bezug genommen und Zweifel an der Stichhaltigkeit einiger vom Vf. erhaltenen Resultate ausgesprochen. Z. B. konnten sie nicht ergründen, weshalb Vf. gerade H_2SO_4 zum Ansäuern empfohlen hatte. Vf. hatte festgestellt, daß die Ggw. von viel HCl , in der CuJ ll. ist, durch B. von H_2CuCl_4 , das sehr leicht oxydiert wird, Anlaß von Fehlern sein könnte. Nur wenn wenig HCl vorhanden ist, ist diese Fehlerquelle ausgeschaltet. H_2SO_4 wirkt jedoch nicht lösend, so daß sie von allgemeiner Anwendbarkeit ist. — Daß ein Überschuß von KJ bei größerem Volumen der Lsg. vorteilhaft ist, wurde vom Vf. gelegentlich der Best. des Cu neben geringen Mengen Fe erwähnt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 143—44. 28/10. [5/10.] Wien. Lab. f. anal. Chem. d. K. K. Techn. Hochschule.) MEUSSER.

G. Remondini, Bestimmung von Kupfer in den Pyriten. Vf. erhitzt 5 g Pyrit bei dunkler Rotglut bis aller Schwefel verbrannt ist, kocht den Rückstand 15 bis 20 Minuten mit 30—35 ccm reiner konz. HNO_3 (D. 1,4), füllt mit W. auf 250 ccm, neutralisiert 200 ccm der filtrierten Lsg. mit NH_3 und fällt nach Zusatz von 5 ccm konz. HNO_3 das Cu elektrolytisch. Vf. erhielt stets gute Resultate bei kupferhaltigen Pyriten aus Italien, Spanien, Japan etc. (Moniteur scient. [4] 21. II. 754. Nov.) GROSCHUFF.

Lucien Robin, Beobachtungen über die Bestimmung des Formaldehyds in Lösung und über diejenige seiner Polymeren. Das beste und schnellste Verf. zur Best. des Formaldehyds ist dasjenige von BLANK u. FINKENBEINER, welches in der Umwandlung des Aldehyds in Ameisensäure durch H_2O_2 in Ggw. von Kali oder Natronlauge besteht. Bei der Ausführung der Best. sind indessen folgende Vorsichtsmaßregeln zu beobachten. 1 g Formaldehyd verlangt mindestens 20 ccm 10% ig. H_2O_2 = 200 ccm aktiven Sauerstoffs. Man löst ca. 1 g Trioxymethylen in einem 250 ccm-Kolben in 50 ccm n.-KOH oder n.-NaOH und gibt 20 ccm 10% ig. oder 25 ccm 8% ig., zuvor mit W. auf 50 ccm verd. H_2O_2 in Portionen von 5 ccm hinzu, vor jedem neuen Zusatz die stürmische O-Entw. abwartend. Nach 15—20 Min. versetzt man die Fl. mit 5—6 Tropfen Phenolphthaleinlg., titriert sie mit n.-S., gibt nach

erreichter Neutralität 1 ccm überschüssiger n.-S. hinzu u. mißt den Säureüberschuß mit n.-KOH zurück. Vor der Berechnung des Formaldehydgehaltes hat man in geeigneter Weise die Neutralität des H_2O_2 und des Trioxymethylens festzustellen und eine event. Alkalinität oder Acidität zu berücksichtigen. 1 ccm n.-Lauge = 0,03 g CH_2O . — Zur Best. der Formaldehydsg. sind 5 ccm der letzteren, 75 ccm n.-Lauge und 40 ccm 10%ig. H_2O_2 zu verwenden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 400—3. 1/11. Paris. Städt. Lab.)
DÜSTERBEHN.

Josef v. Ferentzy, *Bestimmung der Weinsäure neben der Äpfelsäure und Bernsteinsäure*. An Stelle der früheren mangelhaften Methoden, in denen die Weinsäure in Form zll. Salze gefällt wurde, verwendet Vf. ein *basisches Magnesiumsalz der Weinsäure*, das in einem Gemisch gleicher Teile A. und W. vollkommen unl. ist, während die entsprechenden Salze der Äpfel- u. Bernsteinsäure darin ll. sind. Zur Ausführung dampft man die Lsg., welche die 3 SS. enthält, ein, versetzt mit A., daß die Lsg. 50% A. enthält, gibt dem Weinsäuregehalt entsprechend Magnesiainmixture, dann 10 ccm konz. Ammoniak zu, bringt den A.-Gehalt der Lsg. auf 50%, filtriert nach 12-stdg. Stehen den krystallinischen Nd. und glüht. Auf 1 Mol. Weinsäure entfallen 2 MgO, so daß das mit 1,875 multiplizierte Gewicht des MgO dem der Weinsäure entspricht. (Chem.-Ztg. 31. 1118. 9/11.)
BUSCH.

J. E. Halligan, *Bestimmung von Rohfaser*. 2 g der Substanz werden in einer SCHLEICHER-SCHÜLLSchen Kapsel gewogen, 4 Stdn. lang im Wasserofen getrocknet u. mit Ä. extrahiert. Der Rückstand wird in einem graduierten, mit Ausguß versehenen 700 ccm-Becherglas mit 200 ccm sd., 1,25%ig. H_2SO_4 versetzt, der Becher mit einem Uhrglase bedeckt und sofort zum Sieden erhitzt. Das Kochen wird 30 Minuten lang fortgesetzt und dabei das Volumen immer auf 200 ccm erhalten. Dann wird durch einen Büchnertrichter unter Verwendung eines Leinenfilters filtriert und mit sd. W. säurefrei gewaschen. Der Rückstand wird mit 200 ccm sd., 1,25%ig., möglichst carbonatfreier NaOH in das Becherglas zurückgespült und 30 Minuten lang wie bei der Säurebehandlung gekocht. Dann filtriert man durch einen mit einer HIRSCHSchen Porzellanfilterplatte und einer $\frac{1}{4}$ Zoll dicken Asbestschicht versehenen Glastrichter unter Saugen, wäscht 6-mal mit sd. W., einmal mit 10 ccm Eg. (1 Teil Essigsäure auf 20 Teile W.), dann wieder 6-mal mit sd. W. u. 2-mal mit 95%ig. A. aus, überträgt Asbest u. Substanz in eine Platinschale, trocknet 4 Stunden lang bei 110° , wägt und verascht vollkommen. Der Gewichtsverlust ist Rohfaser. Um übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist es notwendig, den Asbest 2—3 Tage lang mit sd. HCl (1:2) zu kochen, säurefrei zu waschen, 2—3 Tage lang mit sd. Sodalsg. zu digerieren, vollkommen auszuwaschen, zu trocknen u. zu glühen. Der so behandelte Asbest kann immer von neuem verwendet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1515—16. Oktober. Baton Rouge, Louisiana State Exp. Stat.)
ALEXANDER.

F. J. Alway und R. A. Gortner, *Der Nachweis von gebleichten Mehlen*. Vf. berichten über Vers., durch welche der Nachweis erbracht werden konnte, daß ein gebleichtes Mehl mit Sicherheit von einem ungebleichten unterschieden werden kann, und daß sich feststellen läßt, ob Stickstoffperoxyd oder Halogen als Bleichmittel benutzt worden ist. Die Menge des angewandten Bleichmittels kann aus der Menge gewisser Reaktionsprodd., die im Mehl zurückbleiben, geschätzt werden. Mit dem GRIESS-ILOSVAJYschen Reagens geben alle mit Stickstoffperoxyd gebleichten Mehle Rosafärbung, ungebleichte Mehle dagegen nicht. Doch ist die Probe nur bei Anwendung großer Vorsicht von Wert. Gebleichte Mehle, die neben ungebleichten lagern, geben an letztere keinerlei Stoffe ab, die es veranlassen, daß die

ungebleichten Mehle wie gebleichte reagieren. Gebleichte Mehle enthalten weder Stickstoffperoxyd, noch salpetrige S. Die charakteristische Rk. wird vielmehr durch Nitrite hervorgerufen. Die vorhandene Menge Nitrit ist sehr gering. Sie betrug im Durchschnitt bei allen untersuchten Proben 6,3 Teile per Million. Die durch die beiden Arten von Bleichmitteln erzeugte Menge Nitrit ist wenig verschieden. Der Nitritgehalt eines gebleichten Mehles ist annähernd proportional der angewandten Menge Stickstoffperoxyd. In 25 Mühlen in Nebraska dürften im Durchschnitt pro kg Mehl ca. 5 ccm des Bleichmittels angewendet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1503—13. Okt. Lincoln. Univ. of Nebraska. Lab. of Agr. Chem.)

ALEXANDER.

E. Carlinfanti und G. Salvatori, Über den Nachweis des Mehles von weißem Mais im Weizenmehl und seinen Zubereitungen. Mais enthält unter seinen N-haltigen Stoffen *Maisin*, das sich sonst weder in anderen Zerealien, noch in Leguminosen (ausgenommen in geringen Mengen in der Mohrrhirse) vorfindet. Maisin zeigt besondere Löslichkeitsverhältnisse (vgl. DONARD u. LABBÉ, C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 744; 137. 264; C. 1902. II. 1418; 1903. II. 674), es löst sich größtenteils in Isoamylalkohol. Vf. benutzen nun diese Tatsachen für ihre Methode, sie extrahieren das getrocknete und entfettete Untersuchungsobjekt mit Isoamylalkohol, verjagen dann das Lösungsmittel und bestimmen im Rückstand den N-Gehalt. Die Analyse wird in folgender Weise ausgeführt: 1. Vorbereitung. Das gepulverte u. bei 100° vorgetrocknete Untersuchungsmaterial wird durch ein Sieb (1600 Maschen auf 1 qcm) gesiebt. 2. Wasserbest. In einem verschließbaren Gefäße werden 15 g Sand bei 110° getrocknet und das Ganze gewogen, 10—15 g Mehl zugemischt, wieder bei 105—110° unter Umrühren 8—10 Stunden getrocknet und gewogen. 3. Fettbest. Dieselbe Mischung wird in eine Papierhülse gebracht und in einem Soxhletapparat mit reinem, trockenem Bzl. 8—10 Stdn. lang extrahiert, nachdem man schon über Nacht das Bzl. darauf hat einwirken lassen, und dann wie gewöhnlich das Fett bestimmt. 4. Best. des N-Gehaltes der mit Isoamylalkohol extrahierbaren Stoffe. In einen unten konisch verlaufenden und in einer schief abgeschnittenen Röhre (5 cm lang, 8 mm Durchmesser) endigenden Zylinder (12 cm lang, 4 cm Durchmesser) wird die die entfettete Mischung enthaltende Hülse eingehängt, der Zylinder dann mit Rückflußkühler versehen und auf einen Kjeldahlkolben (250 ccm) aufgesetzt. In diesem App. wird die Extraktion (10—12 Stunden) mit Isoamylalkohol, Kp. 130—131°, ausgeführt, das Lösungsmittel dann bei 70—80° im Wasserbade abdestilliert und im Rückstand der N nach dem KJELDAHLschen Verf. bestimmt.

Um festzustellen, in welchem Maße Weizenmehle durch Isoamylalkohol extrahierbare N-haltige Stoffe enthalten, analysierten Vf. 16 von ihnen selbst gesammelte und in bezug auf das Mahlverf. genau kontrollierte Weizenmehle verschiedener Herkunft. Sie enthielten 12—14,98% W., 0,206—1,71% Fett, 0,046—0,0973% N (bestimmt im Isoamylalkoholauszug). Die Analysen von 5 weißen Maismehlen verschiedener Herkunft ergaben folgende Zahlen: 12,85—14,89% W., 0,114—3,21% Fett, 0,35—0,75% N (bestimmt im Isoamylalkoholauszug). Die Schwankungen der Resultate rühren von dem Feinheitsgrade des Mehles, von der Sorte und von der Art des Mais her. Der auf die angegebene Weise bestimmte N-Gehalt des Weizen- und des Maismehles ist aber jedenfalls ein so verschiedener, daß sich noch ein 10%ig. Zusatz von Maismehl zu Weizenmehl nachweisen läßt. Eine Fälschung des Weizenmehles liegt zweifellos vor, wenn der N-Gehalt größer als 0,1% ist, 10% Maismehl entsprechen 0,05% N. Bei Zumischungen von 5—10% Maismehl können Zweifel entstehen, sicher nachweisbar sind 15—20%. Vf. haben auch eine Reihe selbst hergestellter Teigwaren aus verschiedenen Mischungen von Mais- u. Weizenmehlen nach ihrer Methode untersucht u. gute Resultate erhalten. Weitere Verss.

mit gelbem und weißem Mais und daraus hergestellten Teigwaren behalten sie sich vor. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 458—68. August-September. Rom. Ist. di Chim. Farm. d. R. Univ.) HEIDUSCHKA.

Rusche, *Über neuere Schnellmethoden zur Fettbestimmung in Rahm. Funkes Rahmuntersuchung auf Fettgehalt nach Angabe von Dr. Köhler.* Vf. hat das KÖHLERSche Verf. (S. 640) einer eingehenden Prüfung unterzogen und kommt zu dem Ergebnis, daß es noch nicht den Grad von Genauigkeit besitzt, der für die Zwecke der Praxis mindestens erforderlich ist; es bedarf aber nur einiger kleiner Änderungen, um es hierfür gebrauchsfähig zu machen. In der Handlichkeit und Schnelligkeit der Ausführung übertrifft es alle bisher bekannten Schnellverfahren. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 473—502. November. Vers.-Stat. u. Lehraust. f. Molkereiwesen zu Kleinhof-Tapiau.) RÜHLE.

A. Bolland, *Zur Kenntnis der Guajacreaktion.* (Kurzes Ref. siehe S. 746; in diesem Ref. lies auf der ersten Zeile statt gewisse Feno... gewisse Ferro...) Nach dem heutigen Stande dürfte Blut in Ggw. von Eisensalzen nach der VITALISchen Modifikation zu untersuchen sein, wobei im ammoniakalischen Filtrat keine Ferroverb. sein dürfen. Doch können beim Befeuchten sogar von chemisch reinem Fe mit NH_3 derartige Ferroverb. ins ammoniakalische Filtrat übergehen, die sich genau wie Blutfarbstoff verhalten, also erst nach Terpentingölzusatz Guajactinktur bläuen. Der Vf. hat festgestellt, daß die Intensität der Guajacrk. nur bis zu einer gewissen Grenze mit der Menge der Ferroverb. wächst, außerhalb deren sich die Intensität umgekehrt proportional der angewandten Eisenmenge verhält. Bei 1 ccm einer 0,5%ig. alkoh. Guajaconsäurelg. rufen 0,000 002 g Fe in Ferroform in einer Verdünnung von 1:2 500 000 die Guajacrk. hervor. Durch Zugabe von 0,044 g krystallinischer Citronensäure wird eine Lähmung der Guajacrk. herbeigeführt, welche durch diejenige Menge Ferrosalz hervorgerufen wird, die bei Anwendung der VITALISchen Modifikation sich neben Hämoglobin finden kann. Bei 1 ccm 0,5%ig. alkoh. Guajaconsäurelg. rufen 0,000 679 g Hämoglobin in einer Verdünnung von 1:12 000 die Guajacrk. hervor. 0,044 g Citronensäure sind bei Anwendung dieser Reagenzienmengen auf die Empfindlichkeit der Hämoglobinrk. ohne Einfluß. — Vf. gibt eine Methode an, wie durch Zugabe von 0,044 g Citronensäure bei Anwendung von 1 ccm obiger Guajaconsäurelg. Hämoglobin neben Ferroverb. nachzuweisen ist; er stellt fest, daß das Nichterscheinen der Guajacrk. die Abwesenheit des Blutes nicht beweist; daß die Anwendung kleiner Mengen von Terpentingöl vorteilhaft ist, daß bei Anwendung von 5 ccm Guajaconsäure (statt 1 ccm) die Empfindlichkeit der Rk., welche durch Hämoglobin hervorgerufen wird, wächst, während die Empfindlichkeit der Rk., welche durch Ferrosalze hervorgerufen wird, kleiner wird. Er gibt eine Methode an, wie bei Anwendung von 5 ccm einer 0,5%ig. alkoh. Guajaconsäurelg. und 1 ccm Terpentingöl Hämoglobin neben Ferroverb. aufzusuchen ist (Ausführlicheres darüber s. S. 746); er stellt fest, daß vier Monate altes Blut u. eine 2 Monate alte Guajaconsäurelg. die Empfindlichkeit der Rk. nicht beeinflussen; er fügt Bemerkungen hinzu, welche sich auf diejenige Guajacrk. beziehen, die durch FeCl_2 hervorgerufen wird, u. macht einen Vorschlag, wie Hämoglobin neben FeCl_2 mittels der Guajacrk. nachgewiesen werden kann. Ausführlicheres siehe Original. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 621—43. 30/9. Tarnopol. Lab. der Staatsoberrealschule.) BLOCH.

H. Timpe, *Eine neue aräometrische Fettbestimmungsmethode.* In früheren Unterss. (Chem.-Ztg. 23. 436. 455; C. 99. II. 153) hat Vf. gezeigt, daß die SOXHLETsche Methode ungenau ist. Folgende Methode vermag die Gewichtsanalyse ganz zu er-

setzen: 100 ccm Milch (15°) werden in die Schüttelflasche gebracht u. mit 50 ccm konz. H_2SO_4 (66-grädige, As-freie S.) langsam unter Umschwenken vermischt. Sobald das Casein sich gelöst hat, fügt man ebenfalls unter Umschwenken 50 ccm W. (15°) hinzu und läßt erkalten. Dann setzt man 60 ccm absolutem wasserfreiem Ä. von 15° hinzu, verschließt die Flasche u. schüttelt durch, die sich beim Stehen an der Oberfläche abscheidende Ätherfettlsg. kann sofort abgehebert und ihre D. in bekannter Weise, jedoch bei 15°, bestimmt werden. Die vom Vf. angeführte Tabelle ergibt ohne weiteres den prozentischen Fettgehalt der Milch. Bei Sahnen mit mehr als 9% Fettgehalt nimmt man 50 ccm, setzt 50 ccm W. zu und verfährt dann wie vorher. Der gefundene Fettgehalt wird verdoppelt und ergibt auch genaue Resultate, wenn die gefundene %-Zahl mit 1,03 multipliziert und durch die D. der Sahne dividiert wird. (Chem.-Ztg. 31. 1107—8. 6/11.) HEIDUSCHKA.

Stanislao Fineschi, *Praktische Beobachtungen über den Nachweis der sogenannten Anilinfarben im Wein*. Man darf nicht einfach auf die Abwesenheit von Teerfarbstoffen im Wein schließen, wenn man entfettete Wolle mit dem betreffenden, etwas mit HCl angesäuerten Wein einige Minuten kochen läßt, tüchtig wäscht, in ammoniakalisches W. bringt und dabei dann eine Grünfärbung beobachtet. Denn wenn auch die Anilinfarben fest auf der Wolle haften, so färben sich doch etwaige, auf der Oberfläche der Wolle niedergeschlagene Pflanzenfarbstoffe, besonders *Önocyarin*, mit NH_3 grün und können die darunter befindliche Rotfärbung durch Anilinfarben verdecken. Man soll daher stets den Wollfaden in genügenden Mengen angesäuerten Weines mindestens $\frac{1}{4}$ Stunde kochen und gründlich mit angesäuertem, destilliertem W. bis zur vollständigen Entfärbung der Fl. waschen. Auch dann wird man oft noch beim Einbringen in ammoniakalisches W. eine schwache Grünfärbung infolge der Ggw. von Pflanzenfarbstoffen beobachten, bei einer solchen ist aber die Abwesenheit von Teerfarbstoffen ohne Zweifel erwiesen. Bei einer dunklen und schmutzigen Grünfärbung muß man noch 10 Min. kochen, wobei die Wolle und Lsg. eine rostrote Färbung annimmt. Fügt man nun nach Verjagen des ganzen Ammoniaks einige Tropfen Salzsäure hinzu, so geht bei Abwesenheit von Anilinfarben die Rotfärbung in eine Gelbfärbung über; ein neuer, frischer Wollfaden nimmt, in die Lsg. gebracht, keine Färbung mehr an. Dagegen ist bei Ggw. auch nur geringer Mengen von Anilinfarben im Wein durchaus keine Farbenänderung zu beobachten, weder bei den Übergängen von saurer zur alkal. Lsg., noch umgekehrt, immer bleibt die rote, bzw. rotbraune Färbung, je nach den angewandten Mengen Wein, bzw. Farbstoffen, bestehen. In Zweifelsfällen wird sich immer empfehlen, eine neue Extraktion des Farbstoffes aus einer größeren Menge Wein vorzunehmen oder noch besser 2 oder 3 Extraktionen aus mindestens je 100 ccm Wein auszuführen und die Färbung der verschiedenen Wollfäden schließlich auf einem Faden nach den üblichen Methoden zu vereinen. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 527—30. [18/5.] Siena. Univ.-Lab. für Nahrungsmittelunters.)

ROTH-Cöthen.

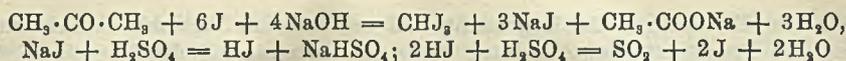
Stanislao Fineschi, *Über das Verhalten der Tierkohle gegen organische und Mineralsäuren und über den qualitativen Nachweis freier Mineralsäuren im Wein*. Vf. hat zunächst sich durch Verss. davon überzeugt, daß Tierkohle weder für organische, noch anorganische SS. ein Absorptionsvermögen besitzt. Jedoch muß man bei Best. von S. im Wein u. dgl. sorgfältig beim Filtrieren Kohle und Filter auswaschen und auf 1 l wieder bringen, um die wirkliche Acidität zu ermitteln. Um mit *Methylviolett* freie H_2SO_4 nachweisen zu können, sind nach Vf. mindestens 2 g H_2SO_4 im 1 Wein erforderlich. Kongorot eignet sich nach Vf. nicht zum Nachweis freier Mineralsäuren im Wein, ebensowenig ist Tropäolin OO als Ersatz für das immerhin noch am ehesten geeignete Methylviolett zu empfehlen. Vf. hat

die besten Erfahrungen damit gemacht, daß er Wein mit Tierkohle entfärbt und dann eine *Phenolphthaleinslg.* benutzt. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 545—48. [17/6.] Siena. Univ.-Lab. für Nahrungsmittelunters.) ROTH-Cöthen.

Domenico Andrea Lojodice, *Das Glycerin im Wein.* Aus einer Unters. von 22 verschiedenen Weinen folgert Vf.: Die Methoden zur *Best. des Glycerins* geben nur bei einer mühsamen und langwierigen Arbeitsweise genaue Resultate. Jedoch hat die genaue Kenntnis der in einem Wein vorhandenen Menge Glycerin für die Bewertung desselben nur eine sehr geringe Bedeutung. Vf. schlägt vor, die Glycerinmenge aus der Differenz zwischen dem Gew. des Trockenextraktes eines Weines bei 100° und dem Gew. des Trockenextraktes in der Kälte im Vakuum zu berechnen. Allerdings gibt diese indirekte Methode etwas weniger genaue Zahlen als die direkte Best. In Weinen mit verhältnismäßig geringem Trockenextrakt ohne Zuckergehalt sind die Abweichungen bei der Glycerinbest. nach der direkten und indirekten Methode jedoch sehr gering; bei Weinen mit einem Extraktgehalt bis zu 25 g pro l im Mittel 1,15. Bei verhältnismäßig hohem Extraktgehalt — über 30 g pro l — war bei Abwesenheit von Zucker die Differenz zwischen dem Extraktgehalt bei 100° und dem im Vakuum meist niedriger als der direkt gefundene Glyceringehalt; das Verhältnis der Extrakt Differenz zum Glycerin betrug pro l Wein im Mittel nur 0,97. Wenn man diese Mittelzahlen noch bei der Berechnung heranzieht, d. h. die gefundene Differenz der Extrakte durch diese Mittelzahlen dividiert, so wird man gut übereinstimmende Zahlen mit den direkt gefundenen Werten erhalten. Vf. empfiehlt daher den Weinchemikern, statt der umständlichen direkten Glycerinbest. aus der Differenz zwischen Trockenextrakt im Vakuum und bei 100° den Glyceringehalt zu ermitteln und weist noch darauf hin, daß der Glyceringehalt in keinem Verhältnis zu der Alkoholmenge steht, wie ja auch schon von anderen Forschern festgestellt wurde. Das Verhältnis zwischen A. in Gew.-% zum Glycerin schwankte von 13,7 bis 17,94 pro l. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 593—605. [Juni.] Montpellier.) ROTH-Cöthen.

R. Monimart, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Acetons im Harn.* Das neue Verf. gründet sich auf die Methoden von DENIGÈS u. MARTZ. Benutzt werden folgende Lsgg.: 1. Konz. wss. Natronlauge, 2. 8%ig. wss. Natronlauge, 3. 20%ig. H_2SO_4 , 4. 10%ig. H_2SO_4 , 5. Jodjodkaliumlg. aus 8 g Jod u. 20 g KJ zu 250 ccm, 6. DENIGÈSsches Reagens, d. i. eine Lsg. von 25 g HgO in einem Gemisch aus 500 ccm W. und 100 ccm reiner H_2SO_4 , 7. $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlg., 8. eine 0,490%ig. Kaliumdichromatlg. zur Einstellung und Kontrolle von 7., 9. 10%ig. KJ-Lsg. Die Arbeitsweise ist folgende: 50 ccm filtrierten Harn versetzt man mit etwa 30 ccm des DENIGÈSschen Reagenses, filtriert nach 10 Minuten, erhitzt das klare Filtrat 15 Minuten am Rückflußkühler auf dem sd. Wasserbade, kühlt den Kolben in fließendem W. ab, sammelt den Nd. auf einem kleinen, glatten Filter und wäscht ihn mit W. aus, bis das Waschwasser mit KOH u. H_2S nicht mehr reagiert. Nuncmehr bringt man Filter samt Inhalt in einen Kolben, gibt etwa 50 ccm W. und 10 ccm konz. Natronlauge hinzu, rührt 1—2 Minuten, säuert mit 20%ig. H_2SO_4 an und destilliert langsam ca. 15 ccm ab. Man spült den Kühler mit einigen ccm W. nach, vereinigt das Waschwasser mit dem Destillat, gibt, genau gemessen, 5 ccm Jodjodkaliumlg. und ca. 30 ccm 8%ig. Natronlauge hinzu, läßt 15—20 Minuten unter zeitweiligem Schütteln stehen und säuert mit 30 ccm 10%ig. H_2SO_4 an. Andererseits mischt man 20 ccm W., 30 ccm 8%ig. Natronlauge und, genau gemessen, 5 ccm Jodjodkaliumlg., setzt sofort 30 ccm 10%ig. H_2SO_4 hinzu u. titriert beide Fll. mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlg.

Aus den dieser Methode zugrunde liegenden Rkk.:



läßt sich die Acetonmenge nicht ohne weiteres berechnen, weil in dem Maße, wie die letztere zunimmt, die Jodoformmenge sich verringert. Es muß deshalb die sich bei den beiden obigen Bestst. ergebende Differenz ($n - n'$) für $0 < (n - n') < 4$ mit 0,001345, bezw. 0,0269, wenn der Acetongehalt pro 1 berechnet werden soll, für $4 < (n - n') < 38$ mit 0,00112, bezw. 0,0224 multipliziert werden. — Nach diesem Verfahren lassen sich noch 0,8 mg Aceton in 1000 ccm Harn bestimmen.

Da durch dieses und ähnliche Verff. nicht nur das Aceton, sondern sämtliche im Harn etwa enthaltene Ketone bestimmt werden, schlagen Vf. vor, den Ausdruck „Acetonurie“ durch den präziseren „Ketonurie“ zu ersetzen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 392—99. 1/11. Lille. Pharm. Lab. d. Univ. Lab. v. ERN. GÉRARD.)
DÜSTERBEHN.

Dynamit-Aktiengesellschaft vorm. Alfred Nobel & Co., Calorimetrische Untersuchung von Sprengstoffen. (Fortsetzung von Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1. 4; C. 1906. I. 1297.) Die Verss. bezwecken die Feststellung des Einflusses des Hütchens und der gesamten Zündvorrichtung auf den Verlauf der Rk. in der Calorimeterbombe. Bei Ggw. von Sprengstoff liefert die Zündvorrichtung bedeutend mehr Explosionsgas als beim Abfeuern für sich, weil sich im ersteren Fall die Verbrennung auch auf die Isoliermasse und den metallischen Teil der Vorrichtung fortpflanzt. Bei der Explosion von Nitroglycerin tritt infolge des O-Verbrauches durch das Cu in den Explosionsgasen neben CO sogar freier H auf. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2. 281—83. 1/8. 306—8. 15/8. Hamburg. Fabrik SCHLEBUSCH-MANFORT.)
BLOCH.

Frank F. Grout, Der Wasserstoffgehalt von Kohlen. Nach Verss. des Vf. genügt bei allen bituminösen Kohlen und schwarzen und braunen Ligniten die annähernde Analyse u. die Best. des Gesamtkohlenstoffs, um die genaue Zus. auf 1% genau berechnen zu können. Der Fehler ist im Durchschnitt bedeutend kleiner. Die Abweichungen sind beim Stickstoff und Sauerstoff am größten, wo sie am wenigsten von Bedeutung sind. Der Wasserstoffgehalt der asche- u. wasserfreien Kohle beträgt 5,38% mit einem durchschnittlichen Fehler von 0,16%. Bei der Berechnung des Brennwertes mit Hilfe der DULONGSchen Formel ist vorgeschlagen worden, zu dem durch die Elementaranalyse ermittelten Gehalt der asche- u. wasserfreien Kohle an nutzbarem Wasserstoff 0,17% vor Anwendung der Formel hinzuzufügen. Das gleiche gilt für den berechneten Wert. Der Vorteil solcher Berechnungen ist auf die Fälle beschränkt, in denen die C-Best. leichter ausgeführt werden kann, als eine calorimetrische Best. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1497 bis 1499. Oktober. Univ. of Minnesota, Geological Lab.)
ALEXANDER.

C. B. Frankforter, Über Lignite des Nordwestens (Amerikas). I. Teil. Feuchtigkeit und Hygroskopizität. Aus den Ergebnissen zahlreicher Unterss. von Ligniten aus dem Westen, Nordwesten u. Norden Amerikas folgert der Vf., daß sich Lignite in vieler Beziehung von den bituminösen Kohlen unterscheiden, und daß deshalb bei den Ligniten etwas andere Analysenmethoden angewendet und die Resultate in anderer Weise interpretiert werden müssen. Dies wird besonders durch den großen Feuchtigkeitsgehalt bedingt. Bei einer großen Anzahl von Analysen mit Proben der minderwertigsten bis zu den besten Ligniten, die teils grubenfrisch, teils mehrere Monate lang der Luft ausgesetzt waren, wurde der Feuchtigkeitsgehalt von 6—44,2% schwankend gefunden. Diese Schwankungen wurden teils durch die Art der Ablagerung, teils durch die Art des Lignits selbst bedingt. So

enthalten die braunen Lignite von Norddakota mehr Feuchtigkeit, als die weiter westlich und nördlich vorkommenden schwarzen Lignite. In frisch gefördertem Lignit von Dakota hat Vf. nie unter 30% Feuchtigkeit gefunden, ein direkt aus dem Klondikebezirk stammende Probe enthielt dagegen nur 22%. Frisch geförderter Lignit verliert so schnell W., daß genaue Bestat. des Feuchtigkeitsgehaltes nur mit großer Schwierigkeit ausgeführt werden können. Wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, so kann der Verlust während des Probenehmens bis zu 10% betragen. Die Abgabe von Feuchtigkeit an der Luft dauert so lange an, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Andererseits ist vollkommen trockener Lignit sehr hygroskopisch und zieht W. an, bis gleichfalls ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Diese Hygroskopizität ist für Lignite besonders charakteristisch. Die Gewichtszunahme der vollkommen trockenen Kohle scheint, ausschließlich durch W. veranlaßt zu werden, da weder beim Troknen bei 104–107°, noch beim Stehen der getrockneten Kohle an der Luft Anzeichen von Oxydation auftreten. Solche Oxydationen werden dagegen häufig bei bituminösen Kohlen beobachtet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1488–96. Oktober. Minneapolis, Univ. of Minnesota.)

ALEXANDER.

Technische Chemie.

Konsortium für elektrochemische Industrie, Nürnberg, Neue Lösungs- und Extraktionsmittel. Es wird auf eine Reihe bisher für die Technik unzugänglicher Fl. aufmerksam gemacht, welche allen Anforderungen, die an ein ideales Extraktionsmittel gestellt werden (vgl. G. HEFTER, Technologie der Fette und Öle 1. 348) genügen, sparsam im Gebrauch und nicht zu teuer sind. Es sind dies folgende Cl-Derivate des Äthans und des Äthylens, für welche Acetylen und Cl die Ausgangsmaterialien bilden. Die Muttersubstanz dieser Verbb. ist das *Acetylentetrachlorid* (sym. Tetrachloräthan): *Dichloräthylen* (sym.), F. 55°, D. 1,25, *Trichloräthylen*, F. 88°, D. 1,47, *Perchloräthylen*, F. 121°, D. 1,62, *Tetrachloräthan* (sym.), F. 147°, D. 1,60, *Pentachloräthan*, F. 159°, D. 1,70 und das feste *Hexachloräthan*, Sublimationspunkt 185°. Diese Verbb. sind sämtlich unentzündlich und bieten keine Explosionsgefahr.

Dichloräthylen, Trichloräthylen und Perchloräthylen verhalten sich auch bei Ggw. von W. so gut wie indifferent gegen Fe, Cu, Pb und Zn. Sie sind gleichfalls gegen Säuren und Alkalien, auch bei Ggw. obiger Metalle und gegen Fette und Öle aller Art bei Ggw. von Metallen indifferent. Vergleichende Verss. zeigten, daß Pb von *Tetrachlorkohlenstoff* mehr angegriffen wird, als Fe von Trichloräthylen, das sich ganz besonders für Extraktionszwecke eignet. Es ist geruchlos, unschädlich in gesundheitlicher Beziehung, mit Wasserdampf leicht und vollständig überzutreiben, seine Verdampfungswärme beträgt 58 Cal. pro kg und die Löslichkeit in W. bei Zimmertemperatur ist von derselben niedrigen Größenordnung wie die des CCl₄. Dichloräthylen u. Perchloräthylen stehen in ihrer lösenden Eigenschaft dem Trichloräthylen sehr nahe, ersteres kommt besonders als Ersatz für Ä. in Betracht. — Tetrachloräthan u. Pentachloräthan sind gegen Schmiedeeisen bei Ggw. von W. empfindlich, während Gußeisen nur wenig angegriffen wird. Beim Erhitzen mit Kalkbrei und anderen alkalischen Fl. gehen sie in die entsprechenden ungesättigten Verbb. unter HCl-Abspaltung über. Tetrachloräthan ist gleichfalls ein hervorragendes Lösungsmittel für Fette, Öle und Harze, auch löst es Celluloseacetat und besitzt das größte Lösungsvermögen für *Schwefel*. Es mischt sich mit diesem oberhalb ca. 120° in jedem Verhältnis, bei gewöhnlicher Temperatur läßt es denselben bis auf ca. 1% kristallinisch wieder ausfallen. Pentachloräthan

besitzt ähnliche lösende Eigenschaften wie das Tetrachloräthan, verwendet wird es als Lösungsmittel für Lackbestandteile und als Entfettungsmittel. Beide sind gute Lösungsmittel für *Chlor*, gegen das sie sich indifferent verhalten. Tetrachloräthan löst ca. das 30-fache seines Volumens an Cl und eignet sich daher als indifferentes Lösungsmittel bei *Chlorierungen*. — Hexachloräthan findet Verwendung als Ersatzmittel für Campher, Naphthalin und dergl. (Chem.-Ztg. 31. 1095—96. 2/11.)

HEIDUSCHKA.

John C. Thresh, *Die Entdeckung von Verunreinigungen im Grundwasser*. Zum Nachweis infektionsverdächtiger Zuflüsse in Brunnen wird entweder Kochsalz oder ein Lithiumsalz oder Fluorescein angewandt. Die Wahl richtet sich nach den jeweiligen Verhältnissen. Für 1 cbm W. muß man mindestens 14—15 g NaCl aufwenden. Handelt es sich um große Wassermengen, so kommt ein Lithiumsalz in Frage, dessen Ggw. bei einer Verdünnung von 1 : 1000000 W. spektroskopisch nachweisbar sei. Die Lithiumsalze sind aber teuer, und ihr Nachweis ist langwierig und schwierig. Vf. hat in manchen Fällen erfolgreich NH_4Cl (in Mengen von 0,7 auf 1 cbm W.) verwendet. Es muß aber dem W. direkt zugesetzt werden, da in Kulturböden Nitrifikation desselben stattfinden kann; außerdem muß das W. frei von NH_3 sein. — Fluorescein ist noch bei 1 : 100, sogar bis 200 Millionen im W. nachweisbar und wird vom Boden nicht aufgenommen. Seine Verwendung ist billig. Für 100000 cbm W. beträgt der Aufwand bei Fluorescein 16,83, bei NaCl 44,83, bei NH_4Cl 78,54 und bei Li_2SO_4 897,60 Mark. Wird das Fluorescein unvorsichtig angewandt, so kann es zu großen Beschwerden seitens der Wasser-Verbraucher führen, daher zieht man meist Salze vor. Übereinstimmend mit Erfahrungen, die PROSKAUER gemacht hat, ist die Angabe des Vfs., daß es mitunter sehr lange Zeit dauert, bis das Fluorescein an der Entnahmestelle wieder erscheint. Tritt die Färbung nach kurzer Zeit ein, so ist die Gefahr der Verunreinigung sehr groß, bei längerer Dauer und geringem Auftreten werden die Schlüsse aber unsicher. — Verss., Bakterien leicht wieder auffindbarer Art für den hier in Rede stehenden Zweck anzuwenden, haben die Unsicherheit dieses Verf. erwiesen. (Journ. of Gaslight Nr. 2305. 164; Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 943—44. 12/10.) PROSKAUER.

Eduard B. Besemfelder, *Das Standfilter. Ein neues Rüstzeug für die technische Großindustrie und die Wasserversorgung*. Das Filter besteht aus porösen Filtersteinen der Firma W. SCHULER (in Isny in Württemberg). Eine Reihe vertikaler Zellen beliebiger Höhe, gebildet aus je 2 senkrechten, mit der Stirnseite einander zugekehrten Wänden aus Filtersteinen, sind in einem Kasten so vereinigt, daß die Filterwände, senkrecht zur Längsachse des Kastens stehend, in dessen Längswänden wasserdicht verfalzt sind. Auf diese Weise entstehen 2 Arten von Zellen in alternierender Reihenfolge. Die einen sind begrenzt von den Stirnwänden der Filtersteine (filtrierende Seite), die anderen von deren Rückseite; letztere bilden die Ablaufzellen für das Filtrat. Jede Filtrierzelle ist beiderseits von je einer Ablaufzelle eingeschlossen. Der Kasten mit den Zellwänden steht auf einem Fundamentkasten, der die den Filterzellen zugehörigen geschlossenen Austragekästen mit stark geneigtem Boden und die Verschlussschieber der darüber stehenden Filterzellen enthält, so daß die oben in die Filterzelle eingebrachte M. aus diesen durch die Austragekästen hinausgleiten würde, wenn nicht die Filterzellen durch ihren zugehörigen Schieber absolut dicht verschließbar gemacht wären. Die Ablaufzellen kommunizieren alle mit dem Raum des Fundamentkastens, der das Filtrat sammelt und im Bedarfsfalle auch noch luftleer gemacht werden kann. Die Filterzelle muß mit der zu filtrierenden Fl. gut angefüllt gehalten werden. Will man den zurückgebliebenen Schlamm entwässern, so ist die Möglichkeit gegeben, dies durch Druckluft zu tun. Der Filterkuchen läßt sich ferner durch geeignete Vor-

richtungen auswaschen, aus den Zellen leicht entfernen oder mit Gasen, z. B. Chlor, SO_2 , bezw. mit Lösungsmitteln behufs Extraktion in den Zellen selbst behandeln.

Vf. empfiehlt außer für die chemische Industrie das Standfilter für die *Reinigung von Oberflächenwasser, Wasser aus Talsperren* u. dgl. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 529—32. 15/10. Charlottenburg.) PROSKAUER.

T. K. Rose, *Verflüchtigung des Goldes*. Die beim Schmelzen des Goldes infolge Verflüchtigung eintretenden Verluste hängen von der Temperatur und Oberflächengröße des Metallbades ab; nach Verss. im Kleinen beträgt der Goldabgang ca. 2‰ pro Stunde bei 1200° und einer Tiegelcharge von 1200 Unzen (37,32 kg). Ein über die Oberfläche des geschm. Metalls streichender Luftzug steigert die Verflüchtigung stark, ebenso die Verunreinigungen im Bullion. Das verflüchtigte Gold wird durch die Ofengase als feiner Staub fortgeführt, wodurch die Ziegel der Essen purpur gefärbt werden. Eine Probe (0,32 kg) des an der Innenseite der Essen von den Öfen der Londoner Münze angesammelten Staubes hatte 1,39% Gold, der von der Schornsteinkappe des Schmelzadens in der Münze zu Sydney gewonnene Kehricht 1,46% Gold und 6,06% Silber. Sammelkammern, die an die Essen der Schmelzöfen angebaut sind, vermindern den Verlust; in der Münze zu Philadelphia enthielt er in der Kammer in 6 Monaten angesammelte Staub Gold im Werte von über 4500 Dollar oder ca. 1 Unze auf 10000 Unzen geschm. Metalls. — Der Gesamtverlust durch Volatisation in gewöhnlichen Goldschmelzöfen dürfte selten 0,1‰ bei einer Schmelzcharge von 1200 Unzen betragen, er stellt aber einen beträchtlichen Prozentsatz des gesamten Münzgekrätzes dar. (Jahresbericht der Kgl. Münze in London; Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 55. 501—2. 12/10.) BUSCH.

G. Bornemann, *Fette und fette Öle*. Bericht über den Stand auf diesem Gebiet im ersten Halbjahr 1907. (Chem. Ztschr. 6. 277—80. 1/10. Chemnitz.) BLOCH.

Napoleone Passerini, *Über die Menge von Öl, die sich in einigen Olivenkuchen findet*. Etwa 50 verschiedene Olivenkuchen aus dem Gebiete von Toskana wurden 1901—1905 auf ihren Ölgehalt untersucht. Die Best. geschah in der üblichen Weise durch Extraktion von 10—15 g der bei 105° getrockneten Probe mit Ä. im SOXHLETschen App. Die Wassermenge schwankte zwischen 13,5—37,07%, der Ölgehalt zwischen 6,82—12,58% oder, behufs besseren Vergleiches auf die wasserfreie Substanz bezogen, zwischen 9,52—17,52%. Aus seinen Verss. folgert Vf., daß besonders für große Ölfabriken sich die hydraulischen Pressen empfehlen, zumal sie eine große Zeitersparnis bedingen. Für mittlere und kleinere Anlagen eignen sich Schraubenpressen aus Eisen, dagegen sind hölzerne Schraubenpressen abzuschaffen, da sie zu viel Öl in den Kuchen (bis über 17% der Trockensubstanz) lassen. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 606—17. [Mai.] Scandicci. Lab. d. Landw. Instituts.) ROTH-Cöthen.

F. Goldschmidt, *Theoretische Betrachtungen über den Kernseifensiedeprozess*. Vf. bespricht (Vortrag gehalten im Bezirksverein für Mittel- u. Niederschlesien des Vereins deutscher Chemiker) die Vorgänge bei dem Kernseifensiedeprozesse von kolloid-chemischen Gesichtspunkten aus, von deren Berücksichtigung bei der Durchforschung der Seifentechnik noch reiche Ausbeute für diese zu erwarten ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1635—37. 20/9. [5/7.] Breslau.) RÜHLE.

R. Haller, *Die Fixierung von basischen Farbstoffen mit komplexen Metallcyaniden*. Weißes Baumwollgewebe wurde foulardiert in einer Lsg. von 10 g

$K_4Fe(CN)_6$ und 10 ccm Türkischrotöl in 1 l W.; alsdann wurde in der Hotflue getrocknet, in eine Lsg. von 10 g $CuSO_4$ in 1 l W. eingegangen, und die so mit $Cu_2Fe(CN)_6$ imprägnierte Ware nach dem Waschen und Trocknen bedruckt mit 500 ccm Gummilösung $\frac{1}{1}$, 10 g Äthylgrün, 30 g Acetin, 30 g Essigsäure von 6° Bé. Alsdann wurde gedämpft, gewaschen u. geseift. Man erhielt so mit Hilfe des als unecht bekannten Äthylgrüns eine Probe von guter Wasch- und Lichtechtheit; ähnliche Resultate wurden mit Fuchsin, Methylviolett u. Vesuvin erhalten. Verss. mit Cu-Ferricyanat und mit den Cu-Salzen komplexer Ni-, Co-, Zn- u. Cr-Cyanide fielen ähnlich aus; dagegen zeigten Verss. mit anderen Ferro- und Ferricyanaten, daß diese eine günstige Einw. auf die Lichtechtheit basischer Farben nicht ausüben. Ebenso ergaben Verss. mit CuS, Rhodankupfer, Cu-Xanthogenat und $K_4Cu_2(CN)_6$ negative Resultate. Es zeigt sich somit, daß eine günstige Wrkg. auf die Lichtechtheit dem salzartig gebundenen Cu komplexer Metallcyanide zukommt. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 249—52. 15/8. Traun.) HENLE.

Franz Erban u. Arthur Mebus, *Studien über die Anwendung von Türkischrotölen und Seifenpräparaten aus verschiedenen Fettstoffen in der Türkischrotfärberei*. Die Verss. beschäftigen sich mit der Frage, ob es möglich ist, das für die Türkischrotfärberei erforderliche Ricinusöl durch andere Fette, nämlich durch Rüböl, Cocosfett oder Fischtran, zu ersetzen, und wurden in ähnlicher Weise ausgeführt, wie es S. 1664 für die Färberei von p-Nitroanilinrot beschrieben wurde. Sie beschränken sich auf das sogen. Neurot- und Wesseringerrotverf. und haben gezeigt, daß nur für sehr stumpfe Farben die Verwendung von Ricinusölsurrogaten in Frage kommen kann. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 315—19. 1/10. 332—36. 15/10. Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe an der techn. Hochschule.) HENLE.

H. Bunte, *Über Verbrennungsvorgänge bei hängendem Gasglühlicht*. (Vgl. ALLNER, Journ. f. Gasbeleuchtung 48. 1035 ff.; C. 1906. I. 311.) Vf. berichtet kurz über gemeinsam mit Henseling u. Kemper ausgeführte Verss., deren ausführliche Veröffentlichung folgen wird. Er schildert zuerst die Verhältnisse in der freien *Bunsenflamme*; wird über dieselbe ein Glühkörper gestülpt, so sind dann die günstigsten Bedingungen vorhanden, wenn der von innen kommende h. Wassergasstrom den zur vollständigen Verbrennung theoretisch notwendigen Luftsauerstoff an der Mantelfläche findet, und die Verbrennungstemperatur damit im Strumpf ein Maximum erreicht. Wird der Brenner umgekehrt, u. brennt die Flamme von oben nach unten, sind die Vorgänge im wesentlichen dieselben; während aber bei normalem Aufwärtsbrennen der Bunsenbrenner einen scharfen, grünen Kern in mattblauer Flamme zeigt, verschwindet dieser bald nach dem Umkehren, u. die Flamme erhält eine leuchtende Spitze; der nach unten austretende Gasstrahl findet in dem nach oben strebenden, leichten Gasgemisch einen gewissen Widerstand, die Injektionswrkg. wird verkleinert u. eine geringere Luftmenge angesaugt, weiter wird durch Erwärmung des Mischrohres der Auftrieb der Gasmischung noch verstärkt, eine geringere Menge Primärluft tritt zum Gas, und die vollständige Verbrennung wird erschwert, daher Auftreten des Geruches nach unvollständig verbranntem Gas bei unzuverlässig konstruierten Invertlampen. Sucht man, durch größere Beimischung von Primärluft diesen Übelstand zu vermeiden, so wird beim Anzünden die Mischung zu reich an O, und die Flamme schlägt zurück. Früher war man darum bestrebt, die Erwärmung des Mischrohres zu vermeiden. — Aus den Verss. des Vfs. jedoch geht hervor, daß die vorherige Erwärmung des Gas-Luftgemisches durch die nach oben abziehenden Verbrennungsgase bei der Invertlampe von Vorteil ist, da die Flammentemperatur dadurch gesteigert u. der Nutzeffekt erhöht wird; sie übt einen größeren Einfluß auf den Lichteffect aus als die Veränderung des Mischungsverhält-

nisses von Gas und Primärluft. Für die zweckmäßige Flammenbildung und Verbrennung kommen außerdem noch andere Umstände, wie richtige Regulierung des Gasverbrauchs, Form des Mischrohrs und des Glühkörpers etc., in Betracht. — Vf. kommt in seinen Ausführungen zu dem Schluß, daß die Verbrennungsvorgänge bei hängendem Gasglühlicht sich namentlich auch gegenüber dem gewöhnlichen stehenden Gasglühlicht vor allem wegen der Vorwärmung des Gasgemisches sehr günstig gestalten. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 865—67. 21/9. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Hochschule; Vortrag vor d. 47. Jahresvers. d. Dtsch. Ver. von Gas- und Wasserfachmännern in Mannheim 1907.)

BUSCH.

F. J. Brislee, *Die Verbrennungsprozesse in der Feuerbüchse einer Lokomotive*. Diese Prozesse sind wesentlich andere als in einer stationären Dampfmaschine. Es werden die Abgase aus der Rauchkammer einer fahrenden Lokomotive analysiert und namentlich das Verhältnis von CO zu CO₂ unter verschiedenen Belastungsbedingungen der Lokomotive (verschiedene Geschwindigkeit, Einfluß von Steigungen und der Anzahl der mitgeführten Waggonen) untersucht. Es zeigt sich, daß der Verlust an Energie, der durch Erzeugen und Entweichen von CO entsteht, am größten ist bei verhältnismäßig geringen Geschwindigkeiten der Lokomotive. Es ist in den meisten Fällen genügend Sauerstoff vorhanden, um CO vollständig zu verbrennen; aber offenbar ist die Geschwindigkeit, mit der die Gase durch die Feuerbüchse gehen, zu groß, um diese Verbrennung zu erzielen. Das Gleichgewicht $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ kommt also hier gar nicht in Betracht. — Wesentlich ist die Rk.: $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$. Freilich wird auch für diese Rk. infolge der großen Durchsauggeschwindigkeit wohl nie das der Temperatur von ca. 1100° der Feuerbüchse entsprechende Gleichgewicht erreicht. Der Effekt der Fahrgeschwindigkeit der Lokomotive läßt sich so erklären, daß bei geringen Geschwindigkeiten die Intervalle zwischen den verschiedenen Stößen, mit denen der Dampf ausgepufft wird, größer sind. Die Verbrennungsprodd. bleiben also länger mit der glühenden Kohle in Kontakt, es wird mehr CO nach obiger Gleichung gebildet. Die wirksamste Verbrennung der Kohle wird erzielt, wenn das Vakuum in der Rauchkammer verhältnismäßig klein und die Fahrgeschwindigkeit eine hohe ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 804—11. 31/7. [13/2.*] Liverpool.)

BILL.

Augustus H. Gill und Charles R. Haynes, *Die wahrscheinliche Wirksamkeit gelegentlicher Gasexplosionen*. Vf. berichten über Verss., durch welche festgestellt werden sollte, ein wie großer Teil des Energieinhaltes von *Leuchtgas*, dargestellt durch den Wärmewert, bei gelegentlichen Explosionen äußerlich als mechanische Wirkung erkennbar werden kann. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß in besonderen Gefäßen bestimmte Gasmengen zur Explosion gebracht und die maximale Höhe gemessen wurde, bis zu der bewegliche Deckel bei den Explosionen geschleudert wurden. Die Verss. zeigen, daß unter Bedingungen, wie sie praktisch auftreten können, eine Wirksamkeit von nicht mehr als einem Hundertstel Prozent des Energieinhaltes erwartet werden kann. Die Wirksamkeit steigt mit dem Gewicht des zu hebenden Deckels und scheint auch größer zu sein, wenn die Entzündungsstelle näher am Boden, also weiter vom Deckel entfernt ist. Bei einem Gefäß mit eingreifendem Deckel, der um seine eigene Dioke gehoben werden muß, bevor das Gefäß frei wird, ist die Wirksamkeit ca. zehnmal so groß, als bei einem Gefäße mit aufliegendem Deckel. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1482 bis 88. Okt. [Sept.] Mass. Inst. of Technology.)

ALEXANDER.

J. Paessler, *Gerberei*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1906. (Chem. Ztschr. 6. 249—62. 1/9. Freiburg i. Schweiz.)

BLOCH.

Patente.

Kl. 22e. Nr. 189943 vom 25/12. 1906. [17/10. 1907].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung gelber Sulfinfarbstoffe der Chinophthalonreihe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die *Chinophthalonderivate* schon durch Einführung einer einzigen *Sulfhydratgruppe* den Charakter von Sulfinfarbstoffen annehmen, welche auf ungebeizte Baumwolle mit gelber bis orangegelber Nuance aufgehen und sich in Form ihrer Disulfide zu sehr echten Färbungen fixieren lassen. Die Einführung der Sulfhydratgruppen kann nach den üblichen Methoden erfolgen, entweder durch Vermittlung einer Aminogruppe oder aus den Sulfosäurederivaten oder Sulfochloriden durch Reduktion. Am einfachsten gestaltet sich die Herstellung der neuen Thiophthalonderivate — u. das ist Gegenstand des vorliegenden Pat. — durch Einführung der Thiogruppe in den Phthalsäurerest u. Kondensation der *Thiophthalsäuren* mit den *Chinaldinen* mit oder ohne Zusatz von Kondensations- und Verdünnungsmitteln.

Zur Darstellung der Thiophthalsäure wird β -Sulfophthalsäure in Form ihrer Salze mit Phosphorchloriden behandelt, wonach durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit Eiswasser das *Sulfochlorid der Phthalsäure* abgeschieden wird. Durch Reduktion des letzteren, z. B. mittels Zinkstaub, entsteht die β -Thiophthalsäure als eine gelbgefärbte, krystallinische M. Dieselbe löst sich in Ä., Bzl., Aceton und A., sowie auch in h. W. Mit *Alkalien* und *Erdalkalien* entstehen gelbgefärbte und sll. *Salze*. Das *Bleisalz* wird bei Vermischen von Thiophthalsäurelsgg. mit Bleiacetatlg. als amorphe, gelbgefärbte Fällung erhalten. Der F. der Thiophthalsäure ist nicht scharf u. liegt zwischen 160—170°, wobei dieselbe unter Anhydridbildung W. abgibt. Der aus ihr und β -Naphthochinaldin durch Erhitzen auf 150—200° erhaltene Farbstoff ist l. in Schwefelalkalien oder Alkalien unter Zusatz von Reduktionsmitteln unter B. der orangegelb gefärbten Alkalisalze. In Hydro-sulfitpräparaten löst er sich mit citronengelber Farbe. Aus den Lsgg. fällt der Farbstoff auf Zusatz von SS. als gelbgefärbte Farbstoffsäure aus; durch Zusatz von Oxydationsmitteln wird er in disulfidischer Form abgeschieden. Auf ungebeizte Baumwolle färbt der Farbstoff in schwefelnatriumalkalischem Bade in der Nuance der Farbstoffalkalisalze ein Orangegelb, das durch Verhängen an der Luft oder durch Behandlung mit Oxydationsmitteln, z. B. durch eine Chromkalipassage, in ein sehr reines Gelb von vorzüglicher Wasch- und Lichtechtheit übergeht. Der Farbstoff kann nach den für die Küpenfarbstoffe üblichen Methoden im Baumwolldruck, sowie auch zum Färben und Drucken der Wolle und Seide Verwendung finden.

Kl. 22e. Nr. 190292 vom 10/5. 1906. [28/10. 1907.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 187586 vom 5/11. 1905; vgl. S. 1719.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung rotvioletter bis blauer Küpenfarbstoffe aus Salicylthioessigsäure, bezw. 3-Oxy-(1-)thionaphthen*. Bei weiterer Ausbildung des durch das Hauptpat. geschützten Verf. zur Darstellung von Küpenfarbstoffen wurde gefunden, daß man zu rotvioletten bis blauen Farbstoffen gelangt, wenn man an Stelle von *Salicylthioessigsäure*, bezw. *3-Oxy-1-thionaphthen* ein Gemenge dieser Stoffe mit α -Isatinaryliden der allgemeinen Formel: $R\langle\overset{\text{N}}{\text{CO}}\rangle\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{Aryl}$, z. B. α -Isatinanilid, α -Isatin-*o*-toluidid, α - und β -Naphthylisatinaryliden etc. und Essigsäureanhydrid, bezw. aromatischen

Nitrokohlenwasserstoffen auf höhere Temperatur erhitzt. Der aus α -Isatinanilid erhaltene Farbstoff bildet glänzende, blauviolette, verfilzte Nadelchen. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit grünlich blauer Farbe; beim Verd. der Lsg. mit W. fällt der Farbstoff wieder in Form dunkelviolettblauer Flocken unverändert aus. In Bzl. ist er in der Wärme ll. mit rotvioletter Farbe und braunroter Fluorescenz. Beim Küpen mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit entsteht eine hellgelb gefärbte Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle in violettblauen Nuancen angefärbt wird. Im Widerspruch mit dem Patentanspruch, der nur die Verwendung eines Gemenges schützt, beschreibt die Patentschrift noch zwei ähnliche Farbstoffe, die durch Erhitzen von 3-Oxy(1)thionaphthen allein mit α -Isatinanilid und Essigsäureanhydrid bezw. Nitrobenzol entstehen.

Kl. 22^a. Nr. 190293 vom 17/7. 1906. [26/10. 1907].

(Zus.-Pat.zu Nr. 187586 vom 5/11. 1905; vgl. Zus.-Pat. 190292, vorstehend.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines violetten Küpenfarbstoffes*. Zu einem ebenfalls violetten Küpenfarbstoff gelangt man nun auch durch Kondensation von 3-Oxy(1)thionaphthen mit dem α -Thioisatin, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} NH \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle CS$, des Patents 131934 (vgl. C. 1902. I. 1429). Die Farbstoffbildung erfolgt unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff. Der Farbstoff scheidet sich in violetten glänzenden Kryställchen aus; gereinigt bildet er ein schön violettes Krystallpulver, das sich in konz. Schwefelsäure grünblau löst; W. fällt den unveränderten Farbstoff in violetten Flocken. In h. A. ist er ll. blauviolett, zll. in k., sl. in h. Bzl. rotviolett mit gelbbrauner Fluorescenz. Mit alkal. Hydrosulfitlösung gibt er eine blaue, hellgelb gefärbte Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle sehr egal in lebhaften violetten Nuancen angefärbt wird. Die so erhaltenen Färbungen besitzen hervorragende Echtheitseigenschaften.

Kl. 22^a. Nr. 191097 vom 18/10. 1906. [5/11. 1907].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung roter Küpenfarbstoffe*. Zu roten Küpenfarbstoffen gelangt man, wenn man die gem. franz. Pat. 4342 (1906); Zus.-Pat. zu Nr. 362876 durch Kondensation von Phenylthioglykol-o-carbonsäure, bezw. 3-Oxy (1) thionaphthen mit Isatin oder dessen Homologen und Substitutionsprodd. erhältlichen Farbstoffe in Ggw. eines indifferenten Lösungs-, bezw. Suspensionsmittels mit Halogenen behandelt. So scheidet sich z. B. der durch Behandeln des Kondensationsprod. aus Phenylthioglykol-o-carbonsäure und Isatin, mit Brom erhaltene bromierte Farbstoff in gelbroten, glänzenden Kryställchen aus der Reaktionsmasse ab; in konz. Schwefelsäure ist er mit schmutzig braunschwarzer Farbe l.; beim Verdünnen mit W. erfolgt Ausscheidung des unveränderten Farbstoffs in Form scharlachroter Flocken. Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure bildet sich zunächst eine rotviolette Lsg., die rasch braunrot wird und beim Verdünnen mit W. eine klare, hellbraun rot gefärbte Lsg. liefert, welche vermutlich eine Sulfosäure des neuen Farbstoffs enthält, indem Wolle in lebhaften roten Tönen angefärbt wird. In A. und Bzl. ist der bromierte Farbstoff auch in der Wärme nur wl. rosarot, zll. dagegen in h. Nitrobenzol tiefrot. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in glänzenden, gelbroten verfilzten Nadelchen aus. Beim Küpen mit den üblichen Küpungsmitteln entsteht eine hellgelbe Lsg. Auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff unter Anwendung der für Küpenfarbstoffe üblichen Färb-, bezw. Druckverfahren rote Töne, welche sich durch große Intensität u. vorzügliche Waschechtheit auszeichnen. Der analog erhaltene chlorierte Farbstoff ist dem bromierten überaus

ähnlich. Die neuen Farbstoffe sind vor den Ausgangsmaterialien durch erheblich größere Affinität zur Baumwollfaser u. absolute Waschbarkeit ausgezeichnet.

Kl. 22e. Nr. 191098 vom 18/10. 1906. [5/11. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 191097 vom 18/10. 1906; vgl. vorstehend.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung rotvioletter bis blauer Küpenfarbstoffe*. Nach Analogie des Hauptpat. lassen sich nun auch die gemäß Patent 190292 durch Kondensation von Phenylthioglykol-o-carbonsäure, bezw. 3-Oxy(1)thionaphthen mit α -Isatinaryliden erhältlichen rotvioletter bis blauen Küpenfarbstoffe durch Behandlung mit Halogenen in neue wertvolle Farbstoffe überführen, welche, verglichen mit den als Ausgangsmaterial dienenden Prodd., erheblich gesteigerte Affinität zur Baumwollfaser und bessere Waschbarkeit aufweisen. So scheidet sich z. B. der durch *Bromieren* des Kondensationsprod. aus 3-Oxy(1)thionaphthen u. α -Isatinanilid erhaltene neue Farbstoff in glänzenden violetten Kryställchen aus, die in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe l. sind. Beim Verdünnen der schwefelsauren Lsg. mit Wasser fallen violettblaue Flocken aus. Rauchende Schwefelsäure löst den Farbstoff mit leuchtend blauer Farbe, welche auch beim Erwärmen nicht verändert wird. In h. A. ist er nur wl., zll. in h. Bzl., ll. in warmem Nitrobenzol blauviolett. Beim Behandeln mit den üblichen Kúpungsmitteln entsteht eine hellgelbe Kúpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle in lebhaften blauen Tönen angefärbt wird.

Bibliographie.

- Nessler, J., *Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines*. 8. Auflage, neu bearbeitet von K. Windisch. Stuttgart 1907. gr. 8. XVI und 508 SS. mit 134 Figuren. Leinenband. Mark 11.
- Nissenson, H., und Pohl, W., *Laboratoriumsbuch für den Metallhüttenchemiker*. Halle 1907. gr. 8. Mark 3.
- Oppenheimer, C., *Grundriß der Organischen Chemie*. 5. Auflage. Leipzig 1907. 8. Leinenband. Mark 2,40.
- Ostwald, A., *Lehrbuch der chemischen Pathologie*. Leipzig 1907. gr. 8. VIII u. 614 SS. Mark 14.
- Schmidt, J., *Die Alkaloidchemie in den Jahren 1904—1907*. Stuttgart 1907. gr. 8. VIII und 146 SS. Mark 7.
- Treadwell, F. P., und Meyer, V., *Tabellen zur qualitativen Analyse*. 6., vermehrte und verbesserte Auflage; neu bearbeitet von F. P. Treadwell. Berlin 1907. Lex. 8. 19 Tabellen mit 10 SS. Text. kart. Mark 4.
- Varges, J., *Nahrungsmittelchemie*. Illustriertes Lexikon der Nahrungs- u. Genußmittel sowie Gebrauchsgegenstände. Leipzig 1907. gr. 8. 302 SS. mit 3 farbigen Tafeln u. 118 Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Erscheint an Stelle des vergriffenen „Illustrierten Lexikons der Verfälschungen und Verunreinigungen der Nahrungs- u. Genußmittel“ von O. DAMMER.

Schluß der Redaktion: den 9. Dezember 1907.