

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band I.

Nr. 10.

10. März.

Apparate.

Neues Stativ für Platintiegel und -schalen. Das Stativ ist auf dem Bunsenbrenner zu befestigen. Die Weite ist verstellbar, die vorderen Enden der Tiegelhalter sind mit Platinschlingen versehen, welche derart gebogen sind, daß sie nie Druckstellen und Einbeulungen erzeugen können. DRGM. 357554. Hergestellt von FRANZ EISENACH & Co., Offenbach a. M. (Chem.-Ztg. **33**. 95. 26/1.) HÖHN.

A. Thiel, Eine neue Art der Anbringung von Gashähnen an Experimentier- und Arbeitstischen. Die Anordnung vereinigt die Vorteile des ganz versteckt liegenden Hahnes mit den Bequemlichkeiten eines an der dem Benutzer zugekehrten Tischkante angebrachten freistehenden Hahnes. Der Hahn erhält freistehende Lage, sobald man ihn mit dem Schlauch verbinden will, und versteckte Lage, solange er nicht gebraucht wird, oder sobald der Anschluß geschehen ist. Der Hahn liegt an der dem Benutzer zugekehrten Vorderseite des Tisches, angeschlossen an eine nach oben gehende Abzweigung der Gasleitung. Die Tischplatte ist nahe der vorderen Kante durchbohrt und nimmt hier den Oberteil des Hahnes auf. Die vertikale Abzweigung trägt unten zuerst einen Absperrhahn, dann eine Stopfbüchse, in welcher sich der Oberteil des Hahnes vertikal verschieben läßt. Am Oberteil sitzt der Griff, mittels welchem der obere Hahnteil vertikal verschiebbar ist, u. welcher zugleich Griff des Hahnkükens ist. Die Hahntülle ist durch eine muldenartige Aussparung in der Tischplatte mit dem Schlauch in Verb. gebracht. Durch das Vertikalziehen des Griffes wird die Gasverbindung hergestellt, der Gasstrom reguliert oder auch vollständig abgestellt. Zu beziehen von F. HUGERSHOFF, Leipzig. (Chem.-Ztg. **33**. 163. 13/2.) BLOCH.

J. Lendvai, Wie kann man die Thermostaten mit Alkohol einfach heizen? Durch einen Thermoregulator wird die Luftzuführung zur Flamme und damit ihre Temp. reguliert. Abbildungen im Original. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **25**. 303—6. 5/1. 1909. [2/11. 1908.] Máramarosziget.) HÖHN.

Friedrich Dessauer, Über eine Schaltungsvariante bei Hochfrequenzapparaten. Für medizinische Zwecke braucht man neuerdings öfters Hochfrequenzfunken von mehreren cm Länge, welche zwischen Metallelektroden übergehen. Der Vf. beschreibt einen mit direktem Wechselstrom betriebenen App. mit zwei symmetrischen Funkenstrecken, der vor den bisher üblichen mit einer Strecke erhebliche Vorteile hat. (Physikal. Ztschr. **10**. 52—53. 15/1. 1909. [20/11. 1908.] Aschaffenburg. Verein. elektrotechn. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Oskar Heimstädt, Metallmikroskop. Beschreibung u. Skizzierung eines neuen Metallmikroskops, dem die Idee des LE CHATELIERSchen Metallmikroskops zugrunde liegt, und das für *metallographische Unterss.* dienen soll. — Zu beziehen von C. REICHERT in Wien. (Metallurgie **6**. 58—61. 22/1.) BLOCH.

Rudolf Krause, *Ein Waschglas für mikrotechnische Zwecke*. Die Wasserentnahme erfolgt aus einem von der Wasserleitung gespeisten Reservoir. In das Waschglas sind Ablauf- und Zulaufheber eingeschmolzen; der im Reservoir hängende Schenkel des letzteren ist nochmals knieförmig gebogen, wodurch bei sinkendem Wasserstand im Reservoir gänzlicher Stillstand der Wasserzufuhr und Leerlaufen des Glases verhindert wird. Zu beziehen von E. LEITZ, Berlin NW. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 300—2. 5/1. 1909. [31/10. 1908.] Berlin.) HÖHN.

Arthur Edwin Hill, *Eine neue Form des Kaliapparats*. Die Einrichtung des handlichen und stabilen App. ist aus Fig. 16 zu ersehen. Seine kräftige Wrkg. ist auf die zwei konzentrischen Glaskuppeln zurückzuführen, in denen die Gase durch die Absorptionsflüssigkeit bis zur Höhe seitlich angebrachter Austrittsöffnungen emporsteigen müssen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 182—83. 29/6. 1908.) FRANZ.

H. Stoltzenberg, *Kaliapparat*. Vgl. Fig. 17. Man füllt den App., indem man über das Austrittsröhrchen einen Gummischlauch zieht, das Eintrittsröhrchen in KOH taucht, das erste Gefäß etwa $\frac{3}{4}$ vollsaugt, den App. dann schräg stellt, so daß die Fl. beim Saugen bis zur Hälfte des zweiten Gefäßes, und bei weiterem vorsichtigen Neigen bis $\frac{1}{4}$ des dritten Gefäßes steigt. Beim Durchstreichen der Blasen darf keinesfalls Fl. aus einem Gefäß in das nächste übergetrieben werden. Beim Entleeren verdrängt man zuerst die Lauge durch W. (Ausspülen des App.) und bläst dann das W.

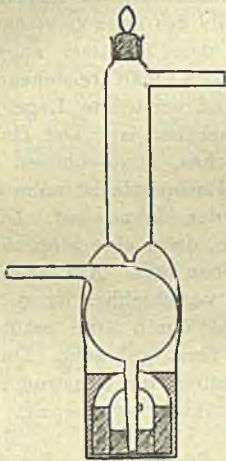


Fig. 16.



Fig. 17.

durch abwechselndes Vertreiben von dem inneren Gefäß in den Mantel, aus diesem in das nächste innere Gefäß etc. Zu beziehen von F. HUGERSHOFF, Leipzig. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 305. 12/2. 1909. [5/12. 1908.]) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. de Vries, *Die Waldschen Betrachtungen über die stöchiometrischen Gesetze und die Atomhypothese*. (Vgl. WALD, S. 330). Es scheint nun, daß WALD sich nicht gegen die *Atomhypothese* an sich wendet, sondern nur gegen eine Überschätzung ihrer Bedeutung. Mit dem Ausspruche WALDS, „die fundamentalste Tatsache der Chemie besteht darin, daß sie der Mathematik für derartige Grundprobleme entbehren kann“, wird man sich einverstanden erklären können. (Chem.-Ztg. 33. 147. 9/2. [30/1.] Leiden.) BLOCH.

William Sutherland, *Molekulardurchmesser*. JEANS hat die Berechnung der Molekulardurchmesser aus der kinetischen Theorie der Gase dadurch auf eine sichere Grundlage gestellt, daß er elektrische Daten einführte. (Philos. Magazine [6] 8. 692.) Er hat jedoch die vom Vf. abgeleiteten Kohäsionskräfte zwischen den Molekeln nicht berücksichtigt (Philos. Magazine [5] 36. 507), die man aus den Viscositäten, Diffusionsgeschwindigkeiten und anderen experimentell bestimmbar GröÙen berechnen kann. Der Vf. führt diese korrigierte Rechnung durch u. gibt eine Zusammenstellung der *Molekulardurchmesser einiger Gase*. (Philos. Magazine [6] 17. 320—21. Febr. [1/9. 1908] Melbourne.) SACKUR.

Joh. Koenigsberger, *Über Elektrizitätsleitung*. Im Gegensatz zu den meisten anderen Forschern vertritt der Vf. die Ansicht, daß viele feste Verb. von Metallen mit nicht deutlich ausgeprägtem Salzcharakter, wie z. B. *Sulfide, Oxyde* etc. metallische, d. h. Elektronenleitung, und nicht Ionenleitung besitzen. Denn beim Durchtritt auch bedeutender Elektrizitätsmengen durch diese Stoffe wird weder irgend eine elektrolytische Abscheidung, noch eine Polarisation beobachtet, während entsprechende Verss. mit ausgeprägten festen Salzen, wie Bariumsulfat, beide Erscheinungen zeigen. Da die in Frage stehenden Stoffe in W. schwer löslich sind, so ist auch hier ihre Ionenbildungstendenz sehr gering. Ferner zeigen sie, wie es die Theorie für Stoffe mit freien Elektronen verlangt, kontinuierliche Absorption und Emission, während die Salze selektive Absorption besitzen. Am entscheidendsten ist der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit. Alle Stoffe mit Elektronenleitung müssen ein Minimum des Widerstandes besitzen, das allerdings häufig bei extrem hohen oder tiefen Temperaturen liegt. Für reinen *Pyrit*, für *Magnetkies* u. *Titanmetall* liegt es zwischen 0 und 300°. Der Widerstand läßt sich als Funktion der Temp. nach einer Formel entwickeln, aus der man die Dissoziationswärme der freien Elektronen bei den verschiedenen Stoffen berechnen kann. Ist diese Wärme sehr groß, so tritt Ionenleitung, im anderen Falle Elektronenleitung ein. Der Vf. führt diese Berechnung für eine große Zahl von Elementen aus und findet, daß die elektropositiven Metalle eine sehr geringe Dissoziationswärme besitzen, die Halbmetalle eine solche von mittlerer Größe und die negativen Metalloide eine sehr große. Auch innerhalb ein- und derselben Gruppe zeigt sich eine deutliche Beziehung zum *periodischen System*.

Auf einige weitere Beziehungen zwischen der Dissoziationswärme der Elektronen, der Wertigkeit und der Beständigkeit von Verb. kann im Referat nicht näher eingegangen werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 97—105. 22/12. 1908.) SACKUR.

Ernst Hochheim, *Über eine Änderung an der Bernsteinisolation des Elektroskops nach Elster und Geitel*. An einem mit Paraffin isolierten Elektroskop beobachtet der Vf. verschieden starke Divergenzen für positive und für negative Ladungen, weil der Paraffinblock durch das Schmelzen auch im Inneren stark negativ geladen war. Bei Instrumenten mit Bernsteinisolation läßt sich dieselbe Erscheinung ebenfalls, wenn auch schwächer, beobachten. Auch bei Quadrantelektrometern kann man mitunter den Einfluß der *Isolatoreigenladung* finden. Man beseitigt den Mißstand dadurch, daß man die Staubschutzplatte aus Bernstein durch ein auf das Elektrometergestell angeschraubtes Metallplättchen ersetzt. Nur mit einem solchen Metallplättchen sind die Angaben für Ladungen mit beiden Vorzeichen gleich (Abbild. im Original). Zugleich wird die Isolation wesentlich verbessert (Widerstand 1×10^{18} Ohm statt bei der alten Konstruktion ca. 2×10^{17} Ohm), ohne daß die Kapazität wesentlich erhöht wird. (Physikal. Ztschr. 10. 51—52. 15/1. 1909. [1/12. 1908.] Marburg a. L. Phys. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Max Reinganum, *Magnetische Astatisierung von Drehspulengalvanometern*. Man kann die Empfindlichkeit von Drehspulengalvanometern erhöhen, indem man am unteren Befestigungsende des Aufhängedrahtes ein Stäbchen aus weichem Eisen horizontal und senkrecht zu den dort horizontal verlaufenden Kraftlinien anbringt oder ebendort einen kleinen, ganz dünnen Magnet parallel den Kraftlinien und mit entgegengesetzter Polrichtung, als der Gleichgewichtslage entspricht, befestigt. Letztere Methode ist die praktischere. Der Vf. erzielt mit ihr Verdreifachung bis Verelffachung der Empfindlichkeit bei guter Proportionalität des Ausschlages. Man kann die zweite Methode namentlich bei schnellschwingenden Instrumenten mit Vorteil verwenden. (Physikal. Ztschr. 10. 91—93. 1/2. 1909. [18/12. 1908.] Freiburg i. B. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Edgar Meyer, *Über eine neue Wirkung des elektrischen Stromes. Zur Deutung der Versuche des Herrn M. Cantor*. (Physikal. Ztschr. 10. 90—91. — C. 1909. I. 421.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Eucken, *Über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Elektrolyte*. Das OHMSche Gesetz gilt für Elektrolyte kurz nach Stromschluß vollständig; hat sich aber der stationäre Zustand herausgebildet, so gilt es, namentlich für höhere Stromstärken, nicht mehr. Die NERNSTschen Gleichungen für die Ionenbewegungen, die dann das Verhalten des Elektrolyten darstellen, deren unmittelbare Folgerungen durch das Experiment sichergestellt sind, führen nicht zum OHM-KOHLRAUSCHschen Gesetz, wie an einigen einfachen Beispielen gezeigt wird. Ähnliches gilt bekanntlich für die Leitung durch Gasionen, wo das OHMSche Gesetz auch nur für geringe Stromstärken gilt. Der stationäre Zustand läßt sich bei Elektrolyten durch das Auftreten von konvektiven Strömungen nur schwierig herstellen. Die Gleichungen sind daher experimentell noch nicht geprüft. — Die Begriffe Leitfähigkeit und Widerstand sind jedenfalls auf Elektrolyte mit einem Konzentrationsgefälle gegenüber Gleichstrom nicht ohne weiteres anwendbar. (Physikal. Ztschr. 10. 97—99. 1/2. 1909. [17/12. 1908.] Berlin. Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

C. S. Wright, *Über die Veränderung der Leitfähigkeit von Luft in Metallgefäßen*. Nach MC LENNAN (Philos. Magazine [6] 14. 760; C. 1907. II. 1312) kann die Ionisation der Luft in Metallgefäßen 4 Ursachen haben: 1. Durchdringende Strahlen, die von der Erde ausgehen, 2. Sekundärstrahlen, die von diesen in den Metallwänden erzeugt werden, 3. radioaktive Verunreinigungen der Metalle, und 4. eine Eigenstrahlung der Metalle. Der Vf. stellt zur Klärung dieser Fragen eine Reihe von Verss. an. Er findet, daß das W. des Ontariosees, welches selbst keine nachweisbaren Mengen von radioaktiven Bestandteilen enthält, einen wirksamen Schutz gegen die von außen eintretende Strahlung bildet. Dadurch gelingt es ihm nachzuweisen, daß die Ionisation in Gefäßen von *Blei*, *Zink* und *Aluminium* viel geringer ist, als man bisher angenommen, nämlich nur 8,6, 6,0 und 6,5 Ionen pro sec u. ccm. Eine zeitliche Variation dieses Gehaltes konnte nicht wahrgenommen werden. Diese Kleinheit der Unterschiede, die bei Metallen mit ganz verschiedenem Atomgewicht auftreten, macht es wahrscheinlich, daß die ionisierende Strahlung nicht den *Metallen* selbst, sondern vielleicht geringen aktiven Verunreinigungen entstammt. Die *durchdringende Strahlung der Erde* scheint nicht mit der γ -Strahlung des Radiums identisch zu sein. (Philos. Magazine [6] 17. 295—318. Februar. Lab. von MC LENNAN.) SACKUR.

Robert Pohl, *Bemerkung zur Arbeit des Herrn Fürstenau über $\frac{c}{m}$ im Quecksilberdampf molekül*. Vgl. S. 421. Die Deduktion von FÜRSTENAU enthält keine neue

Best. von $\frac{e}{m}$, sondern beweist nur die Richtigkeit einer bekannten, für monatomare Gase geltenden kinetischen Gleichung. (Physikal. Ztschr. 10. 90. 1/2. 1909. [Dez. 1908.] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. G. Gray und A. D. Roß, *Über die Herstellung permanenter Magnete aus Proben nahezu reinen Kupfers*. Da die HEUSLERSchen magnetischen Legierungen Cu enthalten, erscheint es möglich, die magnetischen Eigenschaften des reinen Kupfers durch besondere Behandlung bedeutend zu verstärken. Zur Magnetisierung dient ein Elektromagnet, der mit 15 Amp. ein Feld von 3000—3500 C.G.S.-Einheiten liefert. Das verwendete Cu enthält weniger als 0,04% Fe. Bei gewöhnlicher Temp. zeigt sich gar kein, bei -190° ein sehr schwacher remanenter Magnetismus. Langsames Abkühlen nach dem Erhitzen erzeugt keinen remanenten Magnetismus, wohl aber Abschrecken mit W., weniger mit fl. Luft. Abkühlen des vorher mit W. abgeschreckten Cu auf -190° verdoppelt den remanenten Magnetismus. Erwärmen auf ca. 600° vernichtet ihn vollständig.

Reinstes Elektrolytkupfer zeigt nach dem Ablöschen keinen Magnetismus, so daß es wahrscheinlich ist, daß der geringe remanente Magnetismus der früheren Proben auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, auf die B. einer magnetischen Legierung. Die Erhöhung des remanenten Magnetismus beim Abkühlen auf -190° zeigen auch die HEUSLERSchen *Legierungen*. (Physikal. Ztschr. 10. 59—61. 15/1. 1909. [1/12. 1908.] Glasgow. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Wien, *Über positive Strahlen*. Vergl. S. 124. Die Hypothese, daß die verschiedene Ablenkbarkeit der positiven Strahlen dadurch hervorgerufen wird, daß den Ionen verschieden große Massen beizulegen sind, muß aufgegeben werden. Die verschiedene Ablenkbarkeit rührt daher, daß die Ionen verschieden lange Strecken ihres Weges im geladenen Zustand zurücklegen. Das Verhältnis der geladenen zu den ungeladenen Teilchen ist bei den Kanalstrahlen immer dasselbe. Es spielt sich zwischen Atomen und Elektronen ein *Dissoziationsprozeß* ab. Der beobachtete positive Strom der Kanalstrahlen hat mit dem eigentlichen Entladungsvorgang nichts Unmittelbares zu tun. (Ann. der Physik [4] 27. 1025—42. 15/12. [1/10.] 1908. Würzburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Moulin, *Über die Ablenkung der positiven Strahlen*. (Zu den letzten Veröffentlichungen von J. BECQUEREL, vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 121; Le Radium 5. 193; C. 1908. II. 924.) Der Vf. wendet sich gegen BECQUERELS Annahme, daß das unter bestimmten Bedingungen erhaltene ablenkbare Strahlenbündel aus *positiven Elektronen* besteht. Es ist wahrscheinlicher, daß die positiven Teilchen, aus denen es sich zusammensetzt, identisch mit denen der *Kanalstrahlen* sind. (Le Radium 6. 4—5. Jan. [5/1.] Lab. de Phys. générale de l'École de Phys. et de Chim.) BUGGE.

Erik Buch Andersen, *Über Metallstrahlen*. Nach der Meinung des Vfs. ist das Wirksame bei der „Metallstrahlung“ *Ozon*, das aber in anderer Weise gebildet wird, als bisher meist angenommen. Die Strahlung ist im ganzen um so kräftiger, je elektropositiver das Metall ist. Bei den Alkalimetallen hat sich bisher keine Strahlung nachweisen lassen, weil nur die blanke Metallfläche, keine Oxydschicht strahlt. Bei den elektronegativen Metallen geht die Strahlung nur von matten Oberflächen aus. Berußen oder Graphitieren erhöht die Wrkg. wegen der galvanischen Wrkg. zwischen Metall und Kohle. Einige Fälle von Metallstrahlung werden beschrieben. Die Annahme, daß die *Strahlung* mit der *Oxydation des Metalles* zusammenhängt, erklärt alle Erscheinungen, das Auftreten und auch das

Nichtauftreten unter bestimmten Bedingungen. Es tritt eine diffuse, reflektierbare, aber wenig durchdringende Strahlung auf als physikalische Begleiterscheinung des chemischen Vorganges; die *Strahlung* vermag den *Sauerstoff* zu *ozonisieren*. Der Befund von KAHLBAUM und STEFFENS (Physikal. Ztschr. 6. 53; C. 1905. I. 579) erklärt sich leicht, wenn das Agens Ozon ist, ebenso der Mißerfolg, wenn man Schattenbilder erhalten wollte. (Physikal. Ztschr. 10. 54—57. 15/1. 1909. [23/10. 1908.] Kopenhagen.) W. A. ROTH-Greifswald.

G.-A. Blanc, L. Bloch, J. Danne, T. Godlewski, O. Hahn, M. Levin, S. Meyer, M. Moulin, H. W. Schmidt, E. Schweidler, B. Szilard, *Tabellen radioaktiver Konstanten*. Die Angaben beziehen sich auf *Atomgewicht*, *Zeitkonstante* λ , *Entaktivierungsperiode* T , *mittlere Lebensdauer*, *Zus. und Durchdringungsvermögen* der ausgesandten *Strahlen* und *physikalische und chemische Charakterisierung* der radioaktiven Substanzen. (Le Radium 6. 1—4. Jan. [20/1.]) BUGGE.

Frederic A. Harvey, *Bemerkungen über α -Strahlen aus Radium B und über atmosphärische Radioaktivität*. Der aus der Atmosphäre auf einem negativen Draht gewonnene radioaktive Nd. sendet eine leicht absorbierbare Strahlung aus, deren Reichweite zu 2,6—3,0 cm bestimmt wird. Bei diesen Versuchen war die Strahlungsquelle die Emanation von unreinem RaBr₂. Da sich die absorbierbare Strahlung nach 30 Min. zeigt, kann sie nicht von Radium A herrühren; da sie 140 Min. nach der Entfernung des Drahtes aus der Emanation nicht mehr zeigt, kann sie auch nicht von Radium C, sondern nur von Radium B herrühren.

Die Halbwertszeiten des radioaktiven Nd. aus der Atmosphäre schwanken an ein u. demselben Orte stark, weil sie von dem Anteil der induzierten Th-Aktivität abhängig sind. Das Potential, bei dem die Exposition erfolgt, beeinflußt letzteren Faktor sehr. Bei zwei nacheinander unter sonst gleichen Bedingungen angestellten Versuchen war der Anteil der induzierten Th-Aktivität 11,6%, als die Spannung —2000 Volt war, hingegen 7,2%, als das Potential —4000 Volt war. BLANC verwendete bei seinen Verss. in Rom (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 101; C. 1908. I. 1417) nur —500 Volt und fand dementsprechend relativ viel Th-Aktivität (50—70%). Ferner ist der Anteil der induzierten Th-Aktivität vom Barometerstand sehr abhängig. Eine plötzliche Drucksteigerung schneidet die Zufuhr des aktiven Nd. vom Th schneller ab als die vom Ra. (Physikal. Ztschr. 10. 46—48. 15/1. 1909. [27/10. 1908.] Univ. von Californien.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. George Falk, *Die Veränderung des Brechungsindex mit der Temperatur*. I. BRÜHL und W. H. PERKIN haben das Gleichgewicht zwischen den beiden Formen gewisser tautomerer Verbb. auf Grund der Veränderung bestimmt, die der Brechungsindex mit der Temp. erleidet. Da die Ergebnisse dieser Autoren in gewissen Beziehungen nicht übereinstimmen, hat Vf. festzustellen versucht, welche Veränderungen die Brechungsindices für die Na- und die drei H-Linien bei Veränderungen der Temp. um 2—3° in einem Intervall von 50—60° erleiden. Es wurden Substanzen von höchster Reinheit, wenn möglich verschiedener Herkunft angewendet. Um beurteilen zu können, ob die bei tautomeren Verbb. beobachteten Veränderungen normale sind oder nicht, wurden zunächst die Veränderungen untersucht, welche die Brechungsindices nicht tautomerer Substanzen bei Änderungen der Temp. erleiden. Die vorliegende Abhandlung betrifft die Befunde beim *Diisomyl*, *Dimethylanilin*, *n. Heptylalkohol*, *Benzylalkohol*, der *n. Buttersäure*, dem *Acetylaceton* und dem *Acetessigsäureäthylester*. Bei der graphischen Darst. der Resultate zeigte sich, daß die Kurven sowohl bei den Brechungsindices für alle 4 Linien, als auch bei den D.D. flach und geradlinig verlaufen. Von den im Original

tabellarisch wiedergegebenen experimentellen Daten kann hier nur das Folgende angeführt werden:

Diisoamyl (frisch destilliert, Kp. 156,5—157°, unkorrt.). Brechungsindices für die Linien C, D, F, G' bei 22,5° 1,40536, 1,40738, 1,41254, 1,41687; bei 70,3° 1,38410, 1,38598, 1,39089, 1,39518. $D^{22,5}_D$ 0,7213, $D^{70,3}_D$ 0,6852. Die Kurven werden wiedergegeben durch die Gleichungen:

$$\begin{aligned} n_C/1,41537 + t/3187,175 &= 1; & n_D/1,41750 + t/3173,24 &= 1; \\ n_F/1,42280 + t/3127,03 &= 1; & n_{G'}/1,42710 + t/3143,39 &= 1; \\ d/0,7392 + t/960 &= 1. \end{aligned}$$

Veränderungen pro Grad bei C, D, F, G' und d (Dichte) 0,000444, 0,0004467, 0,000455, 0,000454, 0,00077; Dispersion bei 10 und bei 80° D-C 0,00210, 0,00191, F-D 0,00522, 0,00464, G'-F 0,00430, 0,00437.

Dimethylanilin (frisch destilliert, Kp. 189,5°, unkorrt.). Brechungsindices für die Linien C, D, F, G' bei 18,4° 1,55250, 1,55914, 1,57710, 1,59422; bei 73,4° 1,52511, 1,53156, 1,54842, 1,56447 (?). $D^{18,4}_D$ 0,9551, $D^{73,4}_D$ 0,9289. Gleichungen:

$$\begin{aligned} n_C/1,56175 + t/3155,05 &= 1; & n_D/1,56845 + t/3143,19 &= 1; \\ n_F/1,58675 + t/3057,32 &= 1; & n_{G'}/1,60417 + t/2976,20 &= 1; \\ d/0,95305 + t/1179,45 &= 1. \end{aligned}$$

Veränderungen pro Grad bei C, D, F, G' und Dichte 0,000495, 0,000499, 0,000519, 0,000539, 0,000825. Dispersion bei 10 und bei 80° D-C 0,00666, 0,00638, F-D 0,01810, 0,01670, G'-F 0,01722, 0,01582.

n. Heptylalkohol (frisch destilliert, Kp. 172,5—173°, unkorrt.). Brechungsindices für die Linien C, D, F, G' bei 22,4° 1,42116, 1,42326, 1,42843, 1,43281; bei 71,5° 1,40235, 1,40422, 1,40937, 1,41397. $D^{22,4}_D$ 0,8182, $D^{71,5}_D$ 0,7875. Gleichungen:

$$\begin{aligned} n_C/1,42952 + t/3788,42 &= 1; & n_D/1,43141 + t/3867,43 &= 1; \\ n_F/1,43693 + t/3722,62 &= 1; & n_{G'}/1,44144 + t/3729,48 &= 1; \\ d/0,8364 + t/1173,87 &= 1. \end{aligned}$$

Veränderungen pro Grad bei C, D, F, G' und der Dichte 0,000377, 0,000370, 0,000386, 0,0003865, 0,0007125. Dispersion bei 10 und bei 80° D-C 0,00246, 0,00196, F-D 0,00536, 0,00426, G'-F 0,00451, 0,00447.

Benzylalkohol (frisch destilliert, Kp. 200,5—201°, unkorrt.). Brechungsindices für die Linien C, D, F, G' bei 21,5° 1,53500, 1,53987, 1,55228, 1,56298; bei 67,6° 1,51594, 1,52064, 1,53266, 1,54328. $D^{21,5}_D$ 1,0459, $D^{67,6}_D$ 1,0226. Gleichungen:

$$\begin{aligned} n_C/1,54407 + t/3611,99 &= 1; & n_D/1,54875 + t/3644,12 &= 1; \\ n_F/1,56160 + t/3549,09 &= 1; & n_{G'}/1,57259 + t/3494,67 &= 1; \\ d/1,0616 + t/1415,47 &= 1. \end{aligned}$$

Veränderungen pro Grad bei C, D, F, G' und Dichte 0,0004275, 0,000425, 0,000440, 0,000450, 0,000750. Dispersion bei 10 und bei 80° D-C 0,00471, 0,00488, F-D 0,01270, 0,01165, G'-F 0,01089, 0,01019.

n. Buttersäure (frisch destilliert, Kp. 160° unkorrt.). Brechungsindices für die Linien C, D, F, G' bei 20,3° 1,39582, 1,39777, 1,40271, 1,40685; bei 72,1° 1,37497, 1,37670, 1,38142, 1,38555. $D^{20,3}_D$ 0,9534, $D^{72,1}_D$ 0,9113. Gleichungen:

$$\begin{aligned} n_C/1,40392 + t/3523,02 &= 1; & n_D/1,40580 + t/3558,99 &= 1; \\ n_F/1,41077 + t/3540,21 &= 1; & n_{G'}/1,41508 + t/3502,60 &= 1; \\ d/0,9777 + t/992,640 &= 1. \end{aligned}$$

Veränderungen pro Grad bei C, D, F, G' und Dichte 0,0003985, 0,000395, 0,0003985, 0,000404, 0,000985. Dispersion bei 10 und bei 80° D-C 0,00191, 0,00216, F-D 0,00493, 0,00466, G'-F 0,00426, 0,00390.

Acetylaceton (frisch destilliert, Kp. 136,5–137° unkorrt.). Brechungsindices für die Linien C, D, F, G' bei 25,6° 1,44191, 1,44649, 1,45880, 1,47028; bei 73,6° 1,41622, 1,42047, 1,43092, 1,44168. $D^{25,6}_{74}$. 0,9729, $D^{73,6}_{74}$. 0,9261. Gleichungen:

$$\begin{aligned} n_C/1,45520 + t/2745,47 &= 1; & n_D/1,45987 + t/2703,32 &= 1; \\ n_F/1,47305 + t/2561,83 &= 1; & n_{G'}/1,48489 + t/2538,21 &= 1; \\ d/0,9948 + t/1041,83 &= 1. \end{aligned}$$

Veränderungen pro Grad bei C, D, F, G' und Dichte 0,000530, 0,000540, 0,000575, 0,000585, 0,000955. Dispersion bei 10 und bei 80° D-C 0,00454, 0,00379, F-D 0,0129, 0,01046, G'-F 0,01174, 0,01104.

Zur Berechnung des Brechungsvermögens sind zu verschiedenen Zeiten die Ausdrücke I. $(n^2 - 1)/d$, II. $(n - 1)/d$ und III. $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)d$ benutzt worden, u. zwar wird neuerdings besonders der letzte Ausdruck angewendet. Das Brechungsvermögen der 6 untersuchten Verbb. für die Linien C und G' hat Vf. mit Hilfe der drei Ausdrücke für Intervalle von je 10° zwischen 10 und 80° berechnet. In jedem Falle steigt oder fällt das Brechungsvermögen, welche Formel auch benutzt werden mag, gleichmäßig mit der Temp. Das für die C-Linie nach der BRÜHLschen Formel $(n_c^2 - 1)/(v_c^2 + 2) \cdot M/d$ berechnete molekulare Brechungsvermögen stimmt mit den bei 10 und 80° ermittelten Werten gut überein.

Beim *Acetessigsäureäthylester* wurde wiederholt beobachtet, daß die Werte der Brechungsindices der unter vermindertem Druck frisch destillierten Substanz von den nach einigem Stehen erhaltenen Werten abwichen. Die Werte steigen mit der Zeit wenig, aber merkbar an, bis ein Maximum erreicht ist. Das nach den Formeln II. und III. unmittelbar nach der Dest. berechnete Brechungsvermögen ist 0,4066, bezw. 0,2452, während die Werte nach dem Eintreten des Gleichgewichtszustandes 0,4070, bezw. 0,2455 betragen. Es findet augenscheinlich eine Veränderung der Struktur statt, die dadurch veranlaßt wird, daß infolge der schnellen Abkühlung beim Destillieren der Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Isomeren nicht sofort erreicht wird. Bei gewöhnlicher Temp. sind, wie sich aus der Mol.-Refr. ergibt, annähernd gleiche Mengen der beiden Isomeren vorhanden, bei erhöhter Temp. dagegen mehr von der Ketoform. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 86–107. Januar 1909. [September 1908.] Columbia Univ. Phoenix Phys. Lab.) ALEXANDER.

D. Gernez, *Untersuchungen über Triboluminescenz*. Zusammenfassung früherer Arbeiten über die *Triboluminescenz* von Krystallen der *arsenigen Säure* (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1134–36; C. 1905. I. 1583), des *Kaliumsulfats* (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1234–36; C. 1905. II. 16), von *metallischen Verbindungen* (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1337–39; C. 1905. II. 16) und von *Racematen* von Metallen und organischen Basen (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 11–15; C. 1908. II. 664). (Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 516–56. Dez. 1908.) BUGGE.

Emil Bose, *Zur Thermodynamik der binären Flüssigkeitsgemische*. (Cf. M. u. E. BOSE, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 277. 309. 335; C. 1907. I. 233. 234; Ztschr. f. physik. Ch. 58. 585; C. 1907. I. 1564; WINKELMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 60. 626; C. 1907. II. 2030.) I. Theoretisches. (Vgl. BOSE, C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1227; C. 1907. I. 1091; Physikal. Ztschr. 8. 944; C. 1908. I. 587.) Ausgehend von der NERNSTschen allgemeinen Gleichung für die Mischungswärme und unter Heranziehung der MARGULESschen Lsgg. der DUHEM-

MARGULESSchen Differentialgleichung kommt Vf. zu folgender Gleichung für die Mischungswärmeisothermen:

$$Q(x, 1-x)_T = \text{konst.} = C_1 x \log_{10} x + C_2 (1-x) \log_{10} (1-x) + C_3 x(1-x)^2 + C_4 x^2(1-x).$$

II. Anwendungen. M. und E. Bose haben die Gleichung unter I an den früher von ihnen ermittelten molekularen Mischungswärmen der Systeme Methylalkohol-Wasser, Äthylalkohol-Wasser, n. Propylalkohol-Wasser geprüft und gefunden, daß die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung einen für alle Temp. analogen periodischen Gang besitzen. Die Regelmäßigkeit, mit der dieser beständig wieder auftritt, zeigt, daß er nicht durch Versuchsfehler bedingt ist, sondern daß die von der Gleichung dargestellte Funktion den von der Natur gelieferten Verlauf der Wärmetönung nicht ausreichend darzustellen vermag. Auch bei der Berechnung der Partialdrucke aus den Wärmetönungen unter Heranziehung der Messungen von KONOWALOW [Ann. der Physik 14. 34 (1881)] tritt ein solcher systematischer Gang auf. Der Hauptgrund für diese Abweichungen liegt nach Vf. in den angewendeten, für so stark assoziierte Substanzen unzureichenden Lsgg. der DUHEM-MARGULESSchen Differentialgleichung.

III. Schlußbetrachtungen. Vf. zeigt an Messungen von ZAWIDZKI (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 129; C. 1900. II. 1005), daß sowohl die von Vf. (cf. Physikal. Ztschr. 8. 353; C. 1907. II. 119) gegebene graphisch-rechnerische Näherungsmethode der Auflösung der DUHEM-MARGULESSchen Differentialgleichung als auch die von MARSHALL (Journ. Chem. Soc. London 89. 1350; C. 1906. II. 1635) sich den Beobachtungen besser anpassen als die von ZAWIDZKI unter Zugrundelegung der MARGULESSchen Lösungen aufgestellten Interpolationsformeln. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 458—85. 26/1. 1909. [2/10. 1908.])

GROSCHUFF.

B. L. Vanzetti, *Katalytische Reaktionen und photochemische Gleichgewichte.* (Gaz. chim. ital. 39. I. 35—46. — C. 1908. II. 1712.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Mahler, *Radiographie.* Der Vf. beschreibt ein Verf., wie man die Radioaktivität der Thor enthaltenden zerbrochenen u. ausrangierten Auer-Glühstrümpfe mittels der photographischen Methode nachweisen kann. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 392—93. Nov. 1908. Ulm.)

BUGGE.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer und Kurt Bendixsohn, *Über die Ozonbildung an ruhenden Strichanoden.* In der vorigen Mitteilung (S. 717) haben die Vff. gezeigt, daß bei Elektroden mit 0,01 breiten Platinstrichen die Bewegung für die Ozonkonzentration eher nachteilig ist. Der Abfall der Stromdichte im Elektrolyten geht vor einem schmalen Strich schneller vor sich als vor einem breiten. Das Spannungsgefälle im Elektrolyten auf den Zentimeter ist bei gleicher Stromdichte an der Auftreffstelle geringer vor schmalen als vor breiten Elektroden. Günstig für schmale und lange Striche ist auch, daß der Abstand der Gasblasen größer wird. Nach diesen Gesichtspunkten konstruierten die Vff. eine gabelförmige Elektrode, nachdem sie mit einer zylinderröhrigen, mit kreisförmigen eingesetzten Strichen schlechte Erfahrungen gemacht hatten. Die beiden Gabeln waren mit unterbrochenen Platinstrichen in der Längsrichtung besetzt. Damit erzielten Vff. in S. von D. 1,177 mit einer den Anodenraum umgebenden Bleischlange mit 152,7 D/qcm 18,5% O₃. Das gleiche Resultat gab sie auch noch nach 24 Stdn., bei 0,7 Amp. und S. von 1,170 sogar 20%. Die Elektrolyszelle hatte Glockenform u. unten eine eingeschlossene

Verschlußkappe. Der Kathodenraum lag im Inneren des Anodenraums, von einem Glaswollidiaphragma umschlossen. Als Kathode diente Platinfolie, um den Kathodenraum lag die spiralförmig gestaltete Anode, mit quadratischen Gängen. Dadurch, daß das Quecksilber sich aus der Spirale durch Senken eines Niveaufäßes teilweise entfernen ließ, konnten beliebige Gänge eingeschaltet werden. Gekühlt wurde mit Leitungswasser.

Über den Umschlagpunkt (U.). Bei der Elektrolyse verd. SS. war die Badspannung bei steigender Stromdichte kurz nach dem Einschalten emporgeschwungen, die Stromstärke zurückgegangen. Diesen Punkt nennen Vff. U. Dabei wird die Art der Gasentw. anders, nicht alle Stellen des Pt-Strichs liefern mehr Gas. Besonders mit dem parallel geschalteten Telephon ist der Punkt scharf zu bestimmen. Die O_2 -Konzentration wird dann geringer. Bei S. 1,177 war der U. bei 5 Amp. noch nicht erreicht, wenn 6 Gänge eingeschaltet waren, bei 5 Spiralen lag der U. bei 4,5 Amp., bei 1 schon bei 0,75. Er liegt aber stets für diese Konzentration bei 12° und bei der Stromdichte von ca. 170 Amp.-qcm. Mit wachsender S.-D. erfolgt der U. bei geringerer Stromdichte.

Anodische Nachwirkung. Wurde nach Eintreten des U. die Stromstärke verringert u. die Badspannung abgelesen, so war diese höher als bei ansteigender Stromstärke. Die Kurve verlief aber der ersten Kurve parallel und mündete bei etwa der halben Grenzstromstärke in die erste Kurve ein. Bei Steigerung der Stromstärke, wenn der U. nicht unterschritten war, fällt die Spannung in die obere, anderenfalls in die untere Kurve. In dem Zustand der höheren Spannung erzeugt die Elektrode weniger O_2 . Der Zustand wird als „anodische Nachwrkg.“ bezeichnet. Er wird verursacht durch B. von Platinsulfat, das sich auf der Anode festsetzt, in der konz. H_2SO_4 unl. ist, sich aber in der verdünnteren löst. Die durch mehrfaches Überschreiten des U. sehr empfindlich gewordene Elektrode hat bei Einschaltung eines Spiralganges bei noch nicht 2 Amp., bei 2 Spiralgängen noch nicht den U. erreicht. Die O_2 -Ausbeute beträgt 4%, bei 3 Spiralgängen erhält man mit 2 Amp., ohne den U. zu erreichen, 18,4% O_2 . Von da ab sinkt aber die Ausbeute sehr schnell. Die O_2 -Ausbeute ändert sich sprunghaft mit der Säurekonzentration. Die höchste bei gewöhnlicher Temperatur (12°) erzielte O_2 -Konzentration beträgt bei stillstehenden Elektroden ohne Innenkühlung 21,6 Gewichtsprozent. Verminderung der Strichbreite bis 0,005 mm lieferte bis zu 21,6%, die dickere von 0,01 mm Strichbreite nur bis zu 18,9%. Eine weitere Verminderung der Strichbreite scheiterte an der Zerstörung der Folie. Die Kühlung des Elektrolyten bei stillstehenden Elektroden ist von großem Einfluß; der O_2 -Gehalt steigt von 15,5% bei $+12^\circ$ auf 27% bei $-3,5^\circ$. Der U. setzt aber der weiteren Erhöhung der O_2 -Konzentration durch Abkühlung eine Grenze. Die Lage des U. ändert sich geradlinig mit der Temp. Auch bei rotierenden Elektroden tritt der U. auf, wird aber erst bei Abkühlung des Elektrolyten erkennbar. Er verändert seine Lage mit der Temp. des Elektrolyten u. setzt wie bei stillstehenden Elektroden der Erhöhung der O_2 -Ausbeute durch Abkühlung eine Grenze. Der Temperatureinfluß auf die O_2 -Ausbeute bei Benutzung von rotierenden Elektroden ist groß. Man kann die Elektrode statt durch Innenkühlung auch durch Rotation oder geeignete Lagerung der Elektrodenstriche ersetzen; die hohe O_2 -Ausbeute läßt sich statt durch Innenkühlung durch besonders schmale Platinstriche ersetzen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 153—80. 1/2. 1909. [16/11. 1908.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

M. G. Levi und E. Migliorini, *Über einige elektrochemische Reaktionen, die das Schwefelion hervorruft.* LEVI u. VOGHERA haben früher (Atti R. Accad. dei Lincei [5] 14. II. 433 und 15. I. 322. 362; C. 1906. I. 315. 1597. 1773) gezeigt, daß bei der Hyposulfitbildung außer den anodischen Oxydationsreduktionen auch die

Rkk. $\text{SO}_3'' + \text{S}'' + 2\oplus = \text{S}_2\text{O}_3''$ und $\text{SO}_3'' + \text{S} = \text{S}_2\text{O}_3''$ mitspielen. Die Rkk. des S'' werden weiter verfolgt, wobei das Verhalten von *Natriumarseniat*, *Natrium-molybdat* und *Natriumantimoniat* studiert werden. Die Kathodenzelle enthält Natriumsulfidlg., der Anodenraum das andere Salz; nur letztere Fl. wird analysiert. Diffusion und Endosmose treten bei der Versuchsanordnung nicht störend auf. Stets wird S'' zu SO_4'' oxydiert, aber Sulfosalz bildet sich ausschließlich beim Arseniat, aber auch bei diesen mit sehr schwankender, von Kleinigkeiten abhängiger Stromausbeute. Weiter wird die *elektrolytische Bildung von Thiosäuren* studiert. Doch wird weder Thioessigsäure, noch Thioameisensäure im Anodenraum erhalten, wohl aber treten *an der Anode* erhebliche Mengen von *Schwefelwasserstoff* auf, die ihren Grund nicht in Diffusionsvorgängen haben, wie genaue blinde Verss. zeigen. Auch bei diesen Verss. enthält die Kathodenzelle 10%ig. Natriumsulfidlg., während der Anodenraum H_2SO_4 ($\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{10}$ -n.) oder Essigsäure enthält. Die an der Anode entstehenden Gase werden abgesaugt u. nach der Absorption mit $\frac{1}{60}$ Jodlg. titriert, in der gleichen Weise wird die in der Lsg. zurückgebliebene H_2S -Menge bestimmt.

Die zur Anode wandernden S'' -Ionen reagieren mit den H^+ -Ionen der Anodensäure. Bei gleicher Stromstärke ist die H_2S -Menge den Coulombs etwa proportional, bei höherer Stromstärke ist die H_2S -Ausbeute relativ geringer. Neben der B. von H_2S aus H^+ und S'' geht die Oxydation der S'' -Ionen und des H_2S zu SO_4'' her. Letztere Rk. überwiegt bei größeren Stromstärken, erstere tritt mit steigender Temp. zurück. Das Auftreten von H_2S in den Anodengasen erklärt sich zwanglos. Über den Einfluß der H^+ -Ionenkonzentration auf die B. des H_2S im Anodenraum läßt sich nach den Verss. noch wenig sicheres aussagen. Die Rk. ist geschwinder als die anderen direkten Bildungen von H_2S , namentlich wenn man bedenkt, daß sie unter ungünstigen Bedingungen, in einem ungünstigen Medium, vor sich geht. Man hat es mit einem Depolarisationsphänomen zu tun. (Gaz. chim. ital. 39. I. 110—20. 16/1. 1909. [August 1908.] Pisa. Institut für allgemeine Chemie der Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Ernst Beckmann, *Über die Verbindungen des Schwefels mit Chlor*. Mitgeteilt nach Verss. mit Theodor Klopfer u. zum Teil mit F. Junker. (Vgl. BECKMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 64. 506; mit GEIB, Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 106; mit JUNKER, Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 371; C. 1908. II. 1909; 1906. II. 1636; 1907. II. 1771; vgl. auch ATEN, Ztschr. f. physik. Ch. 54. 57; C. 1906. I. 524.) Es seien zunächst die Resultate der Unters. mitgeteilt, welche der Vf. also zusammenfaßt: In Bestätigung der mit GEIB ausgeführten ebullioskopischen Bestat. zeigen *Schwefelchlorür* wie *Schwefeldichlorid* in fl. Chlor normales, den Formeln S_2Cl_2 , bzw. SCL_2 , entsprechendes Mol.-Gew. Die mit JUNKER erhaltenen höheren ebullioskopischen Werte des Schwefeldichlorids in Phosgen und Äthylchlorid sind auf die Mitverflüchtigung von Substanz zurückzuführen, während sich SO_2 wegen nachgewiesener chemischer Rk. als ungeeignetes Lösungsmittel erwies. Das normale Mol.-Gew. von SCL_2 wurde durch kryoskopische Bestat. in Bzl., p-Xylol, Äthylenbromid, Eg. u. Br bestätigt. (Für Schwefelchlorür wurde das Mol.-Gew. in Bzl. u. p-Xylol nachgeprüft.)

Die Annahme, daß SCL_2 die Anlagerung von Cl an S_2Cl_2 begünstige, trifft für die Siedetemp. des fl. Cl nicht zu. Werden in dieses nacheinander S_2Cl_2 u. SCL_2 gebracht, so resultieren die normalen ebullioskopischen Werte. Erhitzt man KAHLBAUMSches SCL_2 am Rückflußkühler, so wird Cl nach und nach abdissoziiert u. es hinterbleibt S_2Cl_2 . Durch fraktioniertes Destillieren unter gewöhnlichem Druck lassen sich 20—50% einer Fraktion vom Kp. 59—60° erhalten, welche nach Analyse u. Mol.-Gew. als *Schwefeldichlorid* ausgewiesen wird. Dieselbe Fraktion geht unter geringerer Zers. bei 110 mm u. 22° Siedetemp. über. Bei selbst dargestelltem SCL_2 ,

sind die Resultate noch etwas günstiger, am günstigsten bei der Dest. unter 4 mm Druck: es werden 80–90%, einer bei -24° sd. Fraktion erhalten, die reines, fast konstant sd. S_2Cl_2 vorstellt. Mischungen von S_2Cl_2 und S_2Cl_4 lassen sich durch Fraktionieren fast quantitativ voneinander trennen. Bei dem Reinigen durch *Fraktionieren* leistet die *elektrische Heizung mittels Platinspirale* vortreffliche Dienste; es lassen sich lokale Überhitzungen in dem Maße vermeiden, daß die Zers. sehr beschränkt wird und selbst bei hohem Vakuum ein ziemlich ruhiges Sieden möglich ist. — Über 0° wird auch durch reines S_2Cl_2 , die Aufspaltung von S_2Cl_2 durch Cl im geschlossenen Gefäß katalytisch beschleunigt, nicht aber im offenen Gefäß bei Zimmertemp.

Schwefeldichlorid hat trotz des konstanten Kp. keinen einheitlichen Schmelz- und Erstarrungspunkt. Dies spricht aber nicht gegen die Einheitlichkeit der empirischen Zus. des Präparates; beim Abtrennen des fl. Teiles durch Zentrifugieren hinterbleibt ein Rückstand von der unveränderten Zus. S_2Cl_2 . Aus Cl-reicheren Schwefelchlormischungen von der Zus. S_2Cl_4 bis S_2Cl_6 scheidet sich unter -60° *Schwefeltetrachlorid*, S_2Cl_4 , ab, von welchem das überschüssige Cl abzentrifugiert werden kann. Auch erstarrtes S_2Cl_4 schm. erst bei höherer Temp. wieder und zerfällt dabei unter Abgabe von Cl. Die Anomalien dürften darauf beruhen, daß sich isomere, event. polymerisierte Prodd. abscheiden.

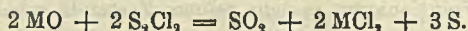
Schwefelchlormischungen, deren Cl-Gehalt zwischen S_2Cl_2 und S_2Cl_4 liegt, erstarren nicht einheitlich und liefern, je nach der Konzentration, mehr kristallinisches Schwefelchlorür oder polymerisiertes Schwefeldichlorid. Ein bisher angenommenes eutektisches Gemisch aus S_2Cl_4 und S_2Cl_2 mit nahe an 60% Cl bestätigte sich nicht. *Schwefelchlorür* schm. und erstarrt einheitlich, seine molekulare Gefrierpunkterniedrigung, ermittelt mit Campher und Toluol, beträgt $K = 53,6^{\circ}$. *Schwefeldichlorid* ergab darin kryoskopisch das Mol. S_2Cl_2 , *Schwefel* das Mol. S_8 , Schwefeltetrachlorid löste sich nicht. (Die beiläufig mittels Toluol bestimmte *kryoskopische Konstante von Schwefligsäureanhydrid*, SO_2 , beträgt $K = 30,1^{\circ}$.)

Hiernach gibt es drei wie folgt zu charakterisierende Schwefelchlorverbb.: 1. Das gelbe Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , welches unter Atmosphärendruck bei 137 bis 138° sd. und bei -75 bis -76° deutlich kristallinisch erstarrt. Bei Erhöhung der Temp. über den Gefrierpunkt beginnt es alsbald wieder zu schm. Die Luft in den Aufbewahrungsgefäßen ist kaum grünlich gefärbt, ein Zeichen der geringen Neigung zum Abdissoziieren von Cl. Bei seinem Kp. (-33°) wirkt Cl nicht merklich ein, erst beim freiwilligen Erwärmen erfolgt langsame Anlagerung unter Auftreten roter Färbung. 2. Das bisher fragliche dunkelrotbraune Schwefeldichlorid, S_2Cl_4 . Es bedingt die dunkle Färbung älterer Schwefelchlormischungen; es sd. unter Atmosphärendruck bei $+59^{\circ}$, unter 110 mm Druck bei $+22^{\circ}$ u. unter 4 mm Druck bei -24° . Beim Abkühlen beginnt es bei -80° pulverig zu erstarren und ist bei -88° orange-gelb und talgartig fest. Die Abscheidungen erweisen die Zus. S_2Cl_2 . Eine Verflüssigung erfolgt erst bei höherer Temp. zwischen -78 und -54° , wahrscheinlich infolge der B. von Polymerisationsprodd.; D_{15}^{15} , 1,622. 3. Das bisher ebenfalls fragliche, nur im festen Zustand rein dargestellte Schwefeltetrachlorid, S_2Cl_6 ; es bildet sich sofort, auch bei sehr niedrigen Temp., beim Vermischen von Cl und S_2Cl_4 . Ein bei -70° völlig erstarrtes Präparat beginnt erst gegen -30° wieder zu schm. u. ist erst gegen -20° völlig wieder verflüssigt. Es zeigt große Neigung zur Abgabe von Cl und kann nur in Einschmelzröhren aufbewahrt werden. Die verflüssigten Präparate sind (vgl. auch MICHAELIS, LIEBIGS Ann. 170. 1) viel heller braun als S_2Cl_4 , der Luftraum über denselben hat die grünliche Färbung des Cl; bei Zimmertemp. dürfte es größtenteils aus einem Gemisch von S_2Cl_2 und fl. Cl bestehen.

Aus dem experimentellen Teil sei folgendes hervorgehoben: Es wurde be-

stätigt, daß Schwefel in fein verteilter Form (Schwefelmilch) sich in fl. Chlor als Mol. S₈ löst und erst nach längerem Sieden ein Zerfall bis zu S₂ angezeigt wird (Konstante K des Cl, kontrolliert mit Perchloräthan, C₂Cl₈, = 16,6°, früher 16,5°). Einw. von Cl auf S bei der Siedetemp. des Cl (-33°) liefert S₂Cl₂. — Zur Darst. von Schwefeldichlorid, SCl₂, kondensiert man in einem starkwandigen Glasgefäße über S₂Cl₂, das in einer Mischung von CO₂ u. A. abgekühlt ist, die entsprechende Gewichtsmenge fl. Cl und überläßt den Inhalt des Gefäßes nach dem Zuschmelzen bei Zimmertemp. sich selbst bis zur granatroten Färbung. — Bezüglich des Apparates zur Überführung von S₂Cl₂ in SCl₂, des Apparates zur Dest. im hohen abgeschlossenen Vakuum unter Anwendung elektrischen Heizens (unter Verwendung von Marineleim, bezw. Plastilina als Kittmaterial), der Kurven für die Rk. SCl₂ + Cl₂, der Kurven der Erstarrungs- u. Schmelztemp. der Schwefelchloride, der Apparate zum Zentrifugieren von Schwefelchloremischungen bei sehr tiefen Temp., der Bemerkungen über Pentanthermometer sei auf das Original verwiesen. — Selenchlorür, Se₂Cl₃, gab in Äthylenbromid als kryoskopisches Lösungsmittel normale Werte; bei Legg. mit mehr als 3% schied sich rotes Selen ab. Für Selentetrachlorid wurde kein geeignetes Lösungsmittel gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 289—337. 6/1. 1909. [November 1908.] Lab. f. angew. Chem. d. Univ. Leipzig.) BLOCH.

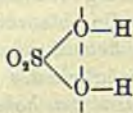
F. Bourion, *Einwirkung von Chlorschwefel, S₂Cl₂, auf die Oxyde der Metalle.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 62; C. 1907. II. 880.) Der früher benutzte Chlorschwefel war von wechselnder Zus., aber immer reicher an Cl als der Formel S₂Cl₂ entsprach. Der Vf. hat nun gefunden, daß auch Chlorschwefel, S₂Cl₂, allein die Metalloxyde leicht in die betreffenden Chloride verwandelt, auch diejenigen, die mit S₂Cl₂ u. Cl nur schlechte Resultate geben. Er destillierte den Chlorschwefel in das mit dem Oxyd gefüllte, auf einem Verbrennungsöfen erhitzte Glasrohr, von welchem das andere Ende in eine WOLFFsche Flasche eindrang, dessen zweiter Tubus ein langes, senkrecht stehendes Rohr enthielt als Rückflußkühler für den durchgehenden Chlorschwefel. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:



Durch das Niederschlagen von S läßt sich die niedrigste Temp. erkennen, bei welcher die Rk. beginnt. Man erhitzt von dieser an allmählich, um das schädliche Glühen zu vermeiden, langsam zur Rotglut, läßt dann in einem Strom HCl (zur Vertreibung des anhaftenden S₂Cl₂) erkalten und erhält so krystallisierte und vollkommen reine, oxychloridfreie Chloride. Bei MnO, MnO₂, olivgrünem NiO, schwarzem CoO u. den Oxyden der seltenen Erden beginnt die Rk. unterhalb, bei Cr₂O₃ oberhalb des Kp. des S. *Samariumoxyd*, Sm₂O₃, geht quantitativ in das Chlorid SmCl₃ über. Auch zur Darst. von fixen Chloriden (seltenen Erden) und von wenig flüchtigen (Cr und Th) ist S₂Cl₂ als Ersatz für Cl + S₂Cl₂ besonders zu empfehlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 170—71. [18/1.]) BLOCH.

Albert Ernest Dunstan und Robert William Wilson, *Über die Viscosität von rauchender Schwefelsäure.* (Vgl. Proceedings Chem. Soc. 22. 308; Journ. Chem. Soc. London 91. 83; C. 1907. I. 1009.) Wahrscheinlich ist die Verb. SO(OH)₂, welche ein Maximum in der Viscositätskonzentrationskurve zeigt, in Lsg. in Form von [O:S(OH)₂]_n vorhanden, worin n eine ganze Zahl von beträchtlicher Größe bedeutet, und ähnlich ist wahrscheinlich die Verb., welcher ein Minimum der Viscosität zukommt, in Aggregaten [3H₂SO₄, H₂O]_m vorhanden, worin m kleiner als n ist. Die mit rauchender Schwefelsäure bei 60° vorgenommenen Messungen, denen wegen der experimentellen Schwierigkeiten und der enormen Wasseranziehung der rauchenden S. nur relative Genauigkeit zukommt, ergaben eine von reiner H₂SO₄

an scharf ansteigende Kurve bis zu einer S. mit 40% SO_2 , bei welcher Konzentration, in Übereinstimmung mit KNIETSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4069; C. 1902. I. 282), wahrscheinlich eine Verb. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_2$ existiert. Von diesem Maximum fällt die Kurve rasch ab und nahe dem freien Schwefelsäureanhydrid zeigt sie dieselben Werte wie bei reiner H_2SO_4 . Bei 70% freiem SO_2 Viscosität 0,1147, bei 46,0% 0,1791, 40,6% 0,2045, 27,72% 0,1753, 21,5% 0,1488, 16,3% 0,1383, 0,0% 0,0832. — Daraus ist auf einen hohen Grad von Assoziation bei Schwefelsäure zu schließen, der wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß jede OH-Gruppe der Sitz einer sehr bedeutenden Residualaffinität ist (vgl. nebenstehende Formel). (Proceedings Chem. Soc. 24. 270. 11/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2179—81. Dezember 1908. Physic. Chem. Lab. East Ham Techn. Coll.)



Chr. Ries, Über die Anwendung von Selendampf zur Herstellung von lichtempfindlichen Zellen. (Bemerkung zur Arbeit von Wilhelm S. Gripenberg.) Vergl. Physikal. Ztschr. 9. 519; C. 1908. II. 665. Schon REINGANUM (Physikal. Ztschr. 7. 786; C. 1907. I. 784) hat seine Zellen durch Niederschlagen von Selendampf hergestellt; der Vf. hat das Verf. dann verbessert und ausgebaut. Ein ganz geringer Zusatz von Silber verringert die Lichtempfindlichkeit, aber erhöht die Einstellungsgeschwindigkeit. (Physikal. Ztschr. 10. 59. 15/1. 1909. [5/12. 1908.] Uffenheim.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Ph. A. Guye und G. Fluss, Experimentaluntersuchung über die direkte Bestimmung des Atomgewichtes des Chlors im Vergleich zum Sauerstoff. (Vgl. PH. A. GUYE und TER-GAZARIAN, C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1233; C. 1907. I. 690.) Vff. haben die Zers. des Nitrosylchlorids durch Silberpulver zur direkten Best. des zwischen den Atomen des Cl und O bestehenden Gewichtsverhältnisses benutzt. Das nach dem Verf. von TILDEN und von GIRARD und PABST dargestellte und durch wiederholtes Fraktionieren in sehr reinem Zustande erhaltene Nitrosylchlorid greift Al bis 500° nicht an, verwandelt Se und S in Se_2Cl_2 , bezw. S_2Cl_2 , und wird durch Silberpulver bei 400—500° quantitativ in Cl und NO zerlegt, welch ersteres vom Ag völlig gebunden wird. Der O des NO wird durch metallisches Cu, der N durch Calcium absorbiert und so eine vollständige Analyse des NOCl erreicht. Die Methode besitzt eine große Genauigkeit; als At.-Gew. des Chlors aus dem Verhältnis von Cl:O wurde 35,466 (O = 16) als vorläufiger Wert ermittelt. (Journ. de Chim. physique 6. 732—68. 28/12. [Oktober] 1908. Genf. Lab. f. physikal. Chem. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Richard B. Moore, Die Dichte von Krypton und Xenon. Da für die bisher ausgeführten Bestst. der Dichte von Krypton und Xenon nur relativ geringe Gas-mengen zur Verfügung standen, das Krypton also wahrscheinlich Spuren von Argon und das Xenon solche von Krypton enthielt, so ist zu erwarten, daß die bisher erhaltenen Werte zu niedrig sind. Der Vf. hat durch die Fraktionierung der Rückstände von 120 Tonnen fl. Luft (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 81. 195; C. 1908. II. 1979) Krypton und Xenon in genügender Menge erhalten, um daraus für die Best. der D. reine Proben dieser Gase zu gewinnen. App. und Methode sind im wesentlichen früher (RAMSAY und TRAVERS, Phil. Trans. [A] 197) beschrieben worden. Einzelheiten über die Fraktionierung der Gase und die Auswahl der Fraktionen sind im Original nachzulesen.

Für die D. des Xenons ergab sich als Mittel zweier Bestst. der Wert 65,35, für das Krypton 41,506. Die Atomgewichte dieser Gase sind also, unter der An-

nahme der Einatomigkeit, 130,70, bezw. 83,012. (Journ. Chem. Soc. London 93. 2181—87. Dez. 1908. London. Univ. Coll.)

BUGGE.

Harry Edward William Phillips, *Die elektrische Leitfähigkeit der Phosphorsäure*. Die für diese Verss. verwendete Phosphorsäure wurde aus frisch destilliertem PCl_5 durch vorsichtige Zers. mit W. und Oxydation der entstandenen phosphorigen Säure durch HNO_3 dargestellt und durch längeres Erhitzen rein erhalten. Die 100%ige S. krystallisiert bei 0° nicht und reagiert weder mit Lackmus, noch mit Na_2CO_3 . Dagegen krystallisierte eine Probe von 43,26% Gehalt. Die spezifische Leitfähigkeit ($k^\circ \times 10^4$) wächst mit der Konzentration von 1,4% (140,0) bis 38,49% (1459,2), nimmt dann bis 43,26% (1491,6) noch langsam zu, wird bis 48,9% (1444,9) langsam kleiner, um schließlich bis 100% auf 140,6 zu sinken. (Proceedings Chem. Soc. 24. 239—40. 28/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 95. 59—66. Januar 1909. Magdalen College. Daubeny Lab.)

FRANZ.

Arthur Rosenheim und Herbert Grünbaum, *Über tetragene Doppelsalze des Antimonfluorids (mit Rücksicht auf ihre Verwendbarkeit als Farbbeizen)*. In der Patentliteratur werden zahlreiche „tetragene Doppelsalze“ (nach MEYERHOFFER solche Salze, die, vom Krystallwasser abgesehen, aus vier verschiedenen Elementen, bezw. Radikalen bestehen) des SbF_3 beschrieben, welche weniger stark als SbF_3 Hydrolyse erleiden und infolgedessen die zu beizenden Fasern weniger angreifen sollen. Vf. untersuchten deshalb, die Veränderungen der Löslichkeit und der elektrischen Leitfähigkeit von SbF_3 in W. durch Zusätze anderer Salze.

1. *Löslichkeit des Antimonfluorids* (hergestellt aus Sb_2O_3 u. HF), bei 0° 79,37%, 20° 81,64%, 25° 83,12%, 30° 84,93% (nur in letzterem Fall zeigte sich eine nachweisbare Abscheidung von SbOF). Sie wurde bestimmt in Gefäßen aus weißem Celluloid; dieses wird durch starke Fluorwasserstoffsäure nicht angegriffen. Die benutzten Meßgefäße wurden durch einen Überzug von Marineleim nach JÄGER (Ztschr. f. anorg. Ch. 27. 32; C. 1901. I. 1033) geschützt.

2. *Löslichkeitsbeeinflussung des Antimontrifluorids durch Alkalisalze*. Alkali-jodide gaben unl. SbJ_3 , KF ein swl. Doppelsalz. Vf. bestimmten bei 0° die Löslichkeit von SbF_3 in $\frac{1}{5}$ —1-n. Lsgg. des KCl, KBr, KNO_3 , K_2SO_4 , Kaliumtartrats, Kalium- bezw. Ammoniumoxalats u. der HF und fanden, daß in sämtlichen Fällen eine wesentliche Steigerung der Löslichkeit des SbF_3 eintrat, die zwischen 4,5 und 25% der in reinem W. schwankte. Die Kurven der Löslichkeitsbeeinflussungen zeigten in einigen Fällen (KBr, Kalium- und Ammoniumoxalat, Kaliumtartrat) ein Maximum, bei welchem wahrscheinlich die Ausscheidung des tetragenen Doppelsalzes begann.

3. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ergab, daß, wenn auch keine Ausscheidung eintrat, die verd. Lsgg. von SbF_3 stark hydrolysiert sind. Bei Zusatz von KNO_3 und K_2SO_4 ist das Leitvermögen nahe der Summe der Einzelleitfähigkeiten, bei Zusatz von KHC_2O_4 ist es etwas kleiner, bei Zusatz von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{K}_3\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ganz bedeutend niedriger. Daraus läßt sich folgern, daß mit den vier letzten Salzen auch in verd. Lsg. starke Komplexbildung stattfindet, und daß die Hydrolyse des SbF_3 zurückgedrängt wird. Die Hydrolyse des Salzes $\text{K}_3\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ wird durch Zusatz von SbF_3 aufgehoben; diese Rk. ist auf Komplexbildung zurückzuführen, da H^+ -Ionen sonst (vgl. ROSENHEIM und BIERBRAUER, Ztschr. f. anorg. Ch. 20. 295; C. 99. II. 24) die Ausscheidung von $\text{SbOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ veranlassen. Nur die Doppelsalze mit den Oxalaten, Tartraten (ferner Lactaten) besitzen für die Beizenfärberei Vorzüge vor den reinen SbF_3 -Lsgg.

4. *Antimontrifluorid* gibt (in Übereinstimmung mit der Literatur) krystallisierte Verbb. mit Alkalichloriden und -sulfaten, ferner mit Kaliumnitrat, $3\text{KNO}_3 \cdot \text{SbF}_3$;

mit *Ammoniumoxalat*, $4(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{SbF}_3$; mit *Natriumoxalat*, $2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{SbF}_3$ (Prismen). Molekulare Mischungen von $\text{K}_3\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und SbF_3 gaben das *Doppelsalz* $\text{K}_3\text{SbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{SbF}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Nadeln; zers. sich nicht mit W.). (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 187—201. 1/2. 1909. [12/11. 1908.] Berlin N. Wiss.-chem. Lab.)

GROSCHUFF.

B. W. Wood, *Die vollständige Balmersche Serie im Spektrum des Natriums*. Vgl. S. 343. Das Natrium wird in einem 1 m langen Stahlrohr, das Stickstoff von 2—3 mm Druck enthält, verdampft; als Lichtquelle dient ein sehr starker Cadmiumfunke. Nach zwei bis dreistündiger Belichtung ließen sich mit einem besonders guten Spektrographen achtundvierzig Linien messen. Das ist die vollständigste bisher beobachtete BALMERsche Serie ($n = 50$). Zu beiden Seiten der beiden ersten ultravioletten Linien zeichnen sich kannelierte Spektren ab, analog dem zu beiden Seiten der D-Linien gefundenen. Vermutlich sind auch die übrigen Glieder der Serie von kannelierten Spektren begleitet. Die Wellenlängen für $n = 6$ bis $n = 50$ werden tabelliert. Die Linien der Hauptserien scheinen nicht gleichzeitig durch verschiedene Schwingungsarten eines einzigen Systems zu entstehen. (Physikal. Ztschr. 10. 88—90. 1/2. 1909. [16/11. 1908.]) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Treumann, *Wann und wofür erscheint zuerst die Bezeichnung Ammoniak?*

Im Hortus Sanitatis vom Jahre 1555 steht: Armoniacum oder Ammoniacum ist ein Gummi eines Baums, dem bschneidet man die Aest, daraus tropffet das Gummi . . . Salarmoniac wirdt auss Steinen gezogen. Und heißt darumb Salarmoniac, das es funden wird in Armenia . . . (Chem.-Ztg. 33. 49. 14/1.) BLOCH.

Albert Schöne, *Wann und wofür erscheint zuerst die Bezeichnung Ammoniak?*

(Vgl. vorsteh. Referat.) Der Vf. bestätigt, daß mit dem im Hortus Sanitatis erwähnten „Gummi Armoniacum“ das Ammoniakgummi gemeint ist. Bereits DIOSCORIDES u. PLINIUS war ein Armoniacum bekannt, das von Ferula communis L. stammt. Das jetzt im Handel befindliche Gummi stammt von Dorema Ammoniacum Don. (Chem.-Ztg. 33. 77. 21/1. [14/1.] Magdeburg.) BLOCH.

Edmund O. von Lippmann, *Wann und wofür erscheint zuerst die Bezeichnung Ammoniak?* (Vgl. die vorsteh. Referate.)

In der angegebenen Stelle des Hortus Sanitatis handelt es sich um zwei ganz verschiedene Dinge gleichen Namens, um das Harz u. um das Salz Ammoniacum. Das „Gummi Armoniacum oder Ammoniacum“ des Hortus Sanitatis ist das Harz einer Umbellifere, die in der Gegend der Oase des Ammontempels gedieh. Der Name des Harzes ist auf den dieses ägyptischen Gottes zurückzuführen; das „Ammonische“ Harz kommt schon in den dem HIPPOKRATES zugeschriebenen Werken (5. Jahrh. v. Chr.) vor. Das „Ammonische Salz“, dessen schon HERODOT gedenkt, ist das kristallisierte Steinsalz der Oase des Ammon, also gewöhnliches Salz. — Von der Substanz, die wir heute „Salmiak“ nennen (*Ammoniumchlorid*), zeigt schon PLINIUS eine unbestimmte Kenntnis, in Ägypten dürfte man ihn vom 4. Jahrh. n. Chr. an näher gekannt haben als ein Prod. der trockenen Dest. des zum Heizen verwendeten Kameelmistes. Der Araber AL-GAHIZ erteilte ihm den Namen *Nuschadir* (heißt im Persischen „Lebengebendes“, wegen der Anwendung zur Wiederbelebung Ohnmächtiger, Scheintoter etc.). Ein syrisch-arabischer alchemistischer Traktat des 9. Jahrhunderts spricht von *Almizadir* („Oberster von Armenien“). Während die arabischen Chemiker und Ärzte unter ammonischem Salz stets Steinsalz verstehen, tritt bei den ersten abendländischen Chemikern des 13. Jahrhunderts die Schreibweise „Sal armoniacum“ mit der Bedeutung Salmiak auf. PISIS „Tarrifa de i pesi e misure“ (Venedig 1557) gibt die Steuersätze und Taxen für „Sale armoniaco“ an.

Hiernach scheint die von KOPP ausgesprochene Vermutung berechtigt, daß der neue Name des „Armenischen Salzes“, „Sal armeniacum“ mit dem alten des „Sal ammoniacum“ zusammengeworfen und so die Schreibung „Sal armoniacum“ veranlaßt worden sei. Gegen 1700 erscheint das als Salarmoniac zusammengezogene *Salmiak*. Das aus ihm dargestellte schon RAYMUND LULL (13. Jahrh.) bekannte „flüchtige Alkali“ nennt GLAUBER (1648) Spiritus volatilis salis ammoniaci („Salmiakgeist“); PRIESTLEY (1774) entdeckte das reine Gas und BERGMAN schlug 1782 den aus GLAUBERS Bezeichnung verkürzten Namen *Ammoniacum* (deutsch *Ammoniak*) vor. (Chem.-Ztg. 33. 117—18. 2/2.) BLOCH.

Fritz Ephraim und Paul Barteczko, *Über Doppelfluoride und -chloride des einwertigen Thalliums*. Metallisches Tl wird, in verd. H_2SO_4 gel., zur Abscheidung von Pb mit H_2S behandelt. Dann die Lsg. ammoniakalisch gemacht und durch H_2S als Sulfid gefällt. Dieses wird unter Erwärmen in HF gel. — *Ferri-Thallofluorid*, $3TlF \cdot 2FeF_3$. B. aus den Komponenten in wss. Lsg. durch Eindampfen, hellrosa, in k. W. swl. Krystalle. Wahrscheinlich hat man es mit komplexen Metallsalzen zu tun, da das Metall wie Eisen und Aluminium auf Zusatz von NaOH nur schwer ausfällt. — *Chromi-Thallofluorid*, $3TlF_3 \cdot 2CrF_3$. B. analog wie das vorige. Chromgrünes Krystallpulver. — *Aluminium-Thallofluorid*, $3TlF_3 \cdot 2AlF_3$. B. analog wie das vorige. Weißer, in W. swl. Nd. — *Thalldoppelchloride*. Das *Thallochlorid* wurde aus Thallosulfat durch Fällung mit HCl erhalten. *Thallobleichchlorid* wurde anscheinend bei der Vereinigung der Komponenten in stark salzsaurer Lsg. erhalten, mkr. sechseckige Blättchen oder Nadeln. Es ließ sich aber eine Formel nach den Analysen nicht ermitteln. — *Thallochlorid-Antimontrichlorid*, $3TlCl \cdot SbCl_3$. B. aus TlCl, das man mit mindestens der zehnfachen Gewichtsmenge $SbCl_3$ erwärmt. Die klare Lsg. versetzt man vor dem Erstarren mit dem halben Volumen konz. HCl. Hellgelbe, schuppenförmige Krystalle. — *Thallochlorid-Antimontetrachlorid* entsteht beim Digerieren von Thallochlorid mit $SbCl_5$, wobei zuerst eine dunkelviolette, dann hellgelbe, aber an der Luft sich wieder dunkel färbende Verb. entsteht, die der Zus. $TlCl, SbCl_4$ entspricht. Die gelbe Verb. ließ sich nicht analysieren. Es wurde nun noch eine direkte Synthese durch Chlorieren der in geschmolzenem $SbCl_3$ gel. Verb. $3TlCl, SbCl_3$ versucht, wobei auf die in einem Reagensglas befindliche Verb. Cl_2 geleitet wurde. Dabei entstand eine schwarze, verfilzte M., die durch W. zers. wird. Die Analyse führte zur Formel $Tl_2Sb_2Cl_{13}$. — *Thallochlorid-Wismutchlorid*. 21,7 g $BiCl_3$ und 1,6 g TlCl wurden in verd. HCl gel. Beim Eindampfen schieden sich 1 cm große Tafelchen, die die Farben dünner Blättchen zeigten, ab. Diese fügen sich beim Abfiltrieren zu glänzenden, an der Luft aber weiß werdenden Schuppen zusammen in der Zus. von $3TlCl \cdot BiCl_3$. Die Verb. $6TlCl, BiCl_3$ wurde aus 8 g Bismutnitrat und 5 g TlCl durch Eindampfen erhalten. Glänzende Blättchen.

Anhang. *Über die Best. des Thalliums als TlJ*. Die Fällungsflüssigkeit betrage nicht mehr als 50—70 cm, die man auf 50—60° erwärmt und nur mit geringem Überschub von KJ versetzt. Nach 12 Stdn. filtriert man durch Goochtiegel mit dickem Asbestpolster und saugt nur schwach. Man wäscht mit reinem W. aus. (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 238—57. 1/2. 1909. [25/11. 1908.] Bern. Anorgan. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Fritz Ephraim und Paul Barteczko, *Über Fluorosalze*. Vf. geben eine Zusammenstellung der bekannten Doppelfluoride, aus der hervorgeht, daß bei diesen keine wesentlich anderen Verhältnisse herrschen als bei den übrigen Doppelhalogeniden. Die Zusammenstellung umfaßt nur anorganische Salze. Die Anzahl von Verb. eines Metallfluorids mit *Fluorwasserstoff* und wohl auch mit Metall-

fluorwasserstoffsäuren ist größer als die der anderen Metallhalogenwasserstoffsäuren. Die *Oxyfluorosalze* sind in einer besonderen Tabelle aufgeführt; vgl. das Original. (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 258—64. 1/2. 1909. [25/11. 1908.] Bern. Anorgan. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

A. H. Pfund, *Eine Neubestimmung der zu Vergleichszwecken dienenden Eisenlinien*. FABRY u. PEROT sowie KAYSER haben gezeigt, daß die Gittermethode zur genauen Best. sekundärer Vergleichswellenlängen nicht genau genug ist. Daher hat die International Union for Cooperation in Solar Research beschlossen, das Problem mittels des Interferometers anzugreifen. Derartige Verss. sind von FABRY u. BUISSON (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 165) und EVERSHEIM (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 152) u. nunmehr auch vom Vf. angestellt worden. Die Einzelheiten der benutzten Methode kann im Ref. nicht wiedergegeben werden. Die Übereinstimmung mit den Messungen der anderen Forscher ist sehr gut, die Genauigkeit der Wellenlängenmessung beträgt 0,004 Å.-E. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 1—14. Januar 1909. [22/6. 1908.] JOHN HOPKINS Univ.) SACKUR.

F. Wüst, *Beitrag zum Einfluß des Mangans auf das System Eisen-Kohlenstoff*. Vf. schmolz zur Aufnahme von Abkühlungskurven und mkr. Unters. schwedisches Roheisen, GOLDSCHMIDT'sches Mangan und reine Zuckerkohle in Tiegeln aus Elektrodenkohle, bezw. Magnesit im Kryptofen, bezw. Heraeusofen (zum Schutz gegen Zerstörung durch Mn-Dämpfe muß in diesem ein Eisenrohr eingeschaltet werden) zusammen. Die Zus. der Legierungen wurde durch Analyse ermittelt. Der Mn-Gehalt wurde von 0,06—80,45% variiert, der C-Gehalt schwankte zwischen 4,28 und 6,9%. Durch den Mn-Zusatz wird der E. des *Roheisens* bis 13% etwas erniedrigt, dann erhöht (bei 80% Mn ca. 1250°). Der Perlitpunkt wird bereits durch geringe Mengen Mn erheblich erniedrigt und verschwindet bei mehr als 5% Mn völlig. Die Hysteresis des Perlitpunktes wird durch Mn vergrößert. Mit dem Mn-Gehalt steigt die Aufnahmefähigkeit des Fe für C, so daß bei rasch abkühlenden Schmelzen ein Gehalt von 50% Mn zur B. von (Fe, Mn)₃C hinreicht. Der eutektische Punkt wird von 4,2% C durch 15% Mn auf 4,05% C verschoben. Das Gefüge der Mn-haltigen Roheisen verändert sich in der Weise, daß durch Mn die B. von Perlit erschwert und die B. von Troostit und fester Lsg. begünstigt wird. Legierungen, die den Perlitpunkt nicht zeigen, enthalten statt Perlit feste Lsg. von Carbid in γ -Eisen. — Die Arbeit leitet eine historische Zusammenstellung ein. Ferner sind viele Tabellen, Kurvenzeichnungen und Gefügebilder beigegeben. (Metallurgie 6. 3—14. 8/1. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

R. J. Meyer, *Über das Thorium*. Die Antwort von KARSTENS (S. 508) kann nicht als befriedigend bezeichnet werden. Es ist bisher noch keinem Forscher gelungen, völlig reines Thoriummetall herzustellen, u. auch bei den v. BOLTON'schen Verss. kann man die Abwesenheit von Oxyd nicht als sicher bewiesen betrachten, solange keine vollständige Analyse des erhaltenen Produkts vorliegt. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 105—6. 15/2.) SACKUR.

F. Soddy, *Die Bildung von Helium aus Uran*. (Physikal. Ztschr. 10. 41—42. — C. 1909. I. 429.) BUGGE.

E. Rutherford und H. Geiger, *Die Ladung und Natur des α -Teilchens*. (Physikal. Ztschr. 10. 42—46. — C. 1908. II. 1853.) BUGGE.

E. Rutherford und T. Royds, *Die Natur der α -Partikeln von radioaktiven Stoffen*. Der Vf. hat durch eine Reihe von Unterss. wahrscheinlich gemacht, daß das α -Teilchen ein Heliumatom ist, das 2 Ladungen trägt (cf. z. B. RUTHERFORD und GEIGER, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 81. 141; C. 1908. II. 1853). Der direkte Nachweis von der Identität ist aber bisher nicht erbracht worden. Die vorliegende Unters. füllt diese Lücke aus. Die Emanation von 140 mg Radium wurde in eine capillare Glasröhre eingeführt, die so dünn war (0,01 mm Wandstärke), daß zwar die α -Strahlen nahezu ungehindert durch die Wand hindurchgehen konnten, der Gasinhalt aber trotzdem von der Umgebung vollständig abgeschlossen war. Dieses Glasröhrchen wurde von einem äußeren, völlig evakuierten Glasrohr umschlossen, das mit einer kleinen Vakuumröhre in Verb. stand. Durch einen Zinksulfidschirm wurde nachgewiesen, daß die α -Strahlen tatsächlich die dünne Glaswand passieren. Der Schirm hörte in einer Entfernung von 3 cm auf zu leuchten. Da der Wirkungsbereich der α -Strahlen von Radiumemanation 5 cm beträgt, so entspricht die Absorption der Glaswand der einer Luftstrecke von 2 cm. Unmittelbar nach Einführung der Emanation in das innere Rohr wurde im abgeschlossenen Vakuumrohr keine Spur des Heliumspektrums beobachtet. Nach 2 Tagen wurde die gelbe Linie sichtbar, nach 6 Tagen auch die anderen starken Linien. Kontrollverss., bei denen an Stelle der Emanation Helium in das innere Rohr eingeführt wurde, ohne daß im äußeren eine Spur des Spektrums sichtbar wurde, beweisen, daß das entstehende Helium nicht durch Diffusion durch die Glaswand, sondern beim Durchtritt der α -Strahlen in das äußere Rohr kommt.

Aus der Geschwindigkeit, mit der Helium aus Emanation entsteht (cf. DEWAR, S. 136), müßte man schließen, daß das He-Spektrum schon einige Stunden nach Einführung der Emanation sichtbar wird. Da das nicht der Fall ist, so scheint der Austritt des Heliums aus der äußeren Glaswand, in der die α -Strahlen absorbiert werden, nur langsam zu erfolgen. Umgibt man das innere Rohr mit einem Mantel aus Blei oder Zinn, so werden die α -Strahlen in diesem absorbiert. Da bei diesen Versuchsbedingungen das He-Spektrum schon zeitiger sichtbar werden muß, so scheint die Diffusion des He aus diesen Metallen rascher zu erfolgen als aus Glas. (Philos. Magazine [6] 17. 281–86. Febr. 1909. [13/11. 1908.] Univ. of Manchester.)

SACKUR.

Franz Fischer und George Iliovici, *Über die Produkte der Lichtbogen- und Funkenentladung in flüssigem Argon, bzw. Stickstoff*. III. Mitteilung: *Über Zinnstickstoff und pyrophores Zinn*. (II. Mitteilung S. 342.) Vf. berichten über Beobachtungen an der l. c. mit Hilfe von Zinnelektroden erhaltenen schwarzen Substanz. Beim Behandeln mit k., konz. HNO_3 wird der Körper kaum verändert; sd., konz. HNO_3 greift ganz langsam an, verd. HNO_3 in der Kälte wie in der Wärme stärker; verd. H_2SO_4 , Phosphorsäure und Essigsäure wirken in der Kälte nicht ein. Langsam löst sich das Prod. unter Gasentw. in w., verd., schneller in konz. H_2SO_4 ; auch von k., konz. HCl und von w., konz. H_3PO_4 wird sie völlig gelöst; in der Lsg. lassen sich Ammoniumsalze nachweisen. — Die Verss. lieferten im Mittel 100 g Ausbeute pro Stunde; Schwankungen sind darauf zurückzuführen, daß das konstante Brennen des Lichtbogens nicht immer zur selben Zeit eintritt. — Bei systematisch durchgeführten Analysen hat sich herausgestellt, daß die Substanz sich an der Luft verändert; bei 2-stdg. Aufbewahren im Exsiccator enthält sie 93,7% Sn, nach 20 Stdn. 92,5% und nach 68 Stdn. 90,35%. Um dieser Beobachtung Rechnung zu tragen, haben Vf. zur Ausführung der Analyse im Vakuum, die bis dahin benutzte Apparatur verbessert und geben davon an Hand einer Fig. eine genaue Beschreibung.

Die Analyse des von der Substanz beim Glühen im Vakuum abgegebenen Gases

ergab das Vorliegen von N_2 ; es lieferte das N_2 -Spektrum u. ließ sich beim Durchfunken (in Ggw. von O_2) in Stickstoffoxyd überführen. Den Rückstand vom Glühen im Vakuum bestimmte man durch Behandeln mit HNO_3 und Glühen als SnO_2 . — Werden die Lichtbogenverss. mit Zinnelektroden rasch hintereinander ausgeführt, so verarmt das Argon an seinen Verunreinigungen, was sich in dem abnehmenden N_2 -Gehalt der erhaltenen Sn-Substanzen ausdrückt; der Maximalgehalt an N_2 betrug 3,18%. — Bei einem Vers., der 95 Min. gedauert hatte, glühte das Reaktionsprod. auf und verbrannte, als man es aus dem Reaktionsrohr herausschüttete. Es ist anzunehmen, daß sich nach Verbrauch des im Argon enthaltenen O_2 u. N_2 im weiteren Verlauf des Vers. nur noch fein verteiltes, pyrophores Sn gebildet hat. — Aus einer tabellarischen Zusammenstellung von Analysenergebnissen ersieht man, daß von Vers. zu Vers. der N_2 -Gehalt langsam abnimmt; der O_2 vermindert sich viel rascher. Die in dem oben erwähnten neuen App. ausgeführten Verss. zeigen, daß das Argon durch den Zinnlichtbogen zuerst den O_2 und nebenher allmählich den N_2 verliert; schließlich wird pyrophores Sn erzeugt.

Zum Schluß führen Vff. Verss. an, die darauf abzielen, das gasförmige Argon zu reinigen; das dazu dienende Gasometer ist abgebildet; die Reinigung wird durch einen zwischen Calciumstücken übergehenden Lichtbogen erreicht. Läßt man letzteren mit 220 Volt und 0,4 Amp. 48 Stdn. und hierauf nach 24 Stdn. brennen, so zeigt sich eine allmähliche Abnahme an N_2 u. namentlich an O_2 ; der Lichtbogen brannte kurze Zeit mit rötlich leuchtender Flamme; er schien leichter an den oxydierten Stellen als am blanken Metall sich zu halten und war dann schwach bläulich; Calcium sublimierte nicht an die Wände des Gasometers. — Verstärkt man den Strom auf 1,2 Amp. u. kühlt das Gasometer außen mit W., so findet Verdampfung und Sublimieren des Ca statt, und der obere Teil des Behälters bedeckt sich mit einer grauen Schicht von metallischem Ca. Nunmehr ergibt die Unters., daß die mit Hilfe des so behandelten Argons erzeugte Sn-Substanz gar keinen O_2 und nur noch wenig N_2 (0,8%) enthält. Mit dieser Apparatur läßt sich also eine weitgehende Reinigung des Argons von den Bestandteilen eingedrungener Luft erzielen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 527—37. 6/2. [22/1.] Berlin.)

JOST.

A. Skrabal und P. Artmann, *Notiz zu der jüngst erfolgten Entdeckung eines neuen, der Zinngruppe angehörigen Elementes*. Zu den Veröffentlichungen von OGAWA und EVANS (vgl. S. 139) teilen die Vff. mit, daß das neu entdeckte Element mit dem Äquivalentgewicht 16,7 möglicherweise identisch ist mit einer Substanz, die sie bei der Analyse von *Ferrovandin* in sehr geringer Menge als dunkelbraunen Sulfidniederschlag an der Stelle des Antimonsulfids erhielten. Beim Lösen des Nd. in HNO_3 u. Abrauchen der Lsg. mit H_2SO_4 entstand intensive Blaufärbung, alle anderen Rkk. des Mo blieben dagegen aus. Erst nach wiederholtem Lösen und Wiederfällen des Sulfids gab die Substanz beim Auflösen in HNO_3 und Abrauchen mit H_2SO_4 keine Blaufärbung mehr. — Vielleicht hatten BOUCHER (Chem. News 76. 99; C. 97. II. 723) u. RUDDOCK (Chem. News 76. 118) denselben Körper in geringen Mengen in Händen. Sie entdeckten das neue Element im Gußeisen und Stahl. (Chem.-Ztg. 33. 143. 9/2.)

BUGGE.

Carl Benedicks, *Über die Härte und den elektrischen Leitungswiderstand der festen Metalllösungen*. Die Arbeit von KURNAKOW und SHEMTSCHUSHNY (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 1; C. 1908. II. 1990) veranlaßt den Vf. zu dem Hinweis, daß er mehrere der von diesen für die Härte der festen Metallsgg. angeführten Tatsachen schon früher (Ztschr. f. physik. Ch. 36. 529; C. 1901. I. 990; Diss., Upsala 1904) unter besonderer Berücksichtigung des Stahles erwähnt habe. Die Härte der festen Lsgg. wächst mit der Zunahme des osmotischen Druckes. Die Härte könnte auf-

gefaßt werden als die Arbeit, welche nötig ist, um eine gewisse Menge Substanz von der Oberfläche eines Körpers zu entfernen. Diese Arbeit muß größer ausfallen, wenn die Maximaltension geringer wird. Die BRINELLSche *Methode der Härtebestimmung* ist bedeutend rationeller als die noch oft benutzte Ritzmethode. — Vf. macht ferner darauf aufmerksam, daß, während für „Konglomerate“ zweier *Mischkrystalle* zweckmäßig die *elektrische Leitfähigkeit* (hängt angenähert linear von der Volumkonzentration ab) angewendet wird, die elektrischen Eigenschaften einer Mischkrystallreihe bei Benutzung des Widerstandes besser zum Ausdruck kommen. Der *Widerstand einer Mischkrystallreihe* ist dann ebenfalls eine nahe lineare Funktion der Konzentration. Die ausschließliche Verwendung der Leitfähigkeit ist geeignet, die Tatsache, daß gleiche Zusätze gleichen spezifischen Einfluß auf den Widerstand haben, zu verdecken, ebenso wie das Umgekehrte bei ausschließlicher Benutzung des Widerstandes bei der *Darstellung der elektrischen Eigenschaften* eintritt (ähnlich wie bei der Kurve der D.D., bezw. spezifischen Volumina). Es steigen mit steigender Temp. und steigender Konzentration gelöster Stoffe sowohl die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolyte, als auch der spezifische Leitungswiderstand der festen Metallsgg. (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 181—86. 1/2. 1909. [17/11. 1908.] Upsala. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

J. A. Fleming, *Bemerkung über die photoelektrischen Eigenschaften von Kalium-Natrium-Legierungen*. Bringt man eine flüssige Kalium-Natrium-Legierung in ein evakuiertes Glasrohr, gegenüber einer Platinplatte, u. verbindet diese beiden Elektroden durch ein empfindliches Spiegelgalvanometer, so fließt bei Belichtung der K-Na-Legierung durch das intensive Licht eines elektrischen Bogens ein Strom. Aus seiner Richtung geht hervor, daß negative Elektronen von der Legierung durch das Vakuum zum Platin übergehen. Die entstehende EMK. ist entgegengesetzt gerichtet dem Voltaeffekt, der zwischen den gleichen Metallen in einer wss. Lsg. auftreten würde. Die Galvanometerausschläge wachsen mit der Intensität des erregenden Lichtes, doch ist eine quantitative Prüfung dieser Abhängigkeit noch nicht vorgenommen worden. Polarisiertes Licht ruft einen stärkeren Strom hervor, wenn die Polarisationsebene senkrecht zur Einfallsebene steht, als wenn beide Ebenen parallel sind. Temperaturerhöhung verstärkt ebenfalls den Effekt; ebenso ist die Natur und der Druck des noch in der Röhre vorhandenen Gasrestes von Einfluß. Bei jedem photoelektrischen Effekt muß das erregende Licht absorbiert werden. Im vorliegenden Falle ist wahrscheinlich das violette Licht wirksam, das von erhitztem Kalium emittiert wird. (Philos. Magazine [6] 17. 286—95. Febr. University College. London.) SACKUR.

F. Ducelliez, *Beitrag zur Kenntnis der Kobalt-Wismut-Legierungen*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 621; C. 1908. II. 150 und LEWKONJA, Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 293; C. 1908. II. 1159.) Die Verss., Legierungen von Co und Bi durch Erhitzen von pulverisierten Gemischen dieser beiden Metalle im H-Strom auf verschieden hohe Temp. darzustellen, ergaben, daß Co und Bi sich nicht miteinander verbinden, und daß ihre Mischbarkeit in fl. Zustände eine sehr beschränkte ist. Die Legierungen dieser beiden Metalle neigen dazu, sich in eine kobaltreiche obere und eine wismutreiche untere Schicht zu trennen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 61—62. 20/1.) DÜSTERBEHN.

K. Friedrich und A. Leroux, *Über das Schmelzdiagramm der Platin-Antimon-Legierungen*. Zur thermischen Unters. schmolzen Vf. Antimon von MERCK und Platin von HERAEUS (Ir-freies Pt lieferte dieselben Haltepunkte wie Pt mit 0,2% Ir) in TAMMANSchen Porzellanröhren im Kohlerohrfen zusammen. Bei einem

Thermoelementschutz aus Quarz sind die Messungen empfindlicher als bei einem aus Porzellan. Das System wurde wegen der hohen Temp. nur von 0—91,3% Pt untersucht. Es existieren 3 Verb. Eutektikum, Sb + PtSb₃, läßt sich praktisch von reinem Sb nicht unterscheiden. Die Verb. PtSb₃ (F. 1226°) setzt sich mit der Schmelze 65% Pt zu einer Pt-reicheren Verb. um (wahrscheinlich PtSb oder Mischkrystalle derselben), welche bei weiterer Abkühlung ohne merkliche Wärmetönung Sb aufnimmt und sich wieder der Zus. PtSb₃ nähert; Eutektikum dieser letzteren mit Pt (bezw. Mischkrystall desselben) bei ca. 75% Pt und ca. 684°. Pt (bezw. Mischkrystalle desselben) zeigen bei 752° eine nicht näher untersuchte Wärmetönung. Legierungen mit mehr als 55% Pt zeigten im festen Zustand bei ca. 641° eine Wärmetönung, in deren Verlauf die Verb. Pt₃Sb₃ entsteht. Unterkühlungen waren mehrfach zu beobachten. Für die dem Original beigegebenen Mikrophotographien wurden die Schläffe poliert und (bei 200—300°) angelassen; PtSb₃ färbt sich dabei tief schwarz. Die Sb-reicheren Legierungen neigen zum Saigern. (Metallurgie 6. 1—3. 8/1. Freiberg i. S. Metallogr. u. metallurg. Lab. der Bergakad.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Latham Clarke, *Isooctan*. In Fortsetzung seiner Unterss. über die *Octane* (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1144; C. 1905. II. 1014) beschreibt Vf. in der vorliegenden Abhandlung als 9. der 18 möglichen Octane das *Isooctan* oder *2-Methylheptan*, (CH₃)₂CHCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃. Isooctan kann nach zwei Methoden verhältnismäßig leicht als reines Prod. erhalten werden. Die erste Methode besteht darin, daß das zuerst von IDA WELT (C. r. d. l'Acad. des sciences 119. 855; C. 95. I. 15) aus Isoamylacetessigester durch Verseifen mit KOH dargestellte *Methylisohexylketon*, CH₃COCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)₂, in das Carbinol, dieses in das Jodid übergeführt und letzteres zum Isooctan reduziert wird. Bei der zweiten Methode wird zunächst durch Einw. von n. Propylmagnesiumjodid auf Isovaleraldehyd *2-Methyl-4-heptanol*, CH₃CH₂CH₂-CHOHCH₂CH(CH₃)₂, dargestellt, dieses gleichfalls in das entsprechende Carbinoljodid übergeführt und dann zum Isooctan reduziert. Bei der Reduktion des Methylisohexylketons entsteht als Nebenprod. eine gewisse Menge des *Pinakons*, (CH₃)₂CHCH₂CH₂CH₂C(CH₃)₂(OH)—C(CH₃)₂(OH)CH₂CH₂CH₂CH(CH₃)₂. Das diesem Pinakon analog konstituierte Methylisobutylpinakon (vgl. Amer. Chem. Journ. 35. 513; C. 1906. II. 308) wird bei Einw. von gasförmiger HJ in 2-Jod-4-methylpentan übergeführt. Auch auf das vorliegende Methylisohexylpinakon wirkt gasförmige HJ leicht ein, doch wird nur eine OH-Gruppe angegriffen, so daß ein Monojodderivat, das *7-Jod-2,6,7,11-tetramethyl-6-dodecanol*, (CH₃)₂CHCH₂CH₂CH₂C(CH₃)₂(OH)CJ(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH(CH₃)₂, entsteht.

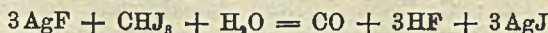
Zur Reduktion des 6-Methyl-2-jodheptans, wie überhaupt zur Reduktion primärer und sekundärer Carbinoljodide kann mit gutem Erfolge das von SPENCEE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2302; C. 1908. II. 753) angegebene Verf. benutzt werden. Dagegen ist die bei der Einw. von trockenem Mg und W. auf tertiäre Carbinoljodide eintretende Rk. komplexer Natur, so daß eine Reduktion zum KW-stoff auf diese Weise nicht durchgeführt werden kann.

Experimentelles. *Methylisohexylketon*, C₈H₁₆O, Kp.₇₆₄ 165°, hat einen starken, angenehm an Kümmel erinnernden Geruch, ist mischbar mit den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. Die Reduktion zum *Methylisohexylcarbinol*, C₈H₁₈O, wurde nicht in der von WELT (l. c.) angegebenen Weise ausgeführt, sondern durch Na u. wss. Ä. bewirkt. Dabei wurden aus 60 g Keton ca. 47 g des Carbinols u. ca. 8 g Pinakon erhalten. Das Methylisohexylcarbinol, Kp.₇₆₅ 176° (WELT, l. c. gibt Kp. 167 bis 169° an), hat einen starken, in konz. Form unangenehmen, verd. angenehmen

Geruch und ist mischbar mit den gebräuchlichen, organ. Lösungsmitteln, aber im wesentlichen unl. in W. In konz. H_2SO_4 löst es sich unter B. einer gelben, trüben Lsg. — *Methylisohexylpinakon*, $C_{16}H_{34}O_2$, im Eisschrank nicht erstarrende Fl., Kp_{765} 293—295°, hat einen schwachen, angenehmen Geruch, l. in A., Ä., Bzl. — *7-Jod-2,6,7,11-tetramethyl-6-dodecanol*, $C_{16}H_{32}OJ$, erhält man, wenn man das Pinakon mit gasförmiger HJ sättigt, über Nacht stehen läßt, dann mehr HJ einleitet u. die Temp. auf 60° steigert. Nach 2-stdg. Stehen gießt man in A. und extrahiert das sich ausscheidende Öl mehrmals mit A. Farbloses, sehr unbeständiges Öl, das nicht unzers. destillierbar ist, unl. in A., etwas l. in Ä., l. in Chlf. — *6-Methyl-2-jodheptan*. B. 40 g Methylisohexylcarbinol versetzt man mit 10 g rotem P und dann langsam unter Wasserkühlung mit 40 g J. Nach 1-stdg. Stehen erhitzt man 4 Stdn. lang auf dem Wasserbade u. dest. dann das Jodid über freier Flamme ab, wobei es keine Zersetzung erleidet. Zur Reduktion zum *Isooctan*, $C_8H_{18} = (CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, mischt man das Jodid mit 200 g fein verteiltem Zn (nicht Staub), das vorher mit einigen cem verd. $CuSO_4$ -Lsg. behandelt worden ist, verbindet den Kolben mit einem langen Kühler und führt durch das Kühlrohr kleine Mengen 38%ig. HCl schnell genug ein, um die Fl. in gelindes Sd. zu versetzen. Wenn die an der Oberfläche sich sammelnde Ölschicht nicht mehr zunimmt (nach ca. 2 Stdn) läßt man erkalten, fügt einige Mg-Späne hinzu u. beendet die Reduktion, indem man noch ca. 30 Min. lang erwärmt. Das abgeschiedene Octan trocknet man mit $CaCl_2$ und destilliert über Na. Ausbeute ca. 50% der Theorie. Kp_{765} 116°, D_{15}^{16} 0,7035, $N_D = 1,3944$ bei 25°.

2-Methyl-4-heptanol, $C_8H_{18}O$. B. In einem Gemisch von 136 g n. Propyljodid und 150 g wasserfreiem Ä. löst man 20 g Mg, fügt langsam 69 g mit dem gleichen Volumen Ä. verd. Isovaleraldehyd hinzu und zers. die entstandene Mg-Verb. in der üblichen Weise. Farblose, ziemlich stark amyalkoholartig riechende Fl., Kp_{760} 164°. Mischbar mit organ. Lösungsmitteln, nicht mischbar mit W. In konz. H_2SO_4 löst es sich unter B. einer etwas trüben Lsg. Bei der Einw. von n. Propylmagnesiumjodid auf Isovaleraldehyd werden fast keine Nebenprodd. gebildet, wenn der Isovaleraldehyd vollkommen trocken ist. Enthält aber der nur schwer vollkommen trocken zu erhaltende Aldehyd geringe Menge von W., so tritt anstatt der eigentlichen GRIGNARDSchen Rk. eine Reduktion ein, und es entsteht ein Gemisch aus viel unverändertem Aldehyd, Isoamyalkohol und dem *Glykol*, $C_{10}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CHCH_2CHOHCHOHCH_2CH(CH_3)_2$. Dieses Glykol, das *4,5-Dioxy-2,7-dimethyloctan*, bildet eine visköse Fl., Kp_{760} 238—242°, l. in den üblichen organ. Lösungsmitteln. *2-Methyl-4-heptanol* wird in entsprechender Weise, wie Methylisohexylcarbinol weiter behandelt, d. h. in *2-Methyl-4-jodheptan* übergeführt u. zum *Isooctan* reduziert. Die nach beiden Methoden erhaltenen *Isooctane* erwiesen sich in jeder Beziehung als identisch. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 107—16. Jan. 1909. [20/7. 1908.] Cambridge, Mass. HARVARD Univ. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Oechsner de Coninck, *Über zwei Reaktionen zwischen Jodoform und Silberfluorid, bezw. -chlorid*. Vf. bestätigt die Angabe von AUGER (S. 735), daß Jodoform mit Silberfluorid in Ggw. von W. im Sinne der Gleichung:



reagiert. Das CO enthält fast stets eine geringe Menge CO_2 . Dagegen bildet sich bei der Einw. von Jodoform auf Silberchlorid, wenn man 3 Mol. $AgCl$ mit etwas W. und 1 Mol. Jodoform mit etwas A. verreibt und das Gemisch beider gelinde erhitzt, *Chloroform* gemäß der Gleichung: $3AgCl + CHJ_3 = 3AgJ + CHCl_3$, aber kein Gas. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 62—63. 20/1.) DÜSTERBEHN.

Armand Buelens, *Über Äthylisoamylcarbinol und Methylisohexylcarbinol*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 102; C. 1906. II. 669.) Läßt man Mg-Isoamylbromid, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{MgBr}$, auf Propionaldehyd, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, einwirken, so entsteht *Isoamyläthylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, farblose, angenehm riechende Fl., E. -61° , Kp. $165-166^\circ$, D. 0,8034, $n_D = 1,42011$, l. in A., unl. in W. — Acetylderivat, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, farblose Fl., Kp. $184-185^\circ$, D.²⁰ 0,8554, $n_D = 1,41602$. — Mit Polyoxymethylen reagiert Mg-Isoamylbromid in äth. Lsg. bei Ggw. von ZnCl_2 unter B. von *Isohexylalkohol*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, Fl. vom Kp. $147-148^\circ$, die durch Sättigen mit HBr-Gas übergeführt wird in *Isohexylbromid*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, farblose, schwach riechende Fl., Kp.₇₆₀ $146-147^\circ$, D.²⁰ 1,1683, $n_D = 1,44897$. — Mg-Isohexylbromid kondensiert sich mit Acetaldehyd zu *Isohexylmethylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$, angenehm riechende Fl., Kp.₇₆₀ $171-172^\circ$, D.²⁰ 0,8128, $n_D = 1,42381$, unl. in W. — Acetylderivat, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, farblose Fl., Kp.₇₆₈ $187-188^\circ$, D.²⁰ 0,8494, $n_D = 1,4137$.

Durch CrO_3 wird Isohexylmethylcarbinol oxydiert zu *Isohexylmethylketon*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, farblose Fl., Kp.₇₇₀ 166° , D.²⁰ 0,8151. — Mg-Isohexylbromid und Methyl- α -chloräthyläther, $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$, reagieren miteinander unter B. von *Isooctylmethyläther*, $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)$, angenehm riechende Fl., Kp.₇₆₀ $149-150^\circ$, D.²⁰ 0,7945. — Unterwirft man ein Gemisch von n-Propyljodid und Isoamyljodid, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{J}$, der Einw. von Na, so entsteht *2-Methylheptan*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CH}_3$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp.₇₆₀ 118° , D.²⁰ 0,7134, $n_D^{20} = 1,39807$, unl. in W. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 921—29. 15/1. 1909. [7/11.* 1908.]) HENLE.

Maurice Van Aerde, *Über 3,3-Dimethylallylcarbinol*. Erhitzt man ein Gemisch von 2-Methyl-5-chlorpenten-2, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ (HENRY, C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1221; C. 1907. I. 708), mit K-Acetat und etwas Eg. im Rohr auf 150° und verseift das Reaktionsprodukt mit KOH, so resultiert *3,3-Dimethylallylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, farblose, terpeninartig riechende Fl., Kp.₇₇₁ $157-158^\circ$, D.₂₀²⁰ 0,8615, $n_D = 1,44416$. — Acetylderivat, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, farblose Fl., Kp. $165-175^\circ$, D.²⁰ 0,9183, $n_D = 1,4308$. — Unterwirft man *Dimethyl- ω -chlorpropylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ (HENRY, l. c.), der Einw. von Essigsäureanhydrid in äth. Lsg., so entstehen das vorgenannte Acetylderivat, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, u. 1,1-Dimethyltetramethylenoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}$. — 2-Methyl-5-chlorpenten-2 addiert in Chlf.-Lsg. 2 Atome Br u. gibt *2-Methyl-2,3-dibrom-5-chlorpentan*, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, zähe Fl., D.²⁰ 1,71; das Acetylderivat des 3,3-Dimethylallylcarbinols liefert analog *2-Methyl-2,3-dibrompentanol-5-acetat*, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, D.²⁰ 1,551. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 929—39. 15/1. 1909. [7/11.* 1908.]) HENLE.

G. G. Wilenko und Z. Motylewski, *Über die Wirkung von Natrium auf Cholesterin in der Lösung in Amylalkohol*. Bei der Reduktion des Cholesterins mit Na in h. Amylalkohol, welche die Vf. bald nach DIELS und ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 884; C. 1906. I. 1228), bald nach NEUBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1155; C. 1906. I. 1326) durchführten, entstehen außer dem α -Cholestanol, bezw. Dihydrocholesterin noch zwei cholesterinartige Verb., von denen die eine wegen ihrer Ähnlichkeit mit Koprosterin *l-Koprosterin*, die andere γ -Cholesterin genannt wird. — *l-Koprosterin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}$, ist von den 3 Reaktionsprodd. das am leichtesten in A. l., lange Nadeln (aus mäßig konz. A.), F. $86-87^\circ$. Gleich dem Koprosterin vollkommen in den Farbenrkk.; die Lsg. in Chlf. wird mit H_2SO_4 nur langsam strohgelb. $[\alpha]_D = -14,3^\circ$, während für Koprosterin $[\alpha]_D = +24^\circ$

gefunden wurde. Trotz der Differenz in der spezifischen Drehung halten die Vff. das l-Koprosterin für ein optisches Isomeres des Koprosterins.

γ -Cholesterin, $C_{27}H_{46}O$, wurde in etwas besserer Ausbeute als l-Koprosterin aus den am schwersten löslichen Fraktionen des Reduktionsprod. erhalten; rhombische, cholesterinähnliche, glänzende Blättchen (aus konz. A.), F. 135—137°. Gibt die Farbenkk. des Cholesterins, ist aber leichter l. in konz. A. und nicht linksdrehend. Von 2 Präparaten hatte das eine $[\alpha]_D = +15,4^\circ$, das andere war optisch-inaktiv. Addiert kein Br. — Acetat, feine Nadeln (aus A.), F. 100—102°. — Verläuft die Wrkg. des Na bei 100—115°, so entsteht γ -Cholesterin in bedeutend besserer Ausbeute, während die Siedetemp. des Amylalkohols für die B. von l-Koprosterin günstiger zu sein scheint. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908, 837—41. November [2/11.*] 1908. Lemberg. Med.-chem. Inst.)

HÖHN.

Marcel Delépine, *Einwirkung von Schwefelsäure auf Aldehyd und Paraldehyd. Darstellung von Crotonaldehyd.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 437.) Nachzutragen ist folgendes. Dimeres, $C_8H_{12}O_2$, nahezu farblose Fl. von eigenartigem, nicht unangenehm, kaum stechendem Geruch, D.⁴ 1,0191, D.²² 1,0003, Kp. 195°, Kp.₇₆₀ 92—98°. — Das als Nebenprod. entstehende Aldehydharz liefert bei der Oxydation mittels HNO_3 Oxalsäure und eine hellgelbe, amorphe, in NH_3 mit orangegelber Farbe l. Verb. $C_{12}H_{18}O_6N$, bei der Oxydation mittels Chromsäuregemisch CO_2 und Essigsäure. Oxalsäure und Essigsäure sind bekanntlich auch die Oxydationsprod. des Crotonaldehyds. (Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 136—44. Januar.)

DÜSTERBEHN.

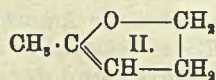
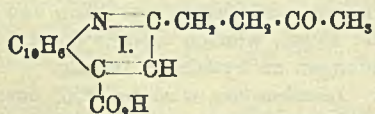
Paul Sabatier und A. Mailhe, *Neue Anwendungen der allgemeinen Methode der Hydrierung durch fein verteilte Metalle.* (Forts. von SABATIER und SENDERENS, Ann. Chim. et Phys. [8] 4. 319; C. 1905. I. 1004.) (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. de France s. C. 1905. II. 392. 540; 1907. II. 42. 135. 291. 892. 1061; 1908. I. 114. 469. 1458; II. 240.) Nachzutragen ist folgendes. Allylverbindungen. Allylaldehyd (Acrolein) wird in Ggw. von Ni und H oberhalb 160° leicht in Propionaldehyd verwandelt, ohne daß merkliche Mengen des korrespondierenden Alkohols gebildet werden. — Allyloxyd geht in Ggw. von Ni und H bei 130—140° glatt in Propyloxyd, Kp. 90,5°, über. — Allylchlorid, -bromid und -jodid reagieren unterhalb 140° nicht, spalten aber bei höherer Temp. Halogenwasserstoff ab, welcher das Metall unwirksam macht. — Ungesättigte Säuren. Crotonsäure verwandelt sich bei 190° in Ggw. von Ni und H in Buttersäure, Ölsäure und Elaidinsäure bei 280—300° in Ggw. von Ni oder Cu und H in Stearinsäure. Die B. von Stearinsäure aus Ölsäure mit Hilfe von fein verteiltem Cu bildet eine Ausnahme von der Regel, wonach Cu nur die am Ende der Kohlenstoffkette befindlichen Doppelbindungen zu hydrieren vermag.

Ketonsäuren und deren Ester. Ävalinsäure wird bei 250° durch Ni und H glatt in Valerolacton verwandelt. — Acetessigester wird zum Teil normal zu Buttersäureäthylester reduziert, zum Teil gespalten (B. von Aceton, Isopropylalkohol und Propionsäure), zum Teil zu Dehydracetsäure kondensiert. — Ungesättigte Ketone. Mesityloxyd, $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH_3$, wird bei 160—170° durch Ni und H in Methyl-2-pentanon, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp.₇₆₀ 117°, Phoron, $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$, in Diisobutylketon (Valeron), $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Kp. 165°, verwandelt. — Amide. Acetamid wird bei 230° durch H in Ggw. von Ni zu Äthylamin reduziert, welches sich zu einem geringen Teil in NH_3 und Diäthylamin spaltet. — Propanamid liefert in analoger Weise ein Gemisch von Propyl- und Dipropylamin. Fein verteiltes Cu bewirkt bei 260—280° die gleiche Rk. (Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 70—107. Januar.)

DÜSTERBEHN.

C. Harries und Max Boegemann, *Zur Kenntnis des Lävulinaldehyds*. Der *Lävulinaldehyd* (HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 81. 37; C. 98. I. 448; weitere Literaturangaben s. Original), der als Abbauprod. synthetischer und natürlicher Körper für Konstitutionsbest. wichtig ist, weicht in nicht unwesentlichen Punkten von den Succinaldehyd ab. Während er durch einige Rkk. als wahrer Ketonaldehyd charakterisiert ist, sprechen andere Erscheinungen für eine von der normalen abweichende Konstitution. — Der nach HARRIES u. LANGFELD (LIEBIGS Ann. 343. 349; C. 1906. I. 544) dargestellte Lävulinaldehyd ist ein dünnfl., in W. ll. Öl von önantholartigem Geruch, das FEHLINGSche Lsg. reduziert und abweichend von Succinaldehyd keine glasige Modifikation liefert. Kp_{10} 66–68°; D_{20}^{25} 1,0184; $n_D^{25} = 1,42567$; $n_D^{21,5} = 1,42359$; $n_D^{21,5} = 1,43658$. Dem Ketonaldehyd kommt nach Molekulargewichtsbest. in Bzl. und Eg. die einfache Molekulargröße und nach der Moldispersion die Formel $CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ zu. Die Best. der DE. nach der Kondensatormethode von NERNST ergab einen hohen Wert, der den des Succinaldehyds übertrifft, aber nicht so weit abweicht, das daraus auf eine abweichende Konstitution geschlossen werden könnte.

Rkk., welche für die n. Konstitution des Pentanons als Ketonaldehyd sprechen. Das *Dioxim* ist bereits früher beschrieben worden. Sein F., der zu 67–68° bestimmt worden war, liegt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigester bei 73–74°. — Das *Disemicarbazon*, $CH_2 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, krystallisiert aus Methylalkohol in Blättern oder Prismen vom F. 178–180°. — Aus dem Ketonaldehyd in W. und Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure wird ein gelbes Öl, wahrscheinlich das Bisphenylhydrazon, erhalten, das mit verd. HCl das *Phenylmethyldihydropyridazin* (hellgelbe Blättchen, F. 197°) liefert. — Aus dem Ketonaldehyd und p-Nitrophenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure entsteht das *Bis-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{18}O_4N_6$; braune Blättchen aus h. A.; F. ca. 106°; ll. in Methylalkohol, A., Eg., Chlf., wl. in Ä., Bzl., unl. in PAc.; verharzt leicht. — Bei der Einw. von salzsaurem Nitrophenylhydrazin auf den Ketonaldehyd in wss. Lsg. wird ein Gemisch des eben beschriebenen Bishydrazons mit geringen Mengen des Nitrophenylmethyldihydropyridazins (F. 202°) erhalten, das sich durch Waschen mit A. von ersterem befreien läßt. — Für den Nachweis und die quantitative Best. des Lävulinaldehyds eignet sich seine Überführung in Phenylmethyldihydropyridazin (HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1200; C. 1905. I. 1244). — Erwärmt man eine absol. alkoh. Lsg. von Brenztraubensäure u. Lävulinaldehyd mit einer ebensolchen Lsg. vom β -Naphthylamin auf dem Wasserbade, so erhält man die *2- γ -Oxobutyl-naphthocinchonincarbonensäure* von der vermutlichen Zus. I.; gelbe Nadeln, F. 290–291°; swl. in den üblichen Solvenzien.

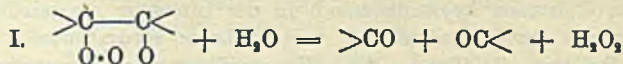


Anormales Verhalten des Lävulinaldehyds bei verschiedenen Rkk. Als anormal wird das Verhalten des Lävulinaldehyds betrachtet, wenn er nicht wie der Succinaldehyd reagiert, der dieselbe Konfiguration der Carbonyle in 1,4-Stellung besitzt. — Abweichend von Succinaldehyd liefert der Lävulinaldehyd keine Polymerisationsprodd. — Bei der Einw. von Benzulsulfoxamsäure (Rk. von ANGELI, Gaz. chim. ital. 34. I. 50; C. 1904. I. 1204) gibt der Succinaldehyd ein positives, der Lävulinaldehyd ein negatives Resultat (vgl. ANGELI S. 147). — Eine Acetalisierung des reinen Lävulinaldehyds (vgl. dazu HARRIES l. c.) mittels orthoameisensauren Äthyls oder salzsauren Formimidoäthers findet nur in geringem Maße statt, während der Succinaldehyd sich nach diesen Methoden glatt acetalisieren läßt. —

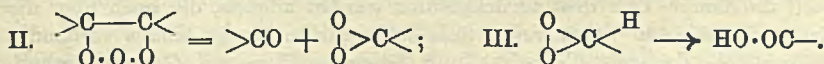
Die Rückverwandlung des Lävulinaldehyds in Methylfuran läßt sich nicht bewerkstelligen. — Bei der direkten Bromierung gibt der Succinaldehyd den krystallinischen Dibromsuccinaldehyd, der Lävulinaldehyd ein dunkelbraunes Öl, das unter HBr-Entw. verharzt. — Reduziert man den Lävulinaldehyd in äth. Lsg. mit Aluminiumamalgam, so erhält man ein Öl, aus dem zwei Fraktionen (Kp. 40—100° und $K_{p,13}$ 80—130°) gewonnen werden. Erstere liefert bei nochmaliger Dest. ein unterhalb 80° sd., dünnfl. Liquidum, das sich der geringen Menge wegen nicht in reinem Zustande gewinnen läßt u. in seinen Eigenschaften an das von LIPP beschriebene *Anhydrid des Acetopropylalkohols* (II.) erinnert. Die höher sd. Fraktion scheint Acetopropylalkohol u. γ -Pentylenglykol neben unverändertem Ausgangsmaterial zu enthalten. — Succinaldehyd gibt bei der entsprechenden Reduktion quantitativ das zugehörige Glykol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 439—46. 6/1. [19/1.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

C. Harries, *Über die Einwirkung des Ozons auf Ölsäure*. (Mit Walther Franck.) Die Annahme von MOLINARI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2782; C. 1908. II. 1244), daß mit niedrigprozentigem Ozon ein anderes Ölsäureozonid entsteht als mit hochprozentigem, wird von dem Vf. nicht bestätigt. Leitet man in eine Lsg. von Ölsäure in Eg. einen Sauerstoffstrom mit einem Gehalt von 0,4% Ozon oder von mehr als 12% Ozon, bis durch eine Probe der Lsg. Eg.-HBr oder alkoh. Jodquecksilberchlorid gerade nicht mehr entfärbt wird, oder behandelt man nach HARRIES und THIEME (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2844; C. 1906. II. 1394) das Ölsäureperozonid mit NaHCO_3 u. W., so erhält man stets das gleiche *Ölsäureozonid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6$, von den früher beschriebenen Eigenschaften; D_{17}^{20} 1,0402; $D_{20}^{20,5}$ 1,0281; $n_D^{20,5} = 1,4622$; $n_a^{17} = 1,46075$; $n_r^{17} = 1,47341$. Nach der Moldispersion scheint in dem n. Ozonid das Ozon als 3 ätherartig verkettete Sauerstoffatome, —O—O—O—, angelagert zu sein. — Entgegen der Ansicht MOLINARIS entsteht bei der Zers. des Ozonids mit W. Wasserstoffsuperoxyd, für dessen Nachweis die von dem Vf. früher benutzten Rkk. mit Ä., $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 und mit Titansäure und H_2SO_4 ebenso geeignet sind als die neuerdings von MOLINARI vorgeschlagene Benzidinprobe.

Der Vf. hat die Spaltung des Ozonids mit W. nochmals wiederholt, um den mono- (HARRIES) oder polymolekularen (MOLINARI) Verlauf der Rk. und die chemische Natur der primären Spaltungsprodd. festzustellen. — Beim Erwärmen des Ozonids (mittels 0,4% ig. Ozon dargestellt) mit W. auf dem Wasserbade und Ausschütteln mit Ä. wurde ein Öl erhalten, das beim Verestern, bezw. Acetalisieren mit 4% ig. alkoh. HCl ein Öl vom $K_{p,13}$ 80—165° gab. Azelainsäurediäthylester hat den ungefähren $K_{p,13}$ 160—165°. Bei Ggw. von SS. mit C_{13} hätte der Kp. oberhalb 200° liegen müssen. Die Spaltung lieferte nur Zersetzungsprodd. mit 9C, verlief also monomolekular. SS. C_{13} entstehen nur nach dem Verf. von MOLINARI beim Kochen mit wss. oder alkoh. KOH u. Behandeln mit Wasserdampf. — Während anfangs die Zers. der Ozonide allgemein nach dem Schema I. formuliert wurde:



hat der Vf. bereits vor einiger Zeit noch eine andere Interpretation, die Peroxydspaltung, für den Zerfall erörtert, da bei den Zersss. von Ozoniden häufig Peroxyde aufgefunden worden sind. Ihre B. kann auf einen einfachen Zerfall des Ozonids zurückgeführt werden, wobei das W., ohne an der Rk. teilzunehmen, katalytisch wirkt. Das Schema der Rk. wäre II.:



Befindet sich das Peroxyd an einem primären Kohlenstoffatom, so tritt leicht Umlagerung in die isomere S. ein (vgl. III.). So würde das Ölsäureozonid einerseits Nonylaldehyd u. Azelainsäurealdehydperoxyd u. andererseits Nonylaldehydperoxyd und Azelainsäurehalb-aldehyd liefern. Aus den Peroxyden bilden sich durch Isomerisation die entsprechenden SS., Pelargonsäure u. Azelainsäure. Das Auftreten von H_2O_2 wäre auf eine sekundäre Rk. zurückzuführen, indem die Peroxyde der Aldehyde zum Teil mit W. rückwärts in Aldehyd und H_2O_2 zerfallen, zum Teil sich in die SS. isomerisieren. Da diese Peroxyde aber hauptsächlich bei dem mit Eg. bereiteten Ozonid entstehen, bei dem mit CCl_4 dargestellten aber bisweilen zurücktreten, so läßt sich eine endgültige Erklärung des Spaltungsprozesses nicht geben. — Für den Zerfall des Ölsäureozonids mittels W. ist die Erklärung durch den Nachweis des von TÜRK und HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3733; C. 1907. II. 24) kurz erwähnten Nonylaldehydperoxyds und des Azelainsäurehalb-aldehydperoxyds im Sinne der Peroxydspaltung gegeben. Beide Peroxyde zers. sich beim Kochen mit W. unter teilweiser B. von Aldehyd und H_2O_2 ; demnach muß auch beim Kochen des Ölsäureozonids selbst mit W. stets H_2O_2 auftreten.

Zur Isolierung der bei der Zers. des Ölsäureozonids primär entstehenden Körper wurde die erhaltene Reaktionsmasse mit Ä. aufgenommen und die äth. Lsg. zur Trennung der aldehydischen und schwach sauren von den stark sauren Bestandteilen mit festem $NaHCO_3$ u. W. durchgeschüttelt. Azelainsäure und das Peroxyd des Azelainsäurehalb-aldehyds wurden als Na-Salze in dem W. gelöst, während in dem Ä. Nonylaldehyd, das Peroxyd des Nonylaldehyds, Pelargonsäure und der Halb-aldehyd der Azelainsäure zurückblieben. Erstere trennt man nach dem Fällen mit HCl durch Waschen mit Aceton, letztere durch Fraktionierung im Vakuum. — Das Peroxyd des Nonylaldehyds, $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHO$, scheidet sich aus der Fraktion vom Kp.₁₂ 80—105° krystallinisch aus; Blättchen aus PAe., F. 73°; scheidet aus KJ beim Erwärmen Jod ab; wl. in k. W., ll. in organischen Lösungsmitteln und Alkalien. Sein Kp. liegt etwas höher als der des Nonylaldehyds und niedriger als der der Pelargonsäure; zers. sich beim Kochen mit W. unter B. von Pelargonsäure und H_2O_2 . — Peroxyd des Halb-aldehyds der Azelainsäure, $CHO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH \cdot O_2$. Nadeln aus h. Aceton, F. ca. 98°; l. in h. W., geht beim Kochen mit W. unter B. von H_2O_2 in den freien Halb-aldehyd, bzw. Azelainsäure über. Das Peroxyd ist bisher nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden. — Der Vf. unterzieht die letzten Mitteilungen MOLINARIS einer kritischen Besprechung, auf die hier verwiesen werden muß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 446—53. 6/2. [20/1.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

W. Lash Miller, *Indirekte Analyse mit Hilfe des Dilatometers*: Das „niedere Hydrat“ des Natriumacetats. Bei dem von JEANNEL (C. r. d. l'Acad. des sciences **62**. 834) beobachteten partiellen Schmelzpunkt des Natriumacetattrihydrats bei 58° verschwinden die Krystalle dieses Salzes unter B. einer Lsg. und eines neuen Salzes, das, in Blättchen krystallisierend, in der Literatur als „niederes Hydrat“ des Natriumacetats unter Aufstellung verschiedener Hydratformeln beschrieben worden ist. Da nun die Temp. dieser Umwandlung durch Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat nicht verändert wird, so muß nach der Lehre vom Gleichgewicht in heterogenen Systemen dieses bereits im System vorhanden sein, womit bewiesen ist, daß das Trihydrat bei 58° in wasserfreies Salz übergeht. Nimmt man an, daß noch ein Salz mit xH_2O existierte, so würde die dilatometrisch bestimmte Volumenänderung eines Gemisches von Trihydrat und wasserfreiem Salz bei 58° nur auf die Menge Trihydrat zurückgeführt werden können, die noch über die zur B. des x -Hydrats aus wasserfreiem Salz erforderliche Menge hinaus vorhanden ist. Ein Vergleich der mit Trihydrat und einem analysierten Gemisch erhaltenen

Resultate ergibt dann $x = 0$. (Journ. of Physical Chem. 12. 649—54. Dezember [Juni] 1908. Toronto. Univ.) FRANZ.

W. F. Green, *Der „Schmelzpunkt“ des Natriumacetathydrats: Löslichkeitskurven.* Die aus übersättigten Lsgg. des Natriumacetattrihydrats sich abscheidenden Kristalle haben Zus., Kristallform und F. 322—324° (unkorr.) des wasserfreien Salzes (vgl. vorstehendes Ref.). Aus den Löslichkeitsbestimmungen des wasserfreien Salzes von 0° bis zum Kp. der gesättigten Lsg., 123°, u. des Trihydrats vom kryohydratischen Punkt bis zum Umwandlungspunkt wurden die Kurven konstruiert, die die Zus. der an wasserfreiem Salz, Trihydrat, Eis und Dampf bei Atmosphärendruck gesättigten Lsgg. wiedergeben. Diesen sind folgende Werte entnommen (in g wasserfreies Salz per 100 g W.):

Temperatur	—18°	—10°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	58°
Eis	30,4	19,0	0	—	—	—	—	—	—
Trihydrat	30,4	33,0	36,3	40,8	46,5	54,5	65,5	83	138
Wasserfr. Salz	—	—	119	121	123,5	126	129,5	134	138
Temperatur	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	123°	
Wasserfr. Salz	139,5	146	153	161	170	180	191	193	
Dampf	—	—	—	—	0	69	156	193.	

Ein vollständiges Schm. des Trihydrats tritt erst bei 79° ein, wo die gesättigte Lsg. die Zus. des Trihydrats hat. (Journ. of Physical Chem. 12. 655—60. Dez. [Juni] 1908. Toronto. Univ.) FRANZ.

H. Ley, *Beiträge zur Theorie der inneren Komplexsalze.* Abnorme Dissoziationsverhältnisse einiger Metallsalze der Aminosäuren. Die Cu-Ionenkonzentration in den Lsgg. des Glycin- und α -Alaninkupfers besitzt noch einen meßbaren Wert; Lsgg. von Glycinkupfer werden durch NaOH gefällt, durch NH_3 zers. unter B. eines Kupferammoniakkkations. Auch die hydrolytische Dissoziation dieser Salze ist äußerst gering; man kann die wss. Lsgg. bis zum Kochen erhitzen, ohne daß Ausscheidung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ erfolgt. Im Gegensatz hierzu zeigen die Cuprisalze der zweifach substituierten α -Aminosäuren, $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ (z. B. Piperidoessigsäure), neben geringer elektrolytischer Dissoziation beträchtliche hydrolytische; das Ni-Salz der Piperidoessigsäure scheint infolge äußerst starker Hydrolyse überhaupt nicht darstellbar zu sein. Ebenfalls ein typisches inneres Komplexsalz ist das Cuprisalz der β -Aminopropionsäure (es verhält sich nicht n., wie CALLEGARI, Gaz. chim. ital. 36. II. 63, angibt); es ist beträchtlich hydrolysiert. Von der γ -Aminobuttersäure läßt sich kein festes Cuprisalz erhalten.

Durch die äußerst geringe Dissoziation gewisser Salze der Aminosäuren (Cu, Co, Ni, Zn) erklärt sich ein eigenartiges Gleichgewicht, das sich in den Lsgg. eines dissoziierten Salzes des betreffenden Metalls bei Ggw. einer Aminosäure, $\text{NH}_2\cdot\text{R}\cdot\text{COOH}$, einstellt: $\text{MeX}_2 + 2\text{NH}_2\cdot\text{R}\cdot\text{COOH} \rightleftharpoons \text{Me}(\text{CO}_2\cdot\text{R}\cdot\text{NH}_2)_2 + 2\text{HX}$. Glykokoll vermag die ca. 100 000-mal stärkere Essigsäure aus ihren Salzen weitgehend zu verdrängen. Außer der in der Gleichung dargestellten Rk. tritt noch in gewissem Grade Salzbildung zwischen der Aminosäure u. der aus dem Metallsalz verdrängten S. ein. Da bei der Essigsäure der Umfang der Salzbildung gering ist, so wurde die Unters. mit Metallacetaten angestellt. Bei Vernachlässigung dieser Nebenrk. läßt sich auf Grund einer Leitfähigkeitsmessung des obigen Systems ein ungefährer Schluß auf den Umfang der Umsetzung ziehen. Untersucht wurden die Acetate von Ba, Mn, Zn, Cd, Co, Ni Cu. — Bezüglich der α -Aminosäuren ist der Umfang der Salzbildung beim Ba-Acetat sehr klein, da die Ba-Salze der Aminosäuren,

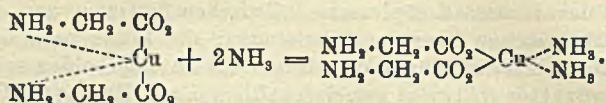
wie deren Alkalisalze stark elektrolytisch u. hydrolytisch dissoziiert sind; das Mn-Salz scheint ähnliche Eigenschaften zu besitzen. Wenig elektrolytisch, dagegen weitgehend hydrolytisch gespalten ist das auch im festen Zustande isolierte Glykokollzink; die Leitfähigkeit der mit überschüssigem *Glycin* versetzten Lsg. von Glycinezink, die völlig klar, d. h. nicht mehr hydrolysiert ist, ist sehr gering; wahrscheinlich liegt im Glykokollzink schon ein typisches inneres Komplexsalz vor. Ziemlich gering scheint auch der Umsatz zwischen Cadmiumacetat und *Glycin* zu sein. Glycinnickel ist wenig dissoziiert und blau (inneres Komplexsalz); der Umsatz mit Kobaltacetat ist weit geringer als mit Ni-Acetat; am weitgehendsten ist die Zers. durch Cu-Acetat.

Was die Zers. der Metallacetate durch verschiedene Aminosäuren betrifft, so ist diese am größten bei den nicht substituierten α -Aminosäuren; weit geringer ist die Wrkg. durch β -Aminopropionsäure, die etwa derjenigen durch *Piperidoessigsäure* gleichkommt. An der Mischung von Cu-Acetat und γ -Aminobuttersäure beobachtete man eine Erhöhung der Leitfähigkeit. Obgleich demnach überhaupt kein Umsatz anzunehmen ist, scheint es doch, als ob in wss.-alkoh. Lsg., in welcher die Hydrolyse wesentlich kleiner ist, in geringem Umfang B. des Cuprisalzes eintritt; erwärmt man eine Lsg. von Cu-Acetat in verd. A. mit viel Aminosäure, so erfolgt beträchtliche Farbvertiefung (wahrscheinlich teilweise Salzbildung).

Beziehungen zur elektrochemischen Natur der Aminosäuren. In einer Tabelle sind die Basis- und Säurekonstanten der amphoteren Elektrolyte Glykokoll, α -Aminopropionsäure, β -Aminopropionsäure, γ -Aminobuttersäure und Piperidoessigsäure zusammengestellt; die Acidität nimmt ab mit zunehmender Entfernung der Aminogruppe vom Carboxyl. Faßt man die Ammoniumsalze als Ammoniakkomplexe der H-Verbb. auf, so wären die α - u. β -Aminosäuren Gebilde mit 5-, bezw. 6-Ringen; für die γ -Aminobuttersäure ist cyclische Struktur unwahrscheinlich (7-Ring); man sollte erwarten, daß diese S. vorwiegend als Verb. mit offener Kette vorhanden wäre. Bei dieser Auffassung müßte jedoch eine Verstärkung der sauren Eigenschaften gegenüber der β -Aminopropionsäure hervortreten, was nicht der Fall ist. Es sind also die üblichen Anschauungen über positivierende u. negativierende Radikale auf amphotere Elektrolyte nicht ohne weiteres anwendbar; die basischen Funktionen nehmen von der α - bis zur γ -S., also mit wachsender Entfernung der COOH- von der NH_2 -Gruppe ab. Piperidoessigsäure, als S. von der Stärke der β -Aminopropionsäure, ist als Base sehr schwach, trotzdem Piperidin eine starke Base ist. Die Eigenschaften der Schwermetallsalze sind mit dem elektrochemischen Charakter der SS. in Übereinstimmung.

Lichtabsorption der inneren Komplexsalze. Die B. des inneren Komplexsalzes bedingt meist Veränderung der Lichtabsorption. Folgende Aminosäuren: $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; $\text{CH}_3 \cdot \text{HN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$; $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ bilden sämtlich Cuprisalze, die im festen Zustand blau, u. deren Lsgg. tief violettblau sind. Analog verhalten sich bestimmte Salze von Pyridin- und Chinolincarbonsäuren; α -Picolinsäure bildet ein tiefblaues Cuprisalz und ein blaues Ni-Salz (innere Komplexsalze). Auch die Cuprisalze gewisser Piperidin- sowie Pyrrolidincarbonsäuren sind ihrer Farbe nach innere Komplexsalze. — In den Aminosäuren scheint die Substitution von H-Atomen der Methylengruppen durch Phenyle keine wesentliche Veränderung der Farbe zu bewirken. Dagegen ändert sich die Lichtabsorption, wenn aromatische Reste in die NH_2 -Gruppe eintreten; die Cuprisalze der *Anilinoessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, sowie der Homologen sind im festen wie gelösten Zustande intensiv grün; ihnen entsprechen als gewöhnliche Komplexsalze die ebenfalls intensiv grünen Verbb. des Cu-Acetats mit Anilin und den Homologen der Base. — Die Addition von NH_3

an Glycinkupfer beruht offenbar auf dem Übergang des inneren Komplexsalzes in das gewöhnliche:



Dabei tritt keine wesentliche Farbänderung auf. Unter Farbumschlag von Grün nach Blau wird in analoger Weise das Cuprisalz der Anilinoessigsäure durch NH_3 zerlegt.

Auch bei der Zers. der Metallacetate durch die Aminosäuren zeigen sich die charakteristischen Farben der inneren Komplexsalze. Ni-Acetat wird durch Glycin, β - oder α -Aminopropionsäure deutlich blau; Co-Acetat dagegen erfährt durch Glykokoll keine wesentliche Veränderung seiner rötlichen Farbe; auch das feste Kobaltosalz der Anilinoessigsäure ist rot. — Stark dissoziiert sind die Schwermetallsalze der Acylglycine; sie scheinen nicht mehr den Charakter innerer Komplexsalze zu besitzen. Das Cuprisalz der *Acetursäure* besitzt in Lsg. die Farbe normaler, dissoziierter Cuprisalze; gleiches gilt vom Ni-Salz, das im festen und gelösten Zustande grün ist. — Bezüglich des Absorptionsspektrums unterscheidet sich Alaninkupfer von der Glycinverb. dadurch, daß bei ersterem die Absorptionsgrenze wenig nach Blau verschoben ist; NH_3 -Zusatz hat im Sichtbaren nur geringen Effekt. Wahrscheinlich besitzen Glycin-, bezw. Alaninkupfer u. die durch NH_3 erzeugten Komplexsalze, $\text{Cu}(2\text{NH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2$, bezw. $\text{Cu}(2\text{NH}_3)[\text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2]_2$, ungefähr gleiche Farbe. — Kupferacetammoniak zeigt eine etwas größere Verschiebung der Absorption, weil Cu-Acetat ein anderes Ammoniakat bildet.

Im Ultraviolett absorbiert *Kupferacetat* in $\frac{1}{100}$ -äq. Lsg. bei größeren Schichtdicken etwa von der Wellenlänge 308 an; bei Ggw. von ca. 5,3 Molen NH_3 beginnt die Absorption schon bei weit längeren Wellen; bei 17 mm Schichtdicke zeigt sich ein sehr flaches Band. Weiterer Zusatz von NH_3 läßt das Band schon bei größerer Schichtdicke entstehen; gleichzeitig tritt eine Verschiebung der kontinuierlichen Absorption nach Ultraviolett ein. Noch mehr NH_3 läßt die selektive Absorption verschwinden, und die Lsg. ist durchlässiger als die des Cu-Acetats. Bei niedrigem NH_3 -Gehalt dürfte die Lsg. das komplexe Salz $\text{Cu}(2\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ enthalten, das dann weitere 2 Mol. NH_3 addiert; ähnliche Resultate ergaben die Verteilungsvers. Der ammoniakreiche Komplex $\text{Cu}(4\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ist, besonders in dickeren Schichten, durchlässiger als der ammoniakärmere. — Die Cuprisalze der ebenfalls sehr durchlässigen Aminosäuren Glycin und α -Aminopropionsäure zeigen etwa gleiche Absorption und sind weniger durchlässig als Cu-Acetat (Tabellen u. graphische Darst. im Original.) — Auch die durch NH_3 erfolgende Aufspaltung des inneren Metallkomplexsalzes läßt sich spektroskopisch scharf nachweisen. Die Unters. einer $\frac{1}{100}$ -äq. Lsg. von Glycinkupfer in Ggw. von 0,82-n. NH_3 zeigt, daß, der größeren Durchlässigkeit der Ammoniakate $\text{CuX}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ entsprechend, eine Verschiebung der Absorptionsgrenze nach kürzeren Wellen hin stattgefunden hat. Somit erweist sich die Spektroskopie im Ultraviolett als sehr empfindlich zum Nachweis von feinen Veränderungen innerhalb der Lsg.

Legt man für die inneren Komplexsalze das allgemeine Schema: $\text{Me} \left\langle \begin{array}{c} \text{A} \\ \text{X} \end{array} \right\rangle (\text{B})_n$ zugrunde, so wird, abgesehen von der Fähigkeit zur B. spannungsfreier Ringsysteme, die Beständigkeit des inneren Komplexsalzes noch abhängen von der Atomaffinität, die zwischen dem Schwermetall und dem an dieses gebundenen Atom, bezw. Atomkomplex A tätig ist, u. die u. a. von dem elektrochemischen Bestandteile des Salzes mitbestimmt wird. Die gleichfalls ausschlaggebende Stärke der Anziehung $\text{Me} \dots \text{X}$

entspricht bei gewöhnlichen Komplexsalzen etwa dem reziproken Werte der Zerfallskonstanten. Sehr wahrscheinlich ist auch die Affinität $Me-A$ mitbestimmend für das Verhalten der inneren Komplexsalze. Zwischen letzteren und den normalen Salzen sind sicher stetige Übergänge vorhanden; die Frage nach dem Vorliegen eines inneren Komplexsalzes dürfte oft nicht leicht zu entscheiden sein.

Experimentelles (teilweise gemeinschaftlich mit F. Thomas u. G. Kornagel.) Cuprisalze der aliphatischen Aminosäuren, entweder aus den sd., wss. Lsgg. der SS. und $Cu(HO)_2$, oder durch doppelte Umsetzung der Ba-Salze mit $CuSO_4$. — p-Aminobuttersäure; F. 193° (aus verd. A.). — α -Aminopropionsäure, F. 284°. — Piperidoessigsäure, aus dem Äthylester durch 10-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° mit Barytkristallen. — *Kupferacetataminlin*, $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot 2H_2O$, aus den Komponenten; muß sofort abfiltriert werden, da sonst unter Dunkel-färbung völlige Zers. eintritt; grüne Blättchen; l. in W. u. A. (grün). — *Kupferacetat-p-toluidin*, $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2C_7H_7 \cdot NH_2 \cdot 2H_2O$, grasgrüne Blättchen u. Nadelchen; wl. in W. — Inneres Komplexsalz *Kupfer-p-tolyglycin*, $(C_7H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2)_2 Cu$, grüne Nadeln; wl. in W.; löst sich in konz. NH_3 mit blauer Farbe und scheidet sich beim Eindunsten wieder in grünen Nadeln ab; durch NaOH wird es zers. — *Kupferacetat-o-toluidin*, $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2C_7H_7 \cdot NH_2 \cdot 4H_2O$, dunkelgrüne Nadeln. — β -Alaninkupfer und *piperidoessigsäures Cu* lösen sich in A. tiefblau; werden durch NaOH zers.; die wss. Lsgg. zeigen beträchtliche Hydrolyse. — *Acetursäures Cu*, $(C_4H_9O_2N)_2 Cu \cdot 4H_2O$ (CURTIUS: $4\frac{1}{2}H_2O$). — Die äquivalenten Leitfähigkeiten der Salze sind in Tabellen zusammengestellt; untersucht wurden: $Ba(C_2H_3O_2)_2$; $Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ (schwach rötliche Krystalle); $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$; $Cd(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$; $Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$; $Co(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$; $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$; ferner die Gemische von Cu-Acetat mit Glykokoll, α -Aminopropionsäure, β -Aminopropionsäure, Piperidoessigsäure und γ -Aminobuttersäure; sodann von Ni-Acetat mit Glykokoll, α - und β -Aminopropionsäure und Piperidoessigsäure; schließlich von Glykokoll mit den Acetaten von Ba, Mn, Zn, Cd u. Co. — Gleichfalls tabellarisch geordnet sind die Best. der Dissoziationskonstanten der amphoteren Aminosäuren α - u. β -Alanin, γ -Aminobuttersäure und Piperidoessigsäure. — Zum Schluß spricht Vf. über die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen, $CO_2H-R \cdot NH_3$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 354—76. 6/2. [9/1.] Leipzig. Chem. Int. d. Univ.) JOST.

Carl G. Schwalbe, *Die Chemie der Hydratcellulosen*. Zusammenfassender Vortrag. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 197—201. 29/1. 1909. [24/11.* 1908.] Darmstadt.)

HÖHN.

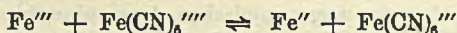
Alfred Holt jun., *Die Zersetzung des Kohlendioxyds durch die stille, elektrische Entladung*. Die Zers. des trockenen Kohlendioxyds in Kohlenoxyd und Sauerstoff unter dem Einfluß der stillen, elektrischen Entladung hängt ihrer Größe nach von dem Grade des Trocknens, der Intensität der Entladung und der Gestalt des Gefäßes ab, wächst aber stets mit abnehmendem Druck. So beträgt die Zers. bei 30 mm 48%, bei 700 mm 3%. Andererseits wird aber feuchtes CO_2 bei wachsendem Druck in steigendem Maße zers., beispielsweise bei 50 mm zu 3%, bei 700 mm zu 14%. Im feuchten Gas scheint daher die Entladung bei niedrigem Druck wie ultraviolette Licht (CHAPMAN, CHADWICK, RAMSBOTTOM, Journ. Chem. Soc. London 91. 942; C. 1907. II. 505), bei höherem Druck wie die Funkenentladung (COLLIE, Journ. Chem. Soc. London 79. 1063; C. 1901. II. 573) zu wirken. (Proceedings Chem. Soc. 24. 271. 11/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 95. 30—34. Jan. 1909. Manchester. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Frederick Daniel Chattaway, *Die Einwirkung des Chlors auf Harnstoff, wobei ein Dichlorharnstoff entsteht*. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 81. 381—88. 22/12. [10/6.] 1908; Amer. Chem. Journ. 41. 83—92. — C. 1908. II. 1504.) FRANZ.

R. von Walther, *Eine neue Darstellungsweise von Cyanursäure aus Harnstoff*. Wie Vf. gefunden hat, bekommt man *Cyanursäure* in bequemer Weise in einer Ausbeute von 62% der Theorie, wenn man 10 g Harnstoff mit 20 g vollkommen wasserfreiem Chlorzink im Ölbad auf ca. 220° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit verd. Salzsäure versetzt u. das Krystallmehl aus h. W. umkrystallisiert. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 126—28. 22/1. 1909. [Nov. 1908] Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Erich Müller und **Theophil Stanisch**, *Berlinerblau und Turnbullsblau. I*. Die naheliegende Ansicht, daß Berlinerblau ein Ferriferrocyanid, Turnbullsblau aber ein Ferroferricyanid sei, ist mit der Beobachtung widerlegt worden, daß Ferriion und Ferrocyanion, noch ehe sie sich vereinigen, sich in Ferroion u. Ferricyanion umwandeln, und letztere eine Verb. eingehen können u. umgekehrt. Die Rk.:



kann also nach beiden Richtungen verlaufen. Die Vff. stimmen mit HOFMANN und seinen Mitarbeitern (LIEBIGs Ann. 337. 1; 352. 54; C. 1905. I. 158; 1907. I. 1571) darin überein, daß in jedem Falle entweder nur Ferricyanide oder nur Ferrocyanide entstehen können, und daß es sich bei den blauen Verb. stets um Ferrocyanide handelt. Dagegen widersprechen sie der Behauptung, daß *l. Berlinerblau* und *l. Turnbullsblau* einerseits u. *unl. Berlinerblau* u. *unl. Turnbullsblau* andererseits identisch seien.

Zur Abkürzung bezeichnen die Vff. das „intradikale“ *Eisenion* (das mit 6 CN verbunden ist) mit $\text{Fe}c$, das „extradikale“ einfache Eisenion mit Fe , wenn die Zwei- oder Dreiwertigkeit im Zweifel bleiben soll. Andernfalls wird für das zweiwertige ein o, für das dreiwertige ein i hinter Fe gesetzt. Die Vff. schreiben also für $\text{K}_4\text{Fe}''(\text{CN})_6$: $\text{K}_4\text{Fe}oc$, für $\text{Fe}_4'''[\text{Fe}''(\text{CN})_6]_3$: $\text{Fe}_4\text{Fe}oc_3$ etc.

Fe'' steht zu $\text{Fe}ic'''$ und $\text{Fe}oc'''$ zu Fe''' im Verhältnis von Reduktions- zu Oxydationsmittel. Die Rk.: $\text{Fe}'' + \text{Fe}ic''' \rightleftharpoons \text{Fe}''' + \text{Fe}oc'''$ ist also umkehrbar. Das stabile Gleichgewicht liegt aber, wie sich auf Grund elektrochemischer Daten berechnen läßt, praktisch vollständig auf der rechten Seite. Mit Hilfe physikochemischer Überlegungen läßt sich hieraus folgern, daß es beim Mischen äquimolekularer Mengen gleichgültig ist, ob man Fe'' mit $\text{Fe}ic'''$ oder Fe''' mit $\text{Fe}oc'''$ mischt; es muß ein und derselbe Körper entstehen; ob derselbe $\text{KFe}i\text{Fe}oc$ oder $\text{KFe}o\text{Fe}ic$ ist, konnte nicht bestimmt werden. Aus der Fällung von Fe''' mit überschüssigem $\text{Fe}oc'''$ kann man aber schließen, daß die Existenz von Ferroferricyaniden überhaupt ausgeschlossen ist. Die blauen Eisencyanverb. sind also stets Ferrocyanide.

Experimenteller Teil. Die Vff. analysieren nicht die blauen Ndd. selbst, sondern bestimmen seine Zus. indirekt, ohne ihn von der nach seiner Entstehung über ihm befindlichen Lsg. zu trennen, indem sie in der Lsg. den Gehalt von $\text{Fe}i$ ($\text{Fe}o$), bzw. $\text{Fe}oc$ ($\text{Fe}ic$) titrimetrisch bestimmen. Die Resultate sind die folgenden. Das aus Ferrichlorid und Ferrocyanid fallende, *unl. Berlinerblau* hat die Zus. $\text{Fe}_4\text{Fe}oc_3$, d. i. $\text{Fe}_4'''[\text{Fe}''(\text{CN})_6]_3$. Das aus Ferrocchlorid und Ferricyanid fallende, *unl. Turnbullsblau* ist $\text{KFe}o\text{Fe}i_3\text{Fe}oc_3$, d. i. $\text{KFe}''\text{Fe}_3'''[\text{Fe}''(\text{CN})_6]_3$. Das aus Ferrichlorid und Ferrocyanid entstehende, *l. Berlinerblau* ist $\text{KFe}i\text{Fe}oc + \text{K}_2\text{Fe}o\text{Fe}oc$, d. i. $\text{KFe}'''[\text{Fe}''(\text{CN})_6] + \text{K}_2\text{Fe}''[\text{Fe}''(\text{CN})_6]$. Das aus Ferrocchlorid und Ferricyanid entstehende, *l. Turnbullsblau* ist $\text{KFe}i\text{Fe}oc$, d. i. $\text{KFe}''[\text{Fe}''(\text{CN})_6]$. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 81—102. 22/1. 1909. [Dez. 1908.] Stuttgart.) POSNER.

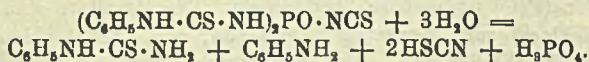
Augustus Edward Dixon und **John Taylor**, *Studien über die Konstitution und Eigenschaften der Rhodanide anorganischer Radikale. I*. (Vgl. DIXON, TAYLOR, XIII. 1. 57)

Proceedings Chem. Soc. 24. 73; Journ. Chem. Soc. London 93. 691; C. 1908. II. 233.) Die Vff. suchten nun mit physikalischen Methoden die Konstitution des *Phosphortrithiocyanats* und des *Phosphoryltrithiocyanats* (vgl. DIXON, Proceedings Chem. Soc. 20. 41; Journ. Chem. Soc. London 85. 353; C. 1904. I. 935. 1406) aufzuklären. Der mittlere Wert für die Refraktion der NCS-Gruppe in organischen

Thiocarbimiden, berechnet nach $M_D = \frac{(\mu_D - 1)p}{d \cdot t \cdot 10^4}$, ist etwa 28,1 (berechnet aus

Äthyl- und Allyl- u. Benzylthiocarbimid, sowie aus *Acetylrhodanid*, welchem demgemäß die Thiocarbimidformel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NCS}$ zukommt [$M_D^{20} = 46,1$]); auch die Zahlen bei Carboxymethyl- und Carboxyäthylrhodanid stimmen für den Wert 28 der NCS-Gruppe. Der mittlere Wert für die Refraktion der *Rhodangruppe* $\cdot \text{SCN}$ dagegen berechnet sich niedriger, zu 23,3 (*Benzylthiocyanat* in 11–13% ig. alkoh. Lsg. 75,7). — Zur Darst. des *Phosphortrirhodanids* verwendeten die Vff. nun frisch destilliertes PCl_3 , u. statt des hygroskopischen Ammoniumthiocyanats das Pb-Salz; D_4^{15} 1,483; $\mu_D^{15} = 1,71739$; $M_D = 99,17$; M_D berechnet für P 15,25, daher für 3 Rhodangruppen 83,92, für 1 Gruppe 28, wenn für die 3 Gruppen der gleiche Wert angenommen wird. Danach ist Phosphortrirhodanid kein Thiocyanat, sondern ein *Phosphortrithiocarbimid*, $\text{P}(\cdot \text{NCS})_3$. Es wird aus der Lsg. in Bzl. durch 1 Mol. *Anilin* zu einem festen, anilinrhodanatreifen Prod. ausgefällt, das in der alkoh. Lsg. die Rk. eines Thioharnstoffs gibt und leicht, auch durch k. W., hydrolysiert wird zu 1 Mol. Phenylthioharnstoff und 2 Mol. Rhodanwasserstoff. Merkwürdig ist die Vereinigung von Anilin mit nur einer der drei NCS-Gruppen.

Phosphoryltrirhodanid; zu seiner Darst. werden am besten Bleirhodanat und frisch destilliertes OPCl_3 in einer Lsg. von naphthalinfreiem Cumol zusammengebracht; Kp_{11} 159°; Kp_{14} 164°; D_4^{15} 1,518; $\mu_D = 1,6918$; $M_D = 100,48$; daraus folgt wieder für die drei Rhodangruppen 85,6, für eine 28,5, und auch diese Verb. ist nicht ein Thiocyanat, sondern ein *Phosphoryltrithiocarbimid*, $\text{OP}(\text{NCS})_3$. Trotz der Leichtigkeit, mit der es in Phosphorsäure u. Thiocyanssäure hydrolysiert wird, gibt es leicht die für Thiocarbimide charakteristischen Rkk. (leichte Entschwefelung); bei einem quantitativen Vers. wurden 90,75% H \cdot SCN gefunden. Die Verss. mit *Anilin* bestätigen die früheren Resultate. In der Kälte tritt nur eine der drei Rhodangruppen mit 1 Mol. Anilin in Verb. zu einem Thioharnstoff. Bei der Hydrolyse wird der Phenylthioharnstoffkomplex abgespalten zu Phenylthioharnstoff. Die Hydrolyse wird vollständig durch die Abspaltung der beiden verbliebenen Rhodangruppen als HSCN, während ein Teil des S als Carbonylsulfid entweicht. Läßt man umgekehrt 1 Mol. Phosphoryltrithiocarbimid in Benzollsg. in 2 Mol. Anilin eintropfen, so erhält man eine anilinrhodanidfreie Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{SP} = \text{OP}(\text{NCS})_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; gelblichweißer Nd.; F. 114,5–115,5°. Das zweite Mol. Anilin ist nicht in der gleichen Weise als Thiocarbamid gebunden wie das erste, denn bei der Hydrolyse wurden $\frac{2}{3}$ des gesamten S als Rhodanwasserstoff gefunden. Die Hydrolyse erfolgt wahrscheinlich nach:



Bei 65° werden auch 3 Mol. Anilin durch das Trithiocarbimid gebunden. — Mit *Diphenylamin* in Bzl. entstehen schwach gelbe, mkr. Nadeln einer Verb., $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}_2\text{P} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{P}(\text{NCS})_2$, vom F. 140–141°; mit h. W. oder Alkali erfolgt leicht Hydrolyse zu Diphenylthioharnstoff, 2 Mol. HSCN u. H_3PO_4 . Diphenylamin ist weniger geneigt als Anilin, eine Verb. von 2 Mol. mit 1 Mol. $\text{OP}(\text{NCS})_2$ einzugehen.

Die Vff. vermuten, daß ein ausgesprochener elektropositiver oder elektro-negativer Charakter des anorganischen Radikals von erheblichem Einfluß ist auf

die Konfiguration der mit ihm verbundenen Rhodangruppe. (Proceedings Chem. Soc. 24. 238—39. 28/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2148—63. Dezember 1908. Chem. Dep. Queens Coll. Cork.)

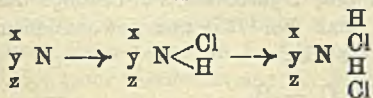
BLOCH.

Herbert Edwin Cocksedge, Borthiocyanat. Borbromid (die doppelte theoretische Menge) bildet mit trockenem Silberthiocyanat bei lebhaftem Schütteln nach einigen Minuten *Borthiocyanat*, $B(\text{SCN})_2$, das mit k. Bzl. ausgezogen werden kann. Das Bzl. kann durch einen Luftstrom vertrieben werden. Bei der Dest. von *Borbromid* nach GATTERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 195; C. 89. I. 274) ist Obacht zu geben, da sich HgBr_2 mit den letzten Anteilen des Borbromiddestillats verflüchtigt. Das Borthiocyanat bildet kurze rhombische Krystalle, bisweilen strahlenartig angeordnete Nadeln (aus Bzl.), dünne, farblose Platten (aus Ä.), verbrennt in der Bunsenflamme zu Borstickstoff, wird bei Luftabschluß zerstört, nur eine kleine Menge dest. unverändert, es wird bei 100° dunkel, eine Benzollsg. scheidet beim Kochen braune Flocken ab. Eine Lsg. in Bzl. gibt mit Anilin in Benzollsg. *Phenylthioharnstoff*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$, wonach Borthiocyanat sich in Lsg. mehr wie ein Thiocyanat als ein Thiocarbimid verhält. Bor bleibt dabei in der Benzollsg., wahrscheinlich als *Boranilid*, das äußerst ll. in Bzl. ist und aus dieser Lsg. durch Konzentrieren und Stehenlassen der gummiartigen M. isoliert werden kann. (Proceedings Chem. Soc. 24. 270. 11/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2177—79. Dezember 1908. CHRIST CHURCH Lab. Oxford.)

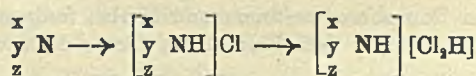
BLOCH.

F. Kaufler und E. Kunz, Über saure Haloidsalze. (Vgl. KORCZYŃSKI S. 443.) Während von der Fluorwasserstoffsäure saure Salze, z. B. KHF_2 , etc., schon bekannt sind, die als Derivate von H_2F_3 , bezw. H_3F_4 , aufzufassen sind, andererseits für den Chlorwasserstoff ebenfalls die Fähigkeit, sich zu polymerisieren, nachgewiesen ist (vgl. ZANNINOVICH-TESSARIN u. BECKMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 19. 251 und 60. 385; C. 96. I. 733; 1907. II. 1583), hat Vf. in vorliegender Arbeit durch die Darst. *saurer Hydrochloride* u. *-bromide* eine bisher fehlende Analogie zwischen den Halogenwasserstoffsäuren hergestellt. — Beim Überleiten von trockenem Halogenwasserstoff über die Basen oder die entsprechenden normalen Salze bei Temp. oberhalb 0° erhielt er die im experimentellen Teil beschriebenen Derivate der *Dichlorwasserstoffsäure*, *Dibromwasserstoffsäure*, sowie der höheren Polymerisationsstufen. Aus den Resultaten ergibt sich, daß die Stabilität der Dichlorhydrate wesentlich durch den Grad der Alkylierung bedingt ist: nur die tertiären und quaternären Basen geben regelmäßig Dichloride, während dies bei den sekundären unter den Versuchsbedingungen der Vf. nur beim Dimethylamin der Fall ist. Bei Verb. mit mehreren N-Atomen reagiert jedes unabhängig. — Daß es sich in allen Fällen um Ammoniumsalze von Polyhalogenwasserstoffsäuren handelt, läßt sich mittels der Nitrosodialkylaniline beweisen. Während nämlich die alte Formulierung (I.) beim Übergang von Mono- zu Bishydrochlorid einen entsprechenden zweiten Farbumschlag erwarten läßt, da hierbei ein analoger Valenzwechsel eintritt wie bei der B. des Monochlorids aus der Base, ist dies nicht der Fall, was der Formulierung nach der Ammoniumtheorie II. entspricht, nach

I.



II.



der beim Übergang von Mono- in Bishydrochlorid nur das farblose Anion verändert wird. Damit wird auch die Annahme von STRAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37.

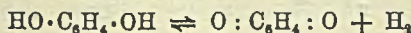
3277; C. 1904. II. 1038) bekräftigt, daß die B. saurer Oxoniumchloride auf eine Eigenschaft des Chlorwasserstoffs zurückzuführen ist.

Experimenteller Teil. Alle dargestellten Bishydrohaloide sind hygroskopisch u. geben an der Luft HCl ab. — *Dimethylaminbishydrochlorid*, $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cl}_2\text{H}]$. — *Saures Tetramethylammoniumchlorid*, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Cl}_2\text{H}]$, weiße, krystallinische M. — *Dimethylanilinbishydrochlorid*, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{Cl}_2\text{H}]$ (vgl. SCHOLL, ESCALES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 3134; C. 98. I. 333), E. 54,7°. — *m-Nitrodimethylanilinbishydrochlorid*, $[\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{NO}_2[1]\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{Cl}_2\text{H}]$, gelblichweiße Krystallmasse. — *p-Nitrosodimethylanilinbishydrochlorid*, $[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NO}[1]\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{Cl}_2\text{H}]$, gelbes Pulver, etwas heller als das Monochlorid. — *Dimethyl-o-toluidinbishydrochlorid*, $[\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{N} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{H}[1]\text{CH}_3][\text{Cl}_2\text{H}]$, klare, ölige Fl., in der wahrscheinlich 0,1 Mol. HCl gelöst ist. — *Diäthylanilinbishydrochlorid*, $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cl}_2\text{H}]$, fast farblose Krystalle; E. 47,0° (unkorr.). — *p-Nitrosodiäthylanilinbishydrochlorid*, $[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NO}[1]\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cl}_2\text{H}]$, gelbes Pulver, etwas lichter als das Monochlorid. — *Pyridinbishydrochlorid*, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}][\text{Cl}_2\text{H}]$, große, weiße Prismen von strahliger Natur, E. 46,7°; aus A. + ganz wasserfreiem Ä., teils Öl, teils weiße Nadeln; raucht an der Luft bei gewöhnlicher Temp., merkliche Zers. tritt erst bei 55° ein. — *Chinolinbishydrochlorid*, $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}][\text{Cl}_2\text{H}]$, E. 46,7° (unkorr.). — *Tetramethyldiaminodiphenylmethantetrakisbischydrochlorid*, $[\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2][\text{Cl}_2\text{H}]_4$, fest u. braun, wenn die aufgenommene HCl genau = 4HCl ist, sonst findet sich ein fester u. ein fl. Anteil vor. — *Tetramethyldiaminodiphenylketontetrakisbischydrochlorid*, $[\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2][\text{Cl}_2\text{H}]_4$; bei gewöhnlicher Temp. nimmt das MICHELS'sche Keton nur ca. 3,5 Mol. HCl auf, das letzte $\frac{1}{2}$ Mol. erst bei Eiskühlung; bei gewöhnlicher Temp. stößt es dies im HCl-Strome wieder ab; die Tension dieses Salzes ist also bei Zimmertemp. größer als die des HCl. — *Azobenzolbischlorid*, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5][\text{Cl}_2\text{H}_2]$ (vgl. KORCZYŃSKI l. c.). — *p-Azotoluolbishydrochlorid*, $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3][\text{Cl}_2\text{H}_2]$, schokoladebraun. — *Diäthylaminoazobenzolbishydrochlorid*, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5][\text{Cl}_2\text{H}_2]$, rot wie das einsäurige Salz. — *Diäthylaminoazobenzol-β-naphthalinpentakisbischydrochlorid*, $[\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][5\text{HCl}]$, dunkelviolet. — *Pyridinbishydrobromid*, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}][\text{Br}_2\text{H}]$, braunrot?. — *Chinolinbishydrobromid*, $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}][\text{Br}_2\text{H}]$. — *Diäthylaminoazobenzolpentakisbischydrobromid*, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5][5\text{HBr}]$, ziegelrot.

Ohne Erfolg wurden darzustellen versucht die Bishydrochloride von Methylamin, Methylanilin, Anilin, Acetanilid, Monomethyl-o-toluidin, Diphenylamin, Tribenzylamin; von den Bromhydraten Dimethylnitranilin. Nur 1 Mol. HBr nahm Azotoluol, mehr als 2 Mol. HCl Trimethylamin und Tetraäthylammoniumchlorid auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 385—92. 6/2. [11/1.] Zürich. Lab. f. Elektrochem. u. phys. Chem. d. Eidgen. Polytechnikums.)

BUSCH.

Walter Noel Hartley und Alfred Godfrey Gordon Leonard, *Die Absorptionsspektren des p-Benzochinons, Hydrochinons und Chinhydrons im Dampfzustande und in Lösung*. Bei der Fortsetzung einer früheren Unters. über die Absorptionsspektren des Benzochinons und einiger seiner Derivate (HARTLEY, DOBBIE und LAUDER, Brit. Assoc. Rep. 1902. 107) hat es sich als sehr wahrscheinlich herausgestellt, daß *Chinon* in A. oder W. unter der Einw. des Lichts in *Hydrochinon* übergeht, dessen Spektrum dann im Spektrum des Chinons enthalten sein würde. Es wurden daher die *Absorptionsspektren* des Chinons, *Hydrochinons* u. *Chinhydrons* in Dampfform bestimmt und hierbei festgestellt, daß bei 147° und gewöhnlichem Druck unter dem Einfluß des Lichts die reversible Rk.:



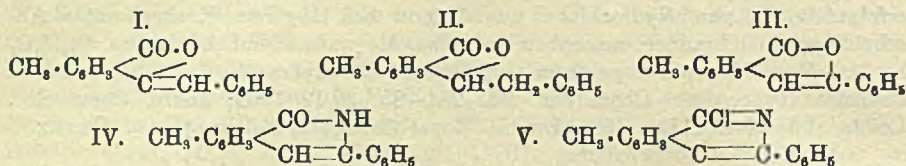
eintritt; in einer H-Atmosphäre tritt die Chinonbildung zurück u. bleibt im Alkoholdampf ganz aus. Daß in alkoh. Lsg. Chinon unter B. von Acetaldehyd zu Hydro-

chinon reduziert wird, ist schon von CIAMICIAN und SILBER (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 11. II. 145; C. 1902. II. 1087) festgestellt worden; in wss. Lsg. erfolgt die B. von Hydrochinon aus Chinon bei längerem Kochen unter Abscheidung einer braunen, amorphen Substanz, die wahrscheinlich die Zus. $C_{12}H_6O_6$ besitzt. Dem Absorptionsspektrum nach scheint Chinhydron in A. nicht dissoziiert zu sein. (Proceedings Chem. Soc. 24. 284—85. 30/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 95. 34—52. Jan. 1909. Dublin. Royal College of Science.) FRANZ.

Walter Noel Hartley, *Die Konstitution des Benzochinons*. Aus dem Vergleich der Absorption des *Chinons* (vergl. vorsteh. Ref.) mit der des Benzols und seiner Homologen (Proc. Royal Soc. London Serie A. 80. 162; C. 1908. I. 1457) zieht Vf. den Schluß, daß Chinon ein echtes Benzolderivat ist, außerdem aber auch als Diketon auftreten kann. (Proceedings Chem. Soc. 24. 285. 30/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 95. 52—59. Jan. 1909. Dublin. Royal College of Science.) FRANZ.

Erich Müller, *Zur Kenntnis der m-Toluylsäure*. Der Vf. hat die Unters. von FINDEKLEE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3542; C. 1905. II. 1678) u. von JÜRGENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4409; C. 1908. I. 38) über diese S. fortgesetzt. — Das Darstellungsverf. der α -Methylphthalsäure aus der Toluylsäure wird verbessert, und einige Kondensationsprodd. werden dargestellt. Zur Sicherstellung der Konstitution der vier möglichen Mononitro-m-toluylsäuren werden einige Verss. durchgeführt. — α -Methylphthalsäure. Die nach JÜRGENS gewonnene 2-Nitro-m-toluylsäure ($CH_3 : NO_2 : CO_2H_2 = 1 : 2 : 3$) wird zur Veresterung zweckmäßig in das Chlorid verwandelt, dies in Holzgeist eingetragen und der Ester mit Eis gefällt. — Bei der Umwandlung des 2-Amino-m-toluylsäuremethylesters nach der SANDMEYERschen Rk. in 2-Cyan-m-toluylsäureester wird die Ausbeute wesentlich gesteigert, wenn der aus der Diazoniumsalzlg. und Kaliumkupfercyanür erhaltenen Lsg. A. hinzugefügt wird. Durch Verseifen mit HCl u. nachfolgende Dest. erhält man das α -Methylphthalsäureanhydrid in 62% Ausbeute. — Beim Erhitzen des Anhydrids mit Phenylessigsäure und Na-Acetat auf 236° entsteht das Benzal- α -methylphthalid (I.); Blättchen aus A.; F. 151°; unl. in W.; wl. in Lg., l. in w. A., Methylalkohol, Ä., ll. in Bzl., Aceton. — Beim Lösen in 10%ig. KOH geht das Phthalid in die 3-Methyldeoxybenzoin-2-carbonsäure, $C_6H_5(CH_2)(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + H_2O$, über; gipsähnliche Krystalle aus 50%ig. Essigsäure; sintert bei 75 bis 77°; ist bei 79° geschm. — Gibt man zu einer Lsg. des Phthalids in KOH Natriumamalgam und säuert die erhaltene Lsg. mit HCl an, so scheidet sich das Benzyl- α -methylphthalid (II.) aus; Nadeln aus PAe. + Lg., F. 87—92°; ll. außer in W. und Lg. — Dampft man die bei obiger Reduktion erhaltene alk. Lsg. auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich das K-Salz der Oxyssäure, $C_7H_5(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, krystallinisch ab, das beim Erhitzen auf 212° Lösen des Rückstandes (R.) in W. und Fällen mit HCl ein schwerflüchtiges Öl, vermutlich die 3-Methylstilben-2-carbonsäure liefert. — Gibt man zu der wss. Lsg. ihres K-Salzes (R) Natriumamalgam, so entsteht die 3-Methyldibenzyl-2-carbonsäure, $C_6H_5(CH_2)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, rhombische Prismen, F. 125—126°; wl. in W., zl. in Lg., sonst ll. Da die S. sich nicht verestern läßt, kommt ihr obige Konstitution zu. — Beim Einleiten von salpetriger S. in eine Bzl.-Lsg. des Benzalmethylphthalids und Verdunsten des Lösungsmittels wird ein gelbes Öl (Dinitrokörper) erhalten. Dies liefert beim Lösen in h. A. das Nitrobenzal- α -methylphthalid, $C_6H_5O \cdot C : C(NO_2) \cdot C_6H_5$; gelbe Blättchen aus A., F. 198—199° unter Gasentw. — Bei der Reduktion mit HJ und P geht die Nitroverb. in das 3-Phenyl-8-methylisocumarin (III.) über; Nadeln aus A., F. 131°; l., außer in W. und Lg. — Letzteres liefert mit alkoh. NH_3 im Rohr bei 100° das 3-Phenyl-8-methylisocarbostyryl (IV.); Nadeln, F. 231°. — Beim

Kochen des Isocarbostyrils mit POCl_3 entsteht *1-Chlor-3-phenyl-8-methylisochinolin* (V.); Nadeln aus PAe.; F. 64—65°. — Die Cl-Verb. wird beim Kochen mit HJ und



rotem P in *3-Phenyl-8-methylisochinolin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$, übergeführt; Krystalle; F. 51°. — HJ-Salz; wl. Nadeln, F. 216—218°. — HCl-Salz. Nadeln; F. 236—240°; wl. in W. — Chromat. Körnige Krystalle; F. 164°. — PtCl_4 -Salz. Nadeln, F. 211° unter Aufschäumen. — Pikrat. Körnige Krystalle. — $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln; F. 211° nach vorherigem Erweichen. — β -Phenylisochinolin, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$. F. 179—180°.

Nitrierung der m-Toluylsäure. Bei der Einw. von 400 g HNO_3 auf 100 g m-Toluylsäure wurden nach dem von dem Vf. benutzten Aufarbeitungsverf. (s. Original) 62 g 2-Nitrosäure, 36 g 4-Nitrosäure und 27 g 6-Nitrosäuremethylester, (F. 81—82°) erhalten. Letzterer wird aus den Mutterlaugen der zunächst auskrystallisierenden 4-Nitrosäure durch Füllen mit W. und Verestern des erhaltenen Nd. mit Methylalkohol gewonnen. Seine Konstitution als 6-Nitroverb. wurde einerseits durch den Abbau über die entsprechende Nitro- u. Aminosäure zu o-Toluidin, andererseits durch die Verschiedenheit der hierbei erhaltenen Verbb. von den isomeren Verbb. mit sicherer Konstitution erschlossen. Zum Vergleich wurde die 5-Nitro-m-toluylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})(\text{NO}_2)^5$, dargestellt. Von m-Xylidin ausgehend wurde über das Acetylderivat, das 1,3,4,5-Nitroxylidin, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)^4(\text{NO}_2)^5$, erhalten, das sich über seine Diazoverb. in das 5-Nitro-m-xylo, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^{1,3}(\text{NO}_2)^5$, überführen ließ. Aus letzterem wurde durch Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,16) im Rohr die 5-Nitro-m-toluylsäure gewonnen; Nadeln aus W., F. 174°; ist entgegen den Angaben von TÖHL mit Wasserdampf nicht flüchtig. — Die Nitrosäure wird in h. ammoniakal. Lsg. durch FeSO_4 zur 5-Amino-m-toluylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})^5$, reduziert; schwach rosa gefärbte Nadeln aus Bzl., F. 183°; gibt bei der Dest. mit Kalk m-Toluidin und wird durch salpetrige S. in die 5-Oxy-m-toluylsäure übergeführt. — *Methylester der 5-Nitro-m-toluylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$. Tafeln aus Holzgeist. F. 84—85°. — *Methylester der 4-Nitro-m-toluylsäure*. Nadeln aus Methylalkohol. F. 78—79°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 423—34. 6/2. [13/1.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

E. Grischkewitsch Trochimowski, *Einwirkung von Magnesium auf ein Gemisch von Methyl-p-tolylyketon und Allyljodid* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 761; C. 1908. II. 1434.) Aus 30 g Allyljodid (Allylbromid gibt bessere Ausbeuten), 24 g Methyl-p-tolylyketon u. 4,5 g Mg wurden 30 g Rohprod. erhalten. Nach der Dest. hatte das *Methylallyl-p-tolylycarbinol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$, den Kp_{760} 132,5—133°; Kp_{780} 237—240°. D.²⁴ 0,9807. Mit Brom entsteht ein leicht zersetzliches Bromid. — Als Nebenprod. wurde etwas *Diallyl* erhalten, das mit Brom das *Tetrabromdiallyl* gab, farblose Krystalle, F. 53°. Vf. bestätigt die zwei Modifikationen desselben vom F. 52,5—53,5° u. 63,5—65°. — Bei der Oxydation mit KMnO_4 liefert das Carbinol: 1. *2-p-Tolylypentantriol-2,4,5*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, farblose Krystalle; F. 101—103°; ll. in A., W., Ä.; wl. in Bzl. und PAe. — 2. β -Methyl-p-tolylyäthylmilchsäure, Nadeln, F. 102—104°. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3$. — $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$; krystallinisches Pulver aus A. — $\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus A.-W. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1685—91. 22/11. [Nov.] 1908. Kiew. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

W. Andrijewski, *Synthese von β -Phenyläthylmilchsäure* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 770; C. 1908. II. 1434). 42 g Benzaldehyd, 55 g Bromessigester und Zink wurden zur Rk. gebracht und nach 2 Tagen das Prod. wie üblich aufgearbeitet. Der Rohester, Kp. ca. 163—170°, wurde direkt mit KOH verseift. — *β -Phenyläthylmilchsäure*, $C_9H_{10}O_3$, kleine Nadeln aus Ä.-PAe., F. 92,5—93,5°. — $Ag \cdot C_9H_9O_3$. Blättchen aus W. — Beim Kochen der S. mit 20% ig. H_2SO_4 oder KOH entsteht Zimtsäure unter Wasserabspaltung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1635—38. 22/12. [Okt.] 1908. Kiew. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

E. Erlenmeyer jun., *Trennung der synthetischen Zimtsäuren in ihre isomeren Komponenten und ihre Wiedervereinigung zu synthetischer Zimtsäure*. (Mitbearbeitet von O. Herz; Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 654; C. 1907. I. 962.) Die Verschiedenheit der „synthetischen Zimtsäure“ von der natürlichen „Storaxzimtsäure“ tritt am einfachsten zutage, wenn man ihre äth. Lsgg. langsam eindunsten läßt; hierbei erhält man (vgl. die photographischen Reproduktionen der Krystalle im Original) die Storaxsäure in großen, wasserklaren, gut ausgebildeten, dicktafeligen Formen, die synthetische S. dagegen in Aggregaten geschichteter, miteinander verwachsener, äußerst dünner Lamellen, meist ohne geradlinige Umgrenzung. Ferner ist die synthetische S. in Ä. und anderen Mitteln leichter l. als die Storaxsäure; erstere schm. bei 132—133°, letztere bei 134—135°. — Da bei häufig wiederholten Krystallisationen der synthetischen S. aus 75% ig. A. auch Krystalle der Storaxsäure erhalten wurden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1580; C. 1906. II. 42), so galt es nunmehr, den neben dieser S. in dem synthetischen Produkt vorhandenen zweiten Bestandteil zu isolieren. Als nicht isomere Beimischungen konnten von der Darst. aus künstlichem Benzaldehyd her Benzoesäure, ferner schwefel-, stickstoff- oder halogenhaltige Stoffe in Betracht kommen; deren Fehlen ließ sich jedoch einerseits analytisch u. dann auch dadurch nachweisen, daß synthetische Zimtsäure aus natürlichem, blausäurefreiem Benzaldehyd von SCHIMMEL & Co. sich vollkommen analog verhielt. Da auch alkyl- oder alkyloxy-substituierte Nebenprodd. nicht auffindbar waren, mußte die neben Storaxsäure in der synthetischen Verb. vorhandene S. ebenfalls die Zus. $C_9H_8O_3$ haben. Daß die früher beschriebene Storax- β -zimtsäure hierfür nicht in Betracht kommt, ergibt sich schon daraus, daß Storax- α - und β -Säure miteinander keine Mischkrystalle bilden u. bei längerem Stehen unter dem Lösungsmittel schließlich alle β -S. in die α -S. übergeht; ferner unterscheiden sich die beiden Storaxsäuren durch ihre Löslichkeit in 75% ig. A., von welchem die α -Verb. 16,67, die β -Verb. nur 11,31 Tle. zur Lsg. erfordert.

Als mit der Storaxsäure isomere Komponente der synthetischen Zimtsäure wurde schließlich eine schlechter krystallisierende, leichter l. *Heterozimtsäure* vom F. 121° erkannt. Nachdem beobachtet worden war, daß die Äthylester der Storax- und der synthetischen Zimtsäure verschieden riechen u. sich durch ihren Kp. unterscheiden: unter 20 mm Druck geht ersterer wie eine einheitliche Substanz bei 148—151° über, während letzterer unter Zurücklassung größerer Mengen Rückstand von 152—165° dest., wurde synthetischer Zimtsäureäthylester sorgfältig fraktioniert. Die niedrig sd. Anteile lieferten bei der Verseifung eine mit der Storaxsäure identische Zimtsäure, die höchstsd. Fraktionen und der Rückstand dagegen die *Heterozimtsäure*, die ebenso wie die Storaxsäure in einer α - und einer β -Form existiert, die sich ineinander umwandeln lassen und häufig nebeneinander auskrystallisieren. Die *Hetero- β -zimtsäure* unterscheidet sich am deutlichsten von allen anderen, bisher bekannten Zimtsäuren u. wurde deshalb zum Ausgangspunkt weiterer Unterss. gewählt. Zu ihrer Gewinnung stellt man synthetische Zimtsäure aus völlig reinem Benzaldehyd her, verestert sie u. verseift die etwa 10—20% betragenden, bis 271° nicht übergegangenen Anteile mit 20% ig. alkoh. Kali. Es scheidet sich hierbei ein

wl., krystallinisches K-Salz ab, das beim Ansäuern seiner wss. Lsg. die Hetero- β -zimtsäure in Form eines kreideähnlichen Pulvers liefert. Die neue S. wird von W. unter Verbreitung eines eigenartigen, von dem angenehmen Aroma der Storaxsäure ganz verschiedenen Geruches gel. u. fällt — im Unterschied zur synthetischen u. Storaxsäure — beim Erkalten als Öl aus, das zu einem kreideähnlichen Nd. erstarrt, der aus mkr., ähnlich wie Krystalle der Storax- β -säure, fast kreisrund gebogenen Nadelchen besteht. In W., Ä., Lg. ist die Hetero- β -zimtsäure viel leichter l. als die Isomeren; bei der Oxydation mit KMnO_4 ergibt sie aber ebenso wie diese *Benzaldehyd*. Die vollkommen reine, bei 128° schm. S. löst sich in 7,0—7,3 Tln. 75%ig. A. oder 1646 Tln. W. von 18° . Wie später mitgeteilt werden soll, gelingt es, die *Storax- α -zimtsäure* in die *kreidige Hetero- β -zimtsäure* zu verwandeln, wodurch „der endgültige Beweis geliefert ist, daß es sich nicht um Verunreinigung, sondern um Isomerie handelt“.

Ähnlich wie dies ERLENMEYER sen. bei seiner *Isozimtsäure* vom F. 37° beobachtet hatte, die manchmal große Beständigkeit zeigt, in anderen Fällen sich fast plötzlich in Allozimtsäure umwandelt, treten auch in der eigentlichen Zimtsäurereihe auffällige Unterschiede in der Beständigkeit der einzelnen SS. hervor. Die Storax- α -säure geht beim Erhitzen mit 75%ig. A. einigermaßen glatt in die Storax- β -säure über, und auch in Ä. gewinnt man oft größere Krystalle der β -Säure; andererseits finden in den gleichen Solvenzien häufig auch die umgekehrten Rkk. statt. In ähnlicher Weise erhält man beim Eindampfen von Mutterlaugen der kreidigen Hetero- β -zimtsäure oft außerordentlich dünne Krystallfitter der *Hetero- α -zimtsäure*, die sich bei erneutem Aufnehmen in sd. W. meist in die β -Modifikation zurückverwandeln; auch in Lg. ist die Überführung in die α -Form gelungen. Wahrscheinlich spielt beim Eintreten oder Ausbleiben dieser verschiedenen Umwandlungen das Licht eine wesentliche Rolle. Die Hetero- α -zimtsäure krystallisiert in zackig begrenzten, sehr spitz zulaufenden Rauten oder in wetzsteinartigen Formen mit 2 abgerundeten Begrenzungsflächen; F. 130—131; bei gewöhnlicher Temp. in 9,4—9,54 Tln. 75%ig. A. l. Die Hetero- β -zimtsäure neigt viel weniger zur Umlagerung als die Storax- β -säure; deshalb gelingt es auch fast immer, die Hetero- α -säure durch Lösen in sd. W. oder Ä. wieder in die β -Säure zu verwandeln. — Schließlich wurde durch Ausprobieren ermittelt, daß die „synthetische Zimtsäure“ ein einheitlich krystallisierendes Gemisch von etwa gleichen Teilen Storax- α -säure und Hetero- α -zimtsäure darstellt, das sich nur sehr schwer trennen läßt. Auch in anderen Verhältnissen bilden beide SS. Mischkrystalle, doch lassen sich hier bestimmte Zahlen nicht angeben. Aus der Verschiedenheit der beiden in der synthetischen Zimtsäure enthaltenen isomeren SS. und der Tatsache, daß keine derselben opt.-akt. ist, ergibt sich, daß die Isomerie beider Säuren keine Spiegelbildisomerie sein kann. — Bei gemeinschaftlichem Lösen von *Hetero- β -zimtsäure* und *Storax- α -säure* geht erstere zum Teil in die α -Form über, so daß man Krystallisationen von ganz verschiedenem Charakter erhalten kann, wobei wiederum das Licht, ferner Wiederholungen des Lösungsprozesses etc. von Einfluß sind. Diese Mischungsverss. zeigten gleichzeitig, daß die *Hetero- β -zimtsäure* von der *Storax- β -zimtsäure* verschieden ist, denn letztere beeinflußt die Krystallisation der Storax- α -säure nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 502—13. 6/2. [23/1.] Dahlem. Kaiserl. Biol. Inst.)

STELZNER.

E. Erlenmeyer jun., *Salzbildung und Additionsreaktionen der aus synthetischen Zimtsäuren gewonnenen isomeren Säuren und Nachweis ihres verschiedenen chemischen Verhaltens.* (Mitbearbeitet von O. Herz u. G. Hilgendorff). Die bei der PERKINschen Rk. entstehende „synthetische Zimtsäure“ ist (vgl. das voranstehende Ref.) ein einheitlich krystallisierendes Gemisch von *Storax- α -zimtsäure* u. *Hetero- α -zimtsäure*; diese SS., ferner die *Storax- β -zimtsäure* und die kreidige *Hetero- β -zimtsäure*, unter-

scheiden sich nun auch chemisch voneinander, und zwar in den *Eigenschaften ihrer Salze* und in der *Geschwindigkeit von Additionsrkk.* Bemerkenswert ist, daß sich aus den betreffenden Derivaten jedesmal die ihnen zugrunde liegende Säuremodifikation unverändert zurückgewinnen ließ.

I. Salze der isomeren Zimtsäuren. Mit dem bei 163° schm. *Diphenyl-oxäthylamin* erhält man aus der *Storax- α -säure* in absol. A. Nadeln vom F. 177°, aus der *Hetero- β -zimtsäure* dagegen in A. etwas leichter l. Nadeln vom F. 172°. — Mit *Brucin* bildet die *Hetero- β -zimtsäure* je ein *neutrales u. saures Salz*, von welchen ersteres ebenfalls mit A. krystallisiert; in ihrer Krystallform und im Zersetzungspunkt sind diese Verb. den entsprechenden Salzen der *Storaxsäure* sehr ähnlich, von diesen aber durch größere Löslichkeit unterschieden. Die Drehungswinkel gleich konzentrierter Lsgg. dieser Salze zeigten Differenzen bis zu 20'. — Gemische der Brucinsalze von Storax- mit überschüssiger Heterosäure bleiben leicht sirupös, wie dies früher auch bei den Brucinsalzen der „synthetischen Zimtsäure“ festgestellt worden ist. Die Zus. der Salze wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH in A. bei Ggw. von Phenolphthalein ermittelt, da freies Brucin unter diesen Bedingungen den Indicator nicht rot färbt. — In dem sauren Brucinsalzen ist das zweite Molekül der Zimtsäure nicht etwa als „Krystallzimtsäure“ enthalten, sondern es liegen Analoga des sauren K-Acetats vor, dem sich die folgenden sauren Alkalisalze anreihen: Das *saure K-Salz der Storax- α -säure*, $C_{18}H_{16}O_4K$, entsteht beim Zufügen einer alkoh. Lsg. der S. zu einer konz., wss. Lsg. der gleichen Säuremenge, die zuvor mit Pottasche neutralisiert wurde; zentimeterlange, linealartige Krystalle aus 75% ig. A., die an Ä. keine S. abgeben und sich auch gegen k. W., in welchem sie mit saurer Rk. nur wl. sind, beständig erweisen. — Das *saure K-Salz der „synthetischen Zimtsäure“* scheidet sich aus 75% ig. A. in silberglänzenden Blättern ohne scharfe Umgrenzung ab, die ebenfalls erst von h. W. zerlegt werden. — Das *saure K-Salz der Hetero- β -zimtsäure* ist ein scheinbar amorphes Pulver und wird von 75% ig. A. viel leichter aufgenommen als die beiden isomeren Salze. — Das schon 1852 von GERHARDT bei der Zers. von Benzoesäureanhydrid mit K-Acetat beobachtete *saure benzoesaure Kalium* erhielt Vf. durch Lösen von neutralem K-Benzolat mit etwas mehr als 1 Mol. freier S. in sd. 95% ig. A.; Blättchen, die an Ä. nur wenig Benzoesäure verlieren, in W. swl. sind und von diesem nur langsam zers. werden. — Die Existenz dieser sauren Salze einbasischer SS., wie umgekehrt auch basischer Salze vom Typus des Phenylalaninderivates $2C_9H_9 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + HCl$, ist am besten zu verstehen, wenn man annimmt, daß den neutralen Salzen die doppelmolekulare Säure zugrunde liegt; die Zers. der neutralen Verb. in saures Salz und freie Base: $C_{18}H_{16}O_4, 2C_{23}H_{20}O_4N_2 = C_{18}H_{16}O_4, C_{23}H_{20}O_4N_2 + C_{23}H_{20}O_4N_2$ entspricht dann dem oft beobachteten Zerfall anorganischer Neutralsalze in basische Salze und freie S. unter der Einw. des W. — Zwischen organischen Molekülen müssen mithin noch besondere Affinitätswrkgg. zur Geltung kommen können, die sich mit Hilfe der bisherigen Affinitätslehre nicht voraussehen ließen; wahrscheinlich ist die Neigung zur *Bildung von Doppelmolekülen* weit größer, als man bisher vermutete; ihre Annahme würde die Erklärung zahlreicher Rkk., z. B. die Reduktion des Benzaldehyds zu Hydrobenzoin, weit leichter verstehen lassen.

II. Über die Dibromide der isomeren Zimtsäuren. Die *Storaxsäure* entfärbt Brom verhältnismäßig rasch unter B. eines bei 205–206° fl. werdenden, in derben, dicken Krystallen auftretenden *Dibromids*, während die *Heterosäure* das Halogen nur sehr langsam addiert unter B. bei 204° schm., dünner Blättchen. — Die Krystalle des *Dibromids der synthetischen Zimtsäure*, die nach GLASER bei 195°, nach STOCKMEIER bei 201° schm., sind viel größer ausgebildet und erheblich dicker als die des Heterodibromids. — Bei der *Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol* wurde aus dem ersten Dibromid Storaxsäure, aus dem zweiten die Heterozimtsäure

zurück erhalten. Das Dibromid der „synthetischen Zimtsäure“ ergab ein Gemisch, in welchem die Storaxsäure vorherrschte; hiernach ist anzunehmen, daß bei dieser unter Umständen sehr heftig verlaufenden Rk. sich ein Teil der Heterosäure in die stabilere Storaxsäure umwandelt.

III. Trennung der synthetischen Zimtsäure auf Grund verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit. Die *Storaxsäure* unterscheidet sich von der *Heterozimtsäure* auch darin, daß ihre *Ester* rascher und vollständiger *verseift* werden, als die der letzteren S. — Wie bekannt, bleibt „synthetische Zimtsäure“ bei der *Anlagerung von unterchloriger Säure* zum Teil unverändert; dieser Rest hat sich jetzt als die viel langsamer reagierende *Hetero- β -zimtsäure* erwiesen.

IV. Trennung der synthetischen Zimtsäure in Heterozimtsäure und Storaxzimtsäure nach der verschiedenen Säurestärke. Als 20 g synthetischer, aus natürlichem Benzaldehyd dargestellter Zimtsäure in 800 ccm W. suspendiert, dann heiß mit Soda neutralisiert und nun durch 10-maliges Hinzufügen von je 5 ccm 10%ig. HCl fraktioniert gefällt wurden, bestanden die 3 ersten Ndd. aus *Hetero- β -zimtsäure*, Nd. 4 aus *Hetero- α -zimtsäure*; Nd. 5 glich in seinen Eigenschaften der „synthetischen Zimtsäure“; Nd. 6 war *Storax- α -säure*, die in besonders reiner Form in den Ndd. 7—9 vorlag, und Nd. 10 bestand aus *Storax- β -säure*. — Die *Storaxsäure* ist mithin stärker sauer als die *Heterozimtsäure*. Letztere wird, wie Vf. demnächst ausführlicher publizieren will, in geringerer Menge auch von der Pflanze produziert; bei anderen Darstellungsweisen als der PERKINSchen Rk. kann man sowohl zur „synthetischen Zimtsäure“, als auch zur *Storaxsäure* gelangen, deren B. zum Teil auf Umwandlung, zum Teil auf Trennung zurückzuführen ist. — Die Isomerie von Hetero- und *Storaxzimtsäure* und analog auch der Verb. der *Allozimtsäurereihe* dürfte auf der *Fähigkeit des Benzolkernes* beruhen, in mehreren verschieden stabilen Zuständen zu existieren, wie dies schon früher von BAEYER, neuerdings besonders von KAUFFMANN, VOBLAENDER u. KNOEVENAGEL angenommen worden ist; diese verschiedenen Zustände des Ringsystems sind nun gerade bei den Zimtsäuren durch große Beständigkeit ausgezeichnet, so daß hier die einzelnen SS. voneinander getrennt und unverändert in Derivate übergeführt werden können. Aber auch bei einfacheren Benzolderivaten, z. B. dem *Benzaldehyd*, kehren diese Unterschiede wieder, so daß es dem Vf. gelungen ist, die den beiden Zimtsäuren entsprechenden Benzaldehyde auf verschiedenen Wegen zu erhalten und durch die PERKINSche Rk. einerseits direkt in *Storaxsäure*, andererseits in *Heterozimtsäure* überzuführen. — Von biochemischem Interesse ist es, daß ein Benzaldehyd bestimmter natürlicher Herkunft zum größten Teil aus dem die *Storaxsäure* liefernden Aldehyd bestand. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 513—21. 6/2. [23/1.] Dahlem. Kaiserl. Biolog. Anstalt.) STELZNER.

E. Erlenmeyer jun., *Bemerkung zu der Abhandlung von Herrn Bülmann: Über die isomeren Zimtsäuren*. Unter Hinweis auf die in den beiden voranstehenden Ref. mitgeteilten Tatsachen vermag Vf. die Ansicht BILMANNs (S. 529), es handle sich bei den Unterschieden in den Eigenschaften der isomeren Zimtsäuren lediglich um *Trimorphie*, nicht zu teilen; da einige von BILMANNs Beobachtungen überdies mit älteren Angaben von LIEBERMANN und dem Vf. im Widerspruch stehen, so glaubt Vf. nach wie vor, daß es sich bei den drei aus der *Allozimtsäure* darstellbaren SS. um sehr labile, ineinander verwandelbare Isomere handelt, wenn auch eine sichere Entscheidung der ganzen Frage erst nach Unters. der Salze und Feststellung der Leitfähigkeit möglich sein wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 521—22. 6/2. [3S.1.] Dahlem. Kaiserl. Biolog. Anstalt.) STELZNER.

Murat, *Untersuchung des Methylcyclohexanols-1,2 und seiner Derivate*. Das aus o-Kresol nach dem Verf. von SABATIER und SENDERENS dargestellte Methyl-

cyclohexanol-1,2 zeigte folgende Konstanten: Kp. 165—166°, D.^o 0,9456, D.²⁰ 0,9332, n_D²⁰ = 1,461. — Ester der Mineralsäuren. Der Chlorwasserstoffester ist bereits von SABATIER und MAILHE dargestellt worden. Der korrespondierende *Bromwasserstoffester* ist noch unbeständiger; in frisch dargestelltem Zustande zeigt er den Kp.₈₆ 118—120° u. die D.^o 1,240, besteht aber bald nur noch aus Äthylen-KW-stoffen. Der Jodwasserstoffester ließ sich überhaupt nicht darstellen. Trägt man in Methylcyclohexanol unter Abkühlen konz. H₂SO₄ ein, so erhält man eine orangerote Fl., die nach dem Verdünnen mit W. und Absättigen mit BaCO₃ weiße Krystalle von der Zus. (C₇H₁₃O₄S)₂Ba liefert, welche bei 120° unter starker Verkohlungs schm.

Ester organischer SS. Die Esterifizierung des Methylcyclohexanols durch die äquimolekulare Menge Eg. bei 156° erreicht in der ersten Stunde 22,192% und nach ca. 200 Stdn. ihre Grenze mit etwa 53%. *Essigsäureester*, aus der Na-Verb. des Methylcyclohexanols u. Acetylchlorid, Kp. 178—179°, D.^o 0,967, n_D¹⁴ = 1,140°. — *Propionsäureester*, erhalten wie der vorhergehende Ester, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 189—190°, D.²⁰ 0,9225, n_D²⁰ = 1,443, Mol.-Refr. 48,71, ber. 48,48. — *Buttersäureester*, aus dem Alkohol und Buttersäureanhydrid bei 70—80°, dickliche, nach Äpfeln riechende Fl., Kp.₃₀ 104°, D.^o 0,941, D.²⁰ 0,930, n_D²⁰ = 1,55, Mol.-Refr. 52,7, ber. 52,04. — *Isobuttersäureester*, erhalten wie der vorhergehende Ester, dickliche Fl. von weniger hervortretendem Geruch, Kp.₃₀ 102°, D.^o 0,940, D.²⁰ 0,926, n_D²⁰ = 1,441, Mol.-Refr. 52,8, ber. 52,4. — *Valeriansäureester*, aus Valerylchlorid und Methylcyclohexanol oder dessen Na-Verb., farblose, ziemlich angenehm riechende Fl., Kp.₃₄ 112—113°, D.^o 0,939, D.²⁰ 0,926, n_D²⁰ = 1,448, Mol.-Refr. 56,8, ber. 56,3. — *Isovaleriansäureester*, erhalten wie der vorhergehende Ester, Kp.₃₀ 110—112°, D.^o 0,9375, D.²¹ 0,926, n_D²¹ = 1,447, Mol.-Refr. 56,9, ber. 56,3. — *Benzoesäureester*, erhalten wie die beiden vorhergehenden Ester, dickliche, wenig angenehm riechende Fl., Kp.₅₅ 200°, D.^o 1,0325, D.¹⁸ 1,047, n_D¹⁸ = 1,521, Mol.-Refr. 63,3, ber. 62,9.

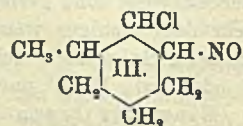
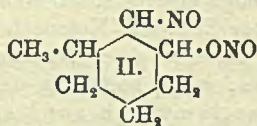
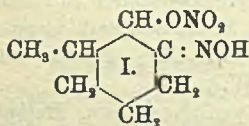
Äther. Dargestellt aus der Na-Verb. des Alkohols und dem betreffenden Alkyljodid. *Methyl-1-cyclohexan-2-oxymethan*, von SABATIER und MAILHE bereits durch Hydrierung des o-Kresolmethyläthers erhalten. — *Methyl-1-cyclohexan-2-oxoäthan*, angenehm campherartig riechende Fl., Kp.₇₆₀ 156—158°, D.^o 0,9221, D.²⁰ 0,912, n_D = 1,470. — *Methyl-1-cyclohexan-2-oxypentan*, dickliche Fl., Kp. 177°, D.^o 0,936.

Derivate des Methylcyclohexanons-1,2. Das nach dem Verfahren von SABATIER und SENDERENS dargestellte Methylcyclohexanon tritt anscheinend arch in der tautomeren Enolform auf, denn es liefert bei tagelangem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eine geringe Menge einer äth. Fl. vom Kp. 178°. — Chlor ruft eine mehr oder weniger weitgehende Zers. des Ketons hervor. Brom reagiert in der Kälte im Sonnenlicht lebhaft unter B. eines *Tetrabromids*, C₇H₆OBr₄, Nadeln aus A. oder Bzl., F. 76° unter Zers., wenig beständig, unl. in W.

Einw. der Organomagnesiumverb. auf Methylcyclohexanon. *Methyl-1-äthyl-2-cyclohexanol-2*, aus dem Keton und C₂H₅MgJ, Fl. von campherartigem Geruch, Kp.₇₄₅ 181—182°, D.^o 0,9356, D.²⁰ 0,9235, n_D²⁰ = 1,458, Mol.-Refr. 42,6, ber. 42,8. *Acetat*, farblose, fruchtartig riechende Fl., Kp. 196—198°, D.^o 0,946. Unter dem Einfluß von ZnCl₂ liefert der Alkohol ein Gemisch von *Methyläthylcyclohexenen*, Kp. 149—153°, D.^o 0,829, D.¹⁸ 0,821, welches bei 200° durch H in Ggw. von Ni zu *Methyläthylcyclohexan*, Kp. 151°, D.^o 0,7945, D.²⁰ 0,784, n_D²⁰ = 1,432, Mol.-Refr. 41,5, ber. 41,4, reduziert wird. — *Methyl-1-propyl-2-cyclohexanol-2*, erhalten wie der vorhergehende Alkohol, Ausbeute 15%; Fl. von campherartigem Geruch, Kp.₃₄ 97—98°, D.^o 0,9276, D.²⁰ 0,919, n_D²⁰ = 1,48, Mol.-Refr. 47,4, ber. 47,2. *Acetat*, Kp.₃₀ 107—110°, D.^o 0,9650, D.²⁰ 0,956, n_D²⁰ = 1,465, Mol.-Refr. 57,2, ber. 56,9. *Äthylen-KW-stoffe*, aus dem Methylpropylcyclohexanol und ZnCl₂,

Kp. 167—170°, D.^o 0,8611, D.³⁰ 0,848, $n_D^{30} = 1,469$, Mol.-Refr. 45,5, ber. 45,4. — *Methyl-1-isobutyl-2-cyclohexanol-2*, aus dem Keton und Isobutylmagnesiumchlorid in mäßiger Ausbeute; farblose, dickliche Fl. von schwach campherartigem Geruch, Kp.₇₆₀ 93—96°, D.^o 0,9218, D.²⁰ 0,908, $n_D^{20} = 1,465$, Mol.-Refr. 51,6, ber. 52,0. *Äthylen-KW-stoffe*, aus dem Methylisobutylcyclohexanol u. $ZnCl_2$, Kp.₇₆₀ 183—186°, D.^o 0,854, D.²⁷ 0,836, $n_D^{27} = 1,462$, Mol.-Refr. 49,8, ber. 50,2. — *Methyl-1-isoamyl-2-cyclohexanol-2*, wenig beständig, Kp.₃₃ 118—120°, D.^o 0,912, D.¹⁷ 0,902, $n_D^{17} = 1,462$, Mol.-Refr. 56,9, ber. 56,7. *Äthylen-KW-stoffe*, aus dem Methylisoamylcyclohexanol und $ZnCl_2$, Kp. 205—208°, D.^o 0,851, D.¹⁷ 0,845, $n_D^{17} = 1,471$, Mol.-Refr. 55,0, ber. 54,8, liefern bei der Hydrierung in Ggw. von Ni bei 230—250° *Methyl-isoamylcyclohexan*, Kp. 204°, D.^o 0,825, D.¹⁷ 0,812, $n_D^{17} = 1,454$, Mol.-Refr. 52,8, ber. 52,2. — *Methyl-1-cyclohexyl-2-cyclohexanol-2*, aus Methylcyclohexanon-1,2 und Cyclohexylmagnesiumchlorid, Kp.₃₃ 146—147° unter Zers., D.^o 0,978, D.¹⁸ 0,969, $n_D^{18} = 1,501$, Mol.-Refr. 59,2, ber. 59,2. *Äthylen-KW-stoff*, aus dem vorhergehenden Hexanol und $ZnCl_2$, Kp. 113—116°. — *Methyl-1-phenyl-2-cyclohexen-2*, entsteht an Stelle des Hexanols aus Methylcyclohexanon-1,2 u. C_6H_5MgBr , Kp.₆ 128°, absorbiert energisch Brom unter Violettfärbung. — *Methyl-1-benzyl-2-cyclohexen-2*, aus Methylcyclohexanon-1,2 und Benzylmagnesiumchlorid neben Dibenzyl, farblose, citronenartig riechende Fl., Kp.₄₃ 170°, D.^o 0,99, D.¹⁸ 0,981, $n_D^{18} = 1,453$, Mol.-Refr. 60,1, ber. 60,7, absorbiert Brom unter Blaufärbung. — *Methyl-1-kresyl-2-cyclohexen-2*, aus Methylcyclohexanon-1,2 und o-Kresylmagnesiumchlorid, gelbliche Fl., Kp.₁₅ 158 bis 160°, D.^o 0,985, D.²⁰ 0,961, $n_D^{20} = 1,541$, Mol.-Refr. 60,7, ber. 60,7, absorbiert Brom unter Violettfärbung.

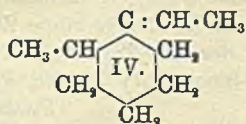
Derivate der Methylcyclohexene. Methylcyclohexanon-1,2 liefert beim Erhitzen mit einer Spur Al_2O_3 , die bereits von SABATIER u. MAILHE dargestellten *Methylcyclohexen-1,2*, Kp. 103—105°, u. Methylcyclohexen-1,1, Kp. 108—109°. Leitet man Chlor in die abgekühlte äth. Lsg. des Methylcyclohexens-1,2 ein, so erhält man ein *Dichlorderivat*, farblose, dickliche Fl. von intensivem, campher- und chlorartigem Geruch, Kp.₃₀ 123—125°, D.^o 1,2300, färbt sich am Licht unter gleichzeitiger Zers. Brom reagiert unter B. eines farblosen, bald grün und schwarz werdenden *Dibromderivats*, Kp.₃₃ 128°, D.^o 1,905, l. in Natronlauge unter Zers. Mercurisulfat bildet mit dem Methylcyclohexen-1,2 nach dem Verf. von DENIGÈS eine amorphe, gelbe, unl. *Verb.*, die bei 120° SO_2 und Methylcyclohexen zu entwickeln beginnt und bei 170° völlig zers. ist. Naszierende, salpetrige S. erzeugt ein *Nitrosat* (I.), Prismen aus Chlf. oder Lg., F. 104°, unl. in W., wird durch HCl langsam, durch H_2SO_4 explosionsartig zers. Durch Eintragen eines Gemisches von



Lg. u. Methylcyclohexen-1,2 in eine gesättigte $NaNO_2$ -Lsg. nach BAEYER (LIEBIGS Ann. 278. 107) entsteht das *Nitrosit* (II.), gelbe Tafeln aus Chlf., F. 103°, unbeständiger als das Nitrosat. Das *Nitrosochlorid* (III.), hellblaue, sehr unbeständige Krystallmasse, erhält man nach MAQUENNE (Ann. Chim. et Phys. [6] 19. 184) durch Einw. von HCl u. $NaNO_2$ auf das abgekühlte Methylcyclohexen-1,2. — Die entsprechenden Derivate des Methylcyclohexens-1,1 zeigen folgende Konstanten. *Dichlorderivat*, Kp.₃₀ 126°, D.^o 1,240. *Dibromderivat*, Kp.₃₃ 126—130°, sehr unbeständig. Die *Mercuriverb.* ist der obigen sehr ähnlich. *Nitrosat*, F. 104°. *Nitrosit*, gelbe Blättchen, F. 102°. *Nitrosochlorid*, hellgelber, dicklicher Sirup.

Farbenrkk. der Äthylen-KW-stoffe. Alle aus den obigen tertiären

Alkoholen erhältliche Äthylen-KW-stoffe zeigen mehr oder weniger intensiv folgende Farkenrkk. Diejenigen KW-stoffe, welche durch einen cyclischen Rest substituiert sind, färben sich bereits beim Erhitzen für sich blau oder violett, die übrigen beim



Überleiten über Al_2O_3 bei 300° . Lsgg. von Chlor oder Brom in Chlf. geben sehr intensive, nicht über 24 Stdn. beständige lila bis rosa Färbungen. Wasserabspaltende Mittel erzeugen verschiedenartige, Oxydationsmittel im allgemeinen blaue, allmählich in Rosa übergehende Färbungen.

Nitrosylchlorid liefert mit allen diesen Äthylen-KW-stoffen eine charakteristische, smaragdgrüne, Vanillin eine intensiv blaue, gegen Alkalien beständige Färbung.

Derivate des Chlormethylcyclohexans-1,2. Der Chlorwasserstoffester des Methylcyclohexanols-1,2 (s. o.) bildet nur schwierig eine Mg-Verb., die bei der Kondensation mit Acetaldehyd keinen sekundären Alkohol, sondern den Äthylen-KW-stoff (IV.) liefert; Kp.₇₆₀ 158° , D.^o 0,823, D.²⁰ 0,81, $n_D = 1,47$, Mol.-Refr. 42,5, ber. 42,0, absorbiert Brom unter Blaufärbung. (Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 108 bis 126. Jan.) DÜSTERBEHN.

Arthur William Crossley und Charles Gilling, *Hydroaromatische Ketone*. Teil I. *Synthese des Trimethylcyclohexenons (Isophorons) und einiger Homologen*. 5-Chlor-1,1-dimethyl- Δ^4 -cyclohexen-3-on (Journ. Chem. Soc London 91. 63; C. 1907. I. 1038) enthält ein reaktionsfähiges Cl, das leicht durch $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ersetzt werden kann, wobei der Äthyläther des 1,1-Dimethyldihydroresorcins (Journ. Chem. Soc. London 93. 640; C. 1908. I. 1779) entsteht. Das bei der Hydrolyse des Kondensationsprod. mit Natriummalonester entstehende 1,1,5-Trimethyl- Δ^4 -cyclohexenon-3 (S. 73) ist mit *Isophoron* identisch. Da es aber nur ein Oxim vom F. 78° liefert, so muß das von BREDT und RÜBEL (LIEBIGS Ann. 299. 164; C. 98. I. 384) aus Aceton erhaltene Isophoron ein Gemisch sein. Bei der Oxydation des Isophorons mit Permanganat wurden die schon von BREDT und RÜBEL beobachteten Oxydationsprodd. erhalten, nämlich a. Dimethylbernsteinsäure, γ -Acetyl- β, β -dimethylbuttersäure und γ, γ -Dimethyl- α, δ -diketoheptylsäure, welche zu β, β -Dimethylglutarsäure abgebaut werden konnten. Durch Kondensation des Chlordimethylcyclohexenons mit den homologen Malonestern konnten die Dimethyläthyl- u. Dimethylpropylcyclohexenone dargestellt werden, doch haben die Rkk. keine präparative Bedeutung, weil die Ausbeuten mit steigendem Mol.-Gew. der Malonsäuren sehr schnell abnehmen.

Experimentelles. 1,1-Dimethyldihydroresorcinäthyläther, aus 12 g 5-Chlor-1,1-dimethyl- Δ^4 -cyclohexenon-3 u. einer Lsg. von 1,8 g Na in 20 ccm A. bei 2-stdg. Erhitzen auf 100° , Krystalle aus PAe., F. 60° . — 1,1-Dimethyl- Δ^4 -cyclohexen-3-on-5-essigsäureäthylester (S. 73), $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$, aus 24 g Chlordimethylcyclohexenon, 48 g Malonester u. einer Lsg. von 6,9 g Na in 85 ccm A. bei 2-stdg. Erhitzen auf 100° , gelbliches Öl, Kp.₃₃ 171° . Semicarbazon, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$, Nadeln aus verd. A. mit $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, F. 156 — 157° . — 1,1,5-Trimethyl- Δ^4 -cyclohexen-3-on (Isophoron), $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, farbloses, campherartig riechendes Öl, Kp.₇₅₄ 214° , Kp.₃₃ 109° , Kp.₂₄ $102,5$ — 103° . Kp.₁₃ 99° . Semicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, Nadeln aus A., F. 190 — 191° (zers. sich bei 195°). Oxim, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$, Prismen aus PAe., F. 78° . — γ -Acetyl- β, β -dimethylbuttersäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$, Kp.₁₉ 160° ; Semicarbazon, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$, Nadeln aus A., F. 168° (Gasentw.). — β, β -Dimethylglutarsäure, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, aus S. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ und aus γ, γ -Dimethyl- α, δ -diketoheptylsäure durch Natriumhypobromit.

α -1,1-Dimethyl- Δ^4 -cyclohexen-3-on-5-propionsäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$, aus 52 g Methylmalonsäureäthylester, 6,9 g Na in 85 ccm A. gel. und 24 g Chlordimethylcyclohexenon, farbloses Öl, Kp.₃₃ 180° , liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH

1,1-Dimethyl-5-äthyl- Δ^4 -cyclohexen-3-on, $C_{10}H_{16}O$, farbloses Öl, Kp.₂₉ 122°. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}ON_3$, Nadeln aus verd. A., F. 197° (Zers.) — *α -1,1-Dimethyl- Δ^4 -cyclohexen-3-on-5-buttersäureäthylester*, $C_{14}H_{22}O_3$, aus Äthylmalonsäureäthylester, farbloses Öl, Kp.₈₀ 185°. — *1,1-Dimethyl-5-propyl- Δ^4 -cyclohexen-3-on*, $C_{11}H_{18}O$, farblose Fl., Kp.₁₉ 125°. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{21}ON_3$, Nadeln aus verd. A., F. 156° (geringe Zers.), zers. sich bei 190° unter Gasentw. (Proceedings Chem. Soc. 24. 281. 30/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 95. 19—29. Jan. 1909. 17, Bloomsbury Square, W. C. Pharmaceutical Soc.)

FRANZ.

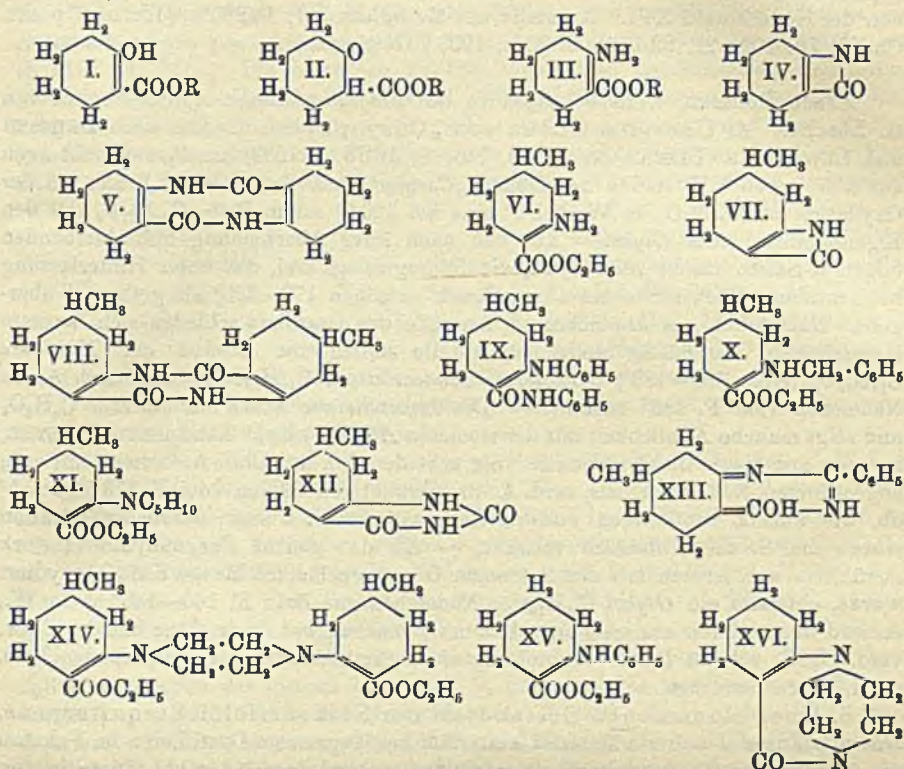
K. Charitschkow, *Über Polynaphthensäure* (vgl. S. 576). Bei der Oxydation der kaukasischen Naphtha mit Luftsauerstoff in Ggw. von NaOH, die offenbar polymerisierend wirkt, hatte Vf. Polynaphthensäuren erhalten mit folgenden Eigenschaften: 1. D. = 1,2; bei der Dest. im Vakuum zersetzlich; krystallisieren nicht, 2. geben die Ketonrk. nach LEGAL (Rotfärbung mit Nitroprussidnatrium), 3) sind Reduktionsmittel, 4) sind ll. in A., Bzl., Chlf., Ä. und CS₂; wl. in PAc. und Bzn., 5. sind dunkel gefärbt durch Anwesenheit von Asphalt, in den sie beim Stehen übergehen. — Derivate der Polynaphthensäuren. 1. Salze: der Alkalien — amorphe Massen; Erdalkalien — faserige Massen, die schnell amorph werden; Fe, Co, Ni, Pb — geben unl. Verbb.; die blauen Kupfersalze sind zum Unterschiede von den Salzen der Naphthensäuren wl. in W. und KW-stoffen. 2. Ester — sind ölige, geruchlose Verbb., die sich gut eignen zur Trennung von den flüchtigeren Estern der Naphthensäuren. — Ausführlich wird die Oxydation und Reinigung von Polynaphthensäuren beschrieben, die Vf. aus einer Petroleumfraktion vom Kp. 169 bis 171° erhalten hat, einem Dekanaphthen entsprechend. Analyse und Molekulargewichtsbest. wiesen auf die Formel $C_{30}H_{36}O_4$. Bei der Reduktion dieser S. mit HJ im Einschmelzrohr wurde ein den Schwerölen ähnlicher KW-stoff erhalten. — Mit HNO₃ reagieren die höhersiedenden Naphthafraktionen heftig unter B. von Nitrosäuren, gut charakterisiert durch ihre Salze und durch bei 200—250° auftretende Zersetzungsprodd. — Nitrile der Säuren. Ähnliche Nitrosäuren werden durch Nitrierung der Polynaphthensäuren erhalten. — Eine den Polynaphthensäuren entsprechende S. erhielt Vf. bei der Oxydation eines KW-stoffes, aus Menthol dargestellt, durch Überführung in das Jodid und Erhitzung mit P und Jod. — Aus dem Verhalten der Polynaphthensäuren zu Essigsäureanhydrid und PCl₅, sowie aus vergleichenden Oxydationen von Paraffinen, Diisopropyl, Mononaphthen, Menthol, schließt Vf., daß in den Polynaphthensäuren noch zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind, also zweibasische, einwertige Säuren vorliegen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1757—74. 22/11. 1908. Grosny. Analyt. Lab. der Eisenbahn.)

FRÖHLICH.

A. Kötz und **B. Merkel**, *Über das Verhalten von Ammoniak und Aminen zu Tetrahydro-salicylsäureestern*. Die *Tetrahydro-salicylsäureester*, die entweder nach der Formel I. oder als *Cyclohexanon-2-carbonsäureester-1* (II.) reagieren können, wurden auf die Möglichkeit hin untersucht, aus ihnen *heterocyclische Körper* zu erhalten. Bei der Einw. von Ammoniak auf die genannten Ester entstehen, wie schon bekannt, zunächst *Tetrahydroanthranilsäureester* (III.). Es zeigte sich nun, daß bei der weiteren Einw. von Ammoniak die Estergruppe dieser Körper intakt bleibt. Auch mit Anilin entsteht kein Anilid, sondern die bicyclische Verb. IV., d. h. es tritt einfache Abspaltung von Äthylalkohol ein. Erhitzt man dagegen Tetrahydroanthranilsäureester längere Zeit für sich, so tritt bimolekulare Ringbildung zu V. ein. In ähnlicher Weise wurden mit Hydrazinen Harnstoff und Amidinen heterocyclische Verbb. erhalten.

Experimenteller Teil. *Tetrahydromethylantranilsäureester* (VI.) (HESSE, LIEBIGS Ann. 342. 323; C. 1905. II. 1792) verändert sich mit Ammoniak auch bei

höherer Temp. nicht weiter. Erhitzt man denselben Ester mit der äquivalenten Menge Anilin bis zum Sieden (200°) so resultiert eine *Verbindung* $C_8H_{11}ON$ (VII.). Nadeln aus Methylalkohol; F. 261° unter Zers. Erhitzt man 2 g desselben Esters für sich auf 280°, so entsteht eine *Verb.* $C_{10}H_{13}O_2N_2$ (VIII.). Gelblich weißer Nd. aus h. A.; F. über 300°.



Methyl-4-hexanon-2-carbonester-1 liefert bei der Einw. von Hexahydroanilin anscheinend ebenfalls die Verb. $C_8H_{11}ON$ (VII.), indem intermediär wohl Antranilsäureester gebildet wird. Erhitzt man den Ester mit Anilin 5 Min. zum Sieden, so entsteht das *Anilid der Methyl-4-phenyltetrahydroantraniensäure* (IX.). Dunkelgelbe Krystalle aus Ä.; F. 130°; zwl. in Ä. Der gleiche Ester liefert im Methylalkohol mit Benzylamin unter starker Selbsterwärmung *Methyl-4-benzyltetrahydroantraniensäureester*, $C_{17}H_{23}O_2N$ (X.). Gelbe Krystalle aus Methylalkohol; F. 61°. Rk. mit einem zweiten Mol. Benzylamin konnte nicht erzielt werden. Salpetrige S. liefert keine Nitroverb. *Verb.* $C_{15}H_{23}O_2N$ (XI.) (*N-Piperido-2-methyl-4-tetrahydrobenzoesäureester*) entsteht aus dem Methyl-4-hexanon-2-carbonester-1 mit der entsprechenden Menge Piperidin beim Erhitzen. Krystalle aus A., F. 123°. — *Methyltetrahydrobenzoylenharnstoff*, $C_9H_{12}O_2N_2$ (XII.) entsteht durch Einw. von Harnstoff auf den Methyl-4-hexanon-2-carbonester-1 bei Ggw. von Natriumäthylat in alkoh. Lsg. unter Erwärmung. Weiße Krystalle aus Methylalkohol, wl. in sd. W. — *Methylphenylmonoketotetrahydrochinazolin* (? d. Ref.), $C_{15}H_{26}ON_2$ (XIII.). Eine methylalkoh. Lsg. von Benzamidinchlorhydrat wird mit der berechneten Menge Natriummethylat versetzt, von Kochsalz abfiltriert und mit der berechneten Menge Methyl-4-hexanon-2-carbonester-1 gelinde erwärmt. Weißer, in W., A. u. Ä. swl. Nd.; F. 227°. — *Piperazindimethylhexencarbonester* (? d. Ref.), $C_9H_{23}O_4N_2$ (XIV.).

Aus Methyl-4-hexanon-2-carbonester-1 mit der molekularen Menge Piperazin im Rohr bei 150° (3 $\frac{1}{2}$ Stdn.). Krystalle aus Methylalkohol; F. 216°.

Cyclohexanon-2-carbonester-1 liefert beim Erhitzen mit Anilin *Phenyltetrahydro-anthranilsäureester*, C₁₅H₁₉O₂N (XV.). Krystalle aus Methylalkohol; F. 29°. Mit Piperazin gibt derselbe Ester im Rohr bei 250° (4 Stdn.) eine *Verb.* C₁₁H₁₈ON₂ von der Konstitution XVI. Krystalle aus Methylalkohol; F. 280°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 102—25. 22/1. 1909. [Dez. 1908.] Göttingen.) POSNER.

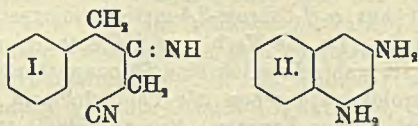
Ernst Deussen, *Untersuchungen in der Sesquiterpenreihe.* (Mitbearbeitet von A. Lösche.) A. Über den Abbau von „Caryophyllen“. Das nach DEUSSEN und LEWINSOHN (LIEBIGS Ann. 359. 246; C. 1908. I. 1932) aus 2, vielleicht auch aus 3 isomeren KW-stoffen bestehende „Caryophyllen“ ($\alpha = -14^\circ$) liefert bei der Oxydation mit KMnO₄ in W. bei 0° eine bei 120,5° schm. *Verb.* C₁₆H₂₂O₄ mit den Eigenschaften eines *Glykols*. Aus den nach ihrer Abscheidung hinterbleibenden öligen K-Salzen macht verd. H₂SO₄ ein Säuregemisch frei, das unter Hinterlassung beträchtlicher Rückstände bei 4 mm Druck zwischen 170—230° als gelbes Öl übergeht. Namentlich aus den höher sd. Anteilen des Destillats schieden sich langsam Krystalle ab; die flüssig bleibenden Anteile stellen eine *Aldehyd- oder Ketosäure* C₁₀H₁₆O₃ (Kp.₁₆ 186—189°) dar, deren *Semicarbazon*, C₁₁H₁₉O₃N₂, aus verd. A. in Nadelchen vom F. 186° ausfällt. — Die *krystallisierte Säure* hat die Zus. C₈H₈O₄ und zeigt manche Ähnlichkeit mit der isomeren Δ^4 -Dihydrophthalsäure von BAEYER, ist aber mit dieser nicht identisch. Sie scheidet sich aus Chlf.-A. in rosettenförmig angeordneten Nadelchen, aus verd. A. in vierkantigen Säulen vom F. 179,5—180,5° ab, die unzers. sublimieren und in Chlf., A., h. W. l. sind; durch die Titration wurde die S. als einbasisch erkannt. — Als das gleiche Caryophyllen in stark gekühltem was. Aceton mit der 2 Atomen O entsprechenden Menge KMnO₄ oxydiert wurde, entstand ein *Glykol* C₁₀H₁₈O₃; Nadelchen aus Bzl.; F. 145—146°; l. in W., A. und den meisten anderen organischen Solvenzien, unl. in k. Bzl.; bei der Einw. verd. H₂SO₄ scheint (unter Verbreitung eines camphenartigen Geruches) eine *Verb.* C₁₀H₁₆O₃ zu entstehen.

B. Über einen neuen Bestandteil der Nelkenstielöl-Sesquiterpene. Das von Eugenol befreite Material hinterläßt bei langsamem Destillieren im Vakuum ein gelbbraunes Öl, das mit A. einen weißen, voluminösen Nd. gibt. Diese in den Nelkenstielöl-Sesquiterpenen in einer Menge von etwa 0,1% vorhandene *Substanz* hat die Zus. C₂₁H₃₀O, aber das 5fache Mol.-Gew.; Kp.₂ oberhalb 200° (unter partieller Zers.); F. 146° (unscharf); ll. in Chlf., Bzl., unl. in A., W. — Eine gleichfalls amorphe, nur um 2 Atome H reichere *Verb.* haben SACK und TOLLENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4114; C. 1904. II. 1655) im sogenannten Borneo-Bresk aufgefunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 376—81 u. 680. 6. [20.] Februar. [12/1.] Leipzig. Lab. f. Angew. Chemie von BECKMANN.) STELZNER.

W. Jaworski, *Über die Reaktion von Magnesium auf ein Gemisch von Allylbromid und Ketone der Terpenreihe.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. stellt einige Zahlen einer früheren Arbeit zurecht (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 782; C. 1908. II. 1412). Es soll heißen nicht „bei 15 g Mg“, sondern „bei 1,5 g Mg“. Ferner ist die Ausbeute an Allyldimethylcarbinol 75,4%, an Allylmethylphenylcarbinol 77,3%. — Folgende *Verb.* wurden vorläufig erhalten: mit Menthon — *Allyl-3-menthanol-3*, K.₂₂ 130°, mit Campher — *Allyl-2-borneol*, Kp.₃₀ 130°, mit Pulegon *Δ(8)-Allyl-3-p-menthanol-3*, Kp.₂₇ 135°. Ausbeuten sind bis 90%. — Außerdem wurde die Rk. mit Piperonal, Furfurol, Methyloxyd, Benzylidenaceton und Benzil in Angriff genommen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1746—48. 22/11. [Nov.] 1908. Kiew.) FRÖHLICH.

W. Jaworski, *Über den Ersatz des Zinks durch Magnesium bei der Synthese ungesättigter Alkohole.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 435—38. — C. 1908. II. 1412 und vorstehendes Referat.) FRÖHLICH.

Stanley Robert Best und Jocelyn Field Thorpe, *Bildung und Reaktionen von Iminoverbindungen.* VII. Teil. *Die Bildung von 1,3-Naphthylendiamin aus β -Imino- α -cyan- γ -phenylpropan.* (Teil VI.: Journ. Chem. Soc. London 93. 165; C. 1908. I. 1274.) Die bisher zur Naphthalinderivaten kondensierten Iminonitrile (Journ. Chem. Soc. London 91. 1687; C. 1907. II. 2053) enthielten stets in α -Stellung zur Nitrilgruppe das Carboxäthyl. Um nun zu beweisen, daß diese Rk. allgemein anwendbar ist, wurde das β -Imino- α -cyan- γ -phenylpropan (I.) durch konz. H_2SO_4 in 1,3-Naphthylendiamin (II.) übergeführt. Die Darst. dieses Iminonitrils



gelang nur durch Hydrolyse des β -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäureäthylesters (Journ. Chem. Soc. London 89. 1906; C. 1907. I. 723) mittels alkoh. Natriumäthylats und darauffolgende CO_2 -Abspaltung aus

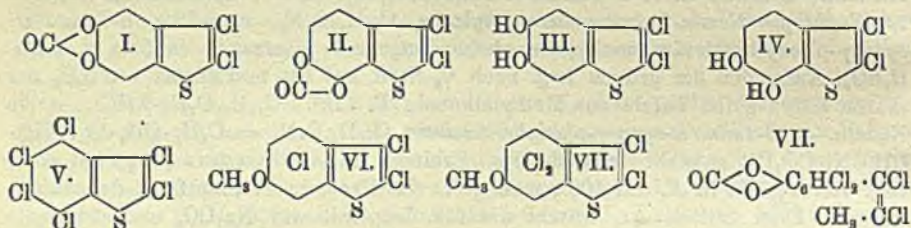
der freien S.; denn wenn man mit methylalkoh. KOH arbeitet, so wird der Äthylester nur in den Methyl ester verwandelt, während in Ggw. von W. die Imino-gruppe hydrolytisch abgespalten wird.

Experimentelles, β -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäuremethylester, $C_{13}H_{11}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2CH_3$, aus 10 g β -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäureäthylester bei 1-stünd. Kochen mit 2,4 g KOH in Methylalkohol, Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 98°. — α -Cyan- γ -phenylacetessigsäuremethylester, $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2CH_3$, Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 53° (vergl. HALLER, BLANC, C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1591; C. 1900. II. 173). — 1,3-Naphthylendiamin-2-carbonsäuremethylester, $C_{13}H_{11}O_2N_2$, aus 10 g β -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäuremethylester beim langsamen Eintragen in 50 g k. konz. H_2SO_4 , Aufgießen der grünen Lsg. nach $\frac{1}{4}$ Stde. auf Eis und Zusatz von NH_3 zur sauren Lsg., gelbe Tafeln aus Methylalkohol, F. 119°. $C_{13}H_{11}O_2N_2 \cdot 2HCl$, weiße Nadeln. — β -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäure, $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$, entsteht beim 3-stünd. Erhitzen ihres Äthylesters (20 g) mit einer Lsg. von 4 g Na in A. auf 100°; man gießt das Prod. in W., entfernt den unveränderten Ester mittels Ä., wäscht die äth. Lsg. mit wss. Na_2CO_3 und säuert die wss. Lsg. an; farblose Prismen aus A., F. 138° (Zers.), l. in W. $Ag \cdot C_{11}H_9O_2N_2$, weißer, mikrokristallinischer Nd. — Konz. H_2SO_4 lagert die Säure zu 1,3-Naphthylendiamin-3-carbonsäure um. — Bei 140° geht die S. unter CO_2 -Entwicklung in β -Imino- α -cyan- γ -phenylpropan, $C_{10}H_{10}N_2$ (I.), farblose Nadeln aus A., F. 48°, über; zerfällt bei der Hydrolyse mit wss. KOH in Phenyllessigsäure und Malonsäure. — K. konz. H_2SO_4 (9 g) verwandelt das Iminonitril (3 g) in 1,3-Naphthylendiamin, $C_{10}H_{10}N_2$ (II.), Tafeln aus W., F. 96°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 283—84. 30/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 95. 8—15. Januar. Manchester. Univ.) FRANZ.

E. Bourquelot und H. Hérissey, *Über das Bakankosin, ein durch Emulsin spaltbares Glucosid aus den Samen von Strychnos Vacacoua Baill.* (Kurze Ref. nach C. r. de l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 1504; 1908. II. 1929.) Nachzutragen ist folgendes. Zur Darst. des Bakankosins kann man auch in der Weise verfahren, daß man die geschälten, entfetteten, grob gepulverten Samen wiederholt am Rückflußkühler mit Essigester (1000 ccm auf 100 g Pulver) auskocht. Man erhält das Glucosid auf diese Weise gleich in verhältnismäßig sehr reinem Zustande, aber in mangelhafter Ausbeute. Das Bakankosin krystallisiert aus W. nach

WYROUBOW in orthorhombischen Tetraedern, $a:b:c = 0,7089:1:0,9897$; (α)_D des aus reifen Samen mittels 95%ig. A. isolierten Glucosids = $-196,8^\circ$ (0,508 g gel. in 15 cem W.) 1 Teil Bakankosin löst sich bei 20° in 3164,5 Tln. Essigester, 55,7 Tln. 95%ig. A., 12,4 Tln. W., 4,08 Tln. Methylalkohol. (Arch. der Pharm. 247. 56—64. 16/1.) DÜSTERBEHN.

George Barger und Arthur James Ewins, Über die Synthese von Thionaphthenderivaten aus Styrolverbindungen und Thionylchlorid. Beim Vers., 3,4-Methylendioxyphenylmethylcarbinol, $\text{CH}_2 \langle \text{O} \rangle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2$, mittels Thionylchlorid in das betreffende cyclische Carbonat zu verwandeln (vgl. BARGER, S. 526 u. Proceedings Chem Soc. 24. 50; Journ. Chem. Soc. London 93. 563; C. 1908. I. 1689), entsteht zwar ein cyclisches Carbonat, aber es enthält S u. ist von der Zus. $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$. Die gleiche Verb. entsteht aus α, β -Dibrom-3,4-methylendioxytyrol u. Thionylchlorid unter Eliminierung des Br. Da die Verb. nur 2H enthält, muß sie einen kondensierten Ring besitzen u. ist wahrscheinlich eine Thionaphthenverb. der Formel I. oder II. Auch andere Styrolerivate geben mit Thionylchlorid derartige S-Verbb., die aber nicht rein isoliert werden konnten. Nur aus Styrol selbst ließ sich unter Bedingungen, die einer vollständigen Chlorierung günstig sind, Hexachlorthionaphthen (V.) gewinnen. Die erhaltenen Verbb. geben nicht die Indophenirrk., aber einige von ihnen, die wenig Cl enthalten, geben nach der Reduktion mit Isatin und H_2SO_4 eine grüne oder bläulichgrüne Färbung. In allen Fällen wurde ein großer Überschuß von Thionylchlorid mit der Styrolverb. in zugeschmolzenen Röhren auf $180-270^\circ$ erhitzt. Im allgemeinen wurde Dibromstyrol verwendet, da es im Gegensatz zum Dichlorid ein krystallinisches Prod. ergab. Die Ausbeute an Thionaphthenverb. war klein, nur bei der zuerst untersuchten Brenzcatechinverb. betrug sie 70%.

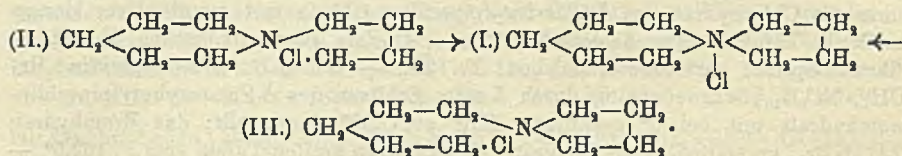


Experimentelles. 1,2-Dichlor-4,5-(oder 5,6-)carbonyldioxythionaphthen, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$ (I. oder II.); aus 2,2 g 3,4-Methylendioxyphenylmethylcarbinol u. 13 g OSCl_2 bei 170° (5 Stdn.); aus 1 g α, β -Dibrom-3,4-methylendioxytyrol u. 5 g OSCl_2 bei $250-260^\circ$ (7 Stdn.); entsteht auch aus dem Äther $(\text{CH}_2 \cdot \text{O} : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHCH}_3)_2\text{O}$, dem Dichlorid $\text{CH}_2\text{O} : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ u. den entsprechenden Chlor- u. Bromhydrinen; weiße Prismen (aus Bzl.), F. 198° ; wird bei gelindem Erwärmen mit 50%ig. wss. Pyridin in einer H-Atmosphäre verseift zu 1,2-Dichlor-4,5-(oder 5,6-)dihydroxythionaphthen, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$ (III. oder IV.); weiße, gelatinöse M. (aus h. Bzl.), F. 148° unter Zers.; l. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln; die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine bläulichgrüne Färbung. — Dibenzoylverb., $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}$; lange, glänzende Nadeln (aus A. und Bzl.), F. 185° . — Hexachlorthionaphthen, $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{S}$ (V.); aus α, β -Dichlorstyrol, besser aus α, β -Dibromstyrol (2 g) mit 5 cem OSCl_2 und 2 cem Sulfurylchlorid bei 270° (13 Stdn.); lange, seidenglänzende, weiße Nadeln (aus Lg.), F. 158° . — Trichlor-5-methoxythionaphthen, $\text{C}_9\text{H}_7\text{OCl}_3\text{S}$ (VI.); aus 1,5 g p-Methoxyphenylmethylcarbinol u. 12 g OSCl_2 bei 200° (3 Stdn.); weiße Nadeln (aus Lg.), F. 153° ; Kp.₁₂ $195-215^\circ$. — Tetrachlor-5-methoxythionaphthen, $\text{C}_9\text{H}_5\text{OCl}_4\text{S}$

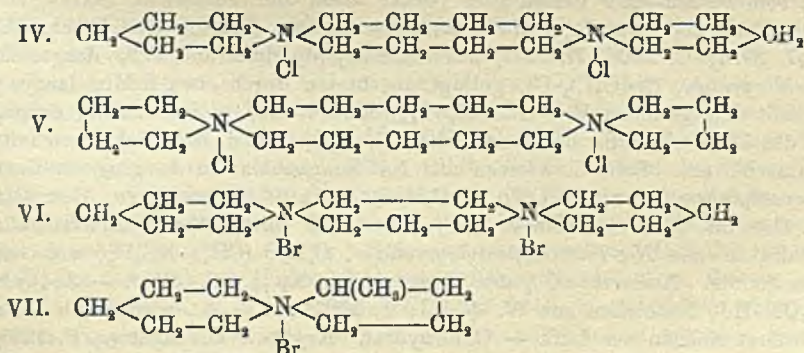
(VII.); aus 1,5 g p-Methoxyphenylmethylcarbinol u. 12 g OSCl_2 bei 180° (8 Stdn.); seidenartige, weiße Nadeln (aus Lg.), F. $109-111^\circ$; Kp.₁₃ $200-225^\circ$. Verb. V. u. VI. entstehen gemeinschaftlich. — Aus *Isosafroldibromid* (3 g; nicht aus dem Dichlorid) und 13 g OSCl_2 bei 220° (7 Stdn.) entsteht *Dichlorcarbonyldioxyethylthionaphthen*, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$ (Krystalle aus Lg., F. 180° ; Methylgruppe wahrscheinlich in 1-Stellung), daneben eine S-freie Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_4$, wahrscheinlich VII., Krystalle (aus Lg.), F. 167° . (Proceedings Chem. Soc. **24**. 237. 28/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London **93**. 2086—90. Dez. 1908. The Wellcome Physiol. Res. Lab. Brockwell Hall. Herne Hill. London.)

BLOCH.

August Albert, *Zur Kenntnis der bicyclischen Quartärbasen*. Wie GABRIEL u. STELZNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2388; C. **96**. II. 1051; vgl. auch GABRIEL, COLMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2875; C. **1906**. II. 1268) gezeigt haben, isomerisiert sich das tertiäre ölige, in Ä. l. *N*- γ -Brompropylpiperidin beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu dem quartären, kristallisierten, in Ä. unl. *N*-Trimethylenpiperylum bromid. — Vf. hat nunmehr auf zwei verschiedenen Wegen das ring-homologe quartäre Chlorid I. gewonnen, u. zwar durch Umlagerung a) des δ -Chlorbutylpiperidins (II.) und b) des isomeren ϵ -Chlorpentylypyrrolidins (III.):



Hierdurch ist gleichzeitig der Beweis geliefert, daß — wenigstens in den behandelten beiden Fällen — der Übergang des tertiären in das quartäre Chlorid monomolekular, und nicht etwa dimolekular verläuft, denn sonst müßte aus dem Piperidinderivat das Dichlorid IV., aus dem Pyrrolidinderivat aber das Salz V. entstanden sein. — Eine Verschiedenheit der auf den Wegen a) u. b) dargestellten Prodd. hätte übrigens auch stereochemischer Natur (vgl. hierzu MEISENHEIMER, S. 275) sein können, denn ASCHAN (Ztschr. f. physik. Ch. **46**. 293; C. **1904**. I. 673) hat festgestellt, daß das diquartäre Bromid VI. in zwei verschiedenen Formen auftritt, je nachdem man es aus Äthylendipiperidid + Trimethylenbromid oder aus Trimethylendipiperidid + Äthylendibromid herstellt. — Das Methylderivat VII. des vom Vf. beschriebenen Bromids haben SCHOLTZ u. FRIEMEHLT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 848; C. **99**. I. 1031), bezw. v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4354; C. **1907**. I. 350) schon auf anderen Wegen erhalten.



Bei Veres., das δ -Phenoxybutylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, mittels

salpetriger S. in den δ -Phenoxybutylalkohol, $C_8H_9O \cdot (CH_2)_4 \cdot OH$, zu verwandeln, entwickelten sich bei Anwendung des Chlorhydrats nur etwa 15%, bei Anwendung des Oxalats, $C_{12}H_{17}O_6N + H_2O$ (in W. swl. quadratische Täfelchen, F. 174°), dagegen 70% der theoretischen Menge Stickstoff. Der Phenol- δ -oxybutyläther ist ein Öl, und auch das aus ihm durch Erwärmen mit PCl_5 darstellbare δ -Phenoxybutylchlorid erstarrte nicht; es wurde deshalb direkt durch 5-stdg. Erwärmen mit Piperidin in δ -Phenoxybutylpiperidin übergeführt, das als Jodhydrat (s. w. u.) isoliert werden konnte. — Die Ausbeute an δ -Chlorbutylphenyläther war jedoch bei diesem Verfahren gering; sie wurde wesentlich besser, als das δ -Phenoxybutylamin nach v. BRAUN benzozyliert und dann mit PCl_5 gespalten wurde. Das δ -Phenoxybutylpiperidin, $C_8H_9O \cdot (CH_2)_4 \cdot NC_5H_{10}$, aus dem Chlorderivat durch 4-stdg. Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Piperidin darstellbar, siedet zwischen 316—320°; es wird am besten über das wl. Jodhydrat, $C_{13}H_{18}ON \cdot HJ$ (federförmige Nadelchen aus absol. A.; F. 147°; Ausbeute 62% der Theorie), gereinigt. — Chlorhydrat, Nadeln aus Essigester; F. 156°. — Bromhydrat. Platte Nadeln aus A.; F. 159°. — Pikrat. Verästelte Nadelchen; F. 120—121°. — $HgCl_2$ -Doppelsalz. Nadelchen; F. 138°. — Au-Salz. Krystallkörnchen, F. 121°. — Durch 5-stdg. Erhitzen mit rauchender HCl auf 150° und Verjagen des abgespaltenen Phenols durch Eindampfen mit W. resultierte das Chlorhydrat des δ -Chlorbutylpiperidins (II.) in fast quantitativer Menge. In W. ll. Täfelchen aus Aceton; F. 162°. — Au-Salz, Krystallkörnchen, F. 93°. — Pikrat. Spitze, verästelte Nadelchen, F. 132°. — Das δ -Brombutylpiperidin, $Br(CH_2)_4 \cdot NC_5H_{10}$, wurde analog durch 5-stdg. Erhitzen des δ -Phenoxybutylpiperidinbromhydrats mit bei 0° gesättigter HBr auf 150° dargestellt; das Bromhydrat, $C_9H_{13}NBr_2$, kristallisiert aus Essigester + Aceton in breiten Tafeln vom F. 162,5°. — Die Umlagerung des δ -Chlorbutylpiperidins in das *N*-Tetramethylenpiperylumchlorid (I.) vollzog sich leicht (partiell schon in der Kälte) beim Eindampfen der äth. Lsg. Das quartäre Chlorid hinterblieb hierbei in äußerst hygroskopischen, in Ä. unl. Schuppen, deren wss. Lsg. vollkommen neutral reagiert und auf Zusatz von festem Kali das unveränderte Chlorid ausscheidet. — Au-Salz. Rechteckige Tafeln; F. 246°. — Pikrat. Federförmige Nadelchen aus A., schäumt bei 232° auf und ist bei 234° in eine dunkelrotbraune Fl. verwandelt. — Die Verb. $C_9H_{13}NCl + 6HgCl_2$ ist in k. W. wl. und scheidet sich aus Sublimatlg. in derben, in HCl ll. Nadeln vom F. 229° ab. — Pt-Salz. Kleine Prismen, F. ca. 237° unter Aufschäumen. — Die B. des quartären Bromids, $(CH_2)_6N(Br)(CH_2)_4$, aus dem δ -Brombutylpiperidin geht schon in der Kälte zu Ende; dementsprechend erhält man beim Zufügen von NaOH zur wss. Lsg. des Bromhydrats der tertiären Base direkt das Tetramethylenpiperylumbromid als in Ä. unl. Öl, das mit Pikrinsäure das oben beschriebene Pikrat vom F. 232—234° liefert.

Die Entfernung des Benzonnitrils aus dem nach v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2916; C. 1904. II. 1237) aus *N*-Benzoylpiperidin und PCl_5 dargestellten 1,5-Dichlorpentan, $Cl \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$, gelingt am besten durch etwa 5 Min. langes Erhitzen mit dem gleichen Vol. konz. H_2SO_4 ; schüttelt man hierbei tüchtig durch, so bleibt das Dichlorparaffin im wesentlichen unangegriffen u. läßt sich dann mittels Bzl. ausschütteln. Beim Erwärmen mit Natriumphenolat in A. ging es in den ε -Chlorpentyphenyläther, $Cl \cdot (CH_2)_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ (v. BRAUN, STEINDORFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 961; C. 1905. I. 1008), über, der durch 4-stdg. Erwärmen mit Pyrrolidin in das *N*- ε -Phenoxypropylpyrrolidin, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_5 \cdot NC_4H_8$, verwandelt werden konnte. Ausbeute 60% der Theorie. Öl, Kp_{760} 317—318°. — Jodhydrat, $C_{11}H_{15}ON \cdot HJ$, Nadelchen aus W. + HJ; F. 109°; sll. in A., wird durch W. zerlegt, bräunt sich an der Luft. — Chlorhydrat. Krystalle aus Aceton; F. 139°, in W. ll. — Au-Salz. Dunkelorange, wl. Krystallkörnchen; F. 109°. — Pikrat. Wl. Nadelchen; F. 99—100°. — Durch 4-stdg. Erhitzen mit HCl auf 150° ließ sich die

Phenoxygruppe abspalten; das ϵ -Chlorpentylpyrrolidin (III.) hinterbleibt beim Eindampfen als stark hygroskopisches Chlorhydrat in gelblichen Krystallen. Schwer l. sind das Pikrat, $C_9H_{15}NCl \cdot C_6H_5O_7N_3$ (Nadelbüschel, die bei 123° sintern, bei 125° zu einer trüben und bei 126° zu einer klaren Fl. schm.), und das Pikrolonat, $C_9H_{15}NCl \cdot C_{10}H_8O_6N_4$ (blattförmig angeordnete Nadelchen aus A.; F. 128°). — Zur Umwandlung in das *N*-Pentamethylenpyrrolidiniumchlorid (I.) macht man aus der konz., gekühlten wss. Lsg. des Chlorhydrats die Base frei, nimmt sie in Ä. auf und verdampft auf dem Wasserbade. Das über das $HgCl_2$ -Doppelsalz gereinigte Prod. erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem w. o. als *N*-Tetramethylenpiperyliumchlorid beschriebenen Körper. — Während im eingangs erwähnten Trimethylenpiperyliumchlorid schon bei 100° der 4-gliedrige Ring hydrolytisch aufspaltbar ist, blieb das ringhomologe, spirocyclische System I. beim Eindampfen mit W. oder HCl, sowie beim Erhitzen mit HCl auf 150° unverändert; die Schließung und Öffnung des Doppelringes ist in diesem Fall mithin kein reversibler Prozeß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 545—56. 6/2. [28/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

August Albert, *Über einige Abkömmlinge der ϵ -Aminocapronsäure*. Wie GABRIEL und COLMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2015; C. 1908. II. 305) bereits andeuteten, erhält man die ϵ -Aminocapronsäure durch Verseifen des δ -Phthaliminobutylmalonesters zur S. und Abspalten von CO_2 aus letzterer. — Vf. gewann den von GABRIEL und MAASS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1269; C. 99. I. 1285) als Öl beschriebenen Ester $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, aus PAa. in spitzen Nadeln vom F. 46° . — Durch kurzes Kochen mit HJ wurde der Ester zur δ -Phthaliminobutylmalonsäure, $C_{16}H_{15}O_8N$, verseift; sternförmig angeordnete Nadeln aus Essigester + Bzl., die bei 125° sintern u. bei 127° aufschäumen. — Die S. geht zwar beim Schmelzen unter Verlust von CO_2 in die ϵ -Phthaliminocapronsäure über, da die Ausbeute aber nur 16% des schon an u. für sich schwer zugänglichen Ausgangsmaterials betrug, so stellte Vf. die gesuchte S. noch auf folgendem Wege dar: 1,5-Dichlorpentan (vgl. das voranstehende Ref.) wurde durch 7-stünd. Kochen mit Kaliumcyanid in verd. A. in ϵ -Chlorcapronitril, $Cl \cdot (CH_2)_5 \cdot CN$ (vgl. auch v. BRAUN, STEINDORFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 177; C. 1905. I. 506) verwandelt, das sich in der Fraktion 242 — 250° des Prod. ansammelte. Die Ausbeute betrug zwar nur 32% des Dichlorparaffins, doch wurden von letzterem 34% zurückgewonnen. — Das durch 1-stünd. Erhitzen mit Phthalimidkalium auf 210° dargestellte rohe ϵ -Phthaliminocapronitril, $C_6H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_5 \cdot CN$, blieb ölig; durch kurzes Erwärmen mit konz. H_2SO_4 ging es in ϵ -Phthaliminocapronamid, $C_6H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot NH_2$ (Schuppen aus A.; F. 158°), durch 15 Minuten langes Kochen mit verd. S. in ϵ -Phthaliminocapronsäure selbst über. Ausbeute ca. 40% der Theorie, bezogen auf das Chlorcapronitril, bzw. 12% bezogen auf das Pentamethylenchlorid. — Die bei 107 — $107,5^\circ$ schm. S. ließ sich nach dem Verf. von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2647; C. 1907. II. 330) in die α -Brom- ϵ -phthaliminocapronsäure, $C_6H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_4 \cdot CHBr \cdot COOH$, verwandeln; Krystallkörner aus verd. A.; F. 153 — $153,5^\circ$; durch Austausch des Halogens gegen NH_2 und Abspalten des Phthalsäurerestes dürfte aus dieser Säure die α, ϵ -Diaminocapronsäure (*i*-Lysin) erhältlich sein. — Die ϵ -Benzoylaminoapronsäure, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$, hat GABRIEL aus ihrem leicht zugänglichen Nitril (vgl. v. BRAUN, STEINDORFF, l. c.) hergestellt u. sie mittels PCl_5 oder $SOCl_2$ in das Chlorid übergeführt; letzteres reagiert ähnlich wie die Phthalylverb. mit Na-Acetessigester, Benzol + $AlCl_3$ etc. und soll deshalb zu Synthesen verwendet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 556—58. 6/2. 28/1. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Samuel Edward Sheppard, *Die optischen und sensibilisierenden Eigenschaften der Isocyaninfarbstoffe.* (Journ. Chem. Soc. London 95. 15—19. Jan. — C. 1909. I. 85.) FRANZ.

C. Engler, *Berichtende Bemerkung über das Pseudoconhydrin.* Der Vf. teilt mit, daß mit Rücksicht auf die Unterss. von LÖFFLER (S. 552) kein Grund vorliegt, an der von ihm früher vertretenen Überführbarkeit des *Pseudoconhydrins in Conhydrin* festzuhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 559. 6/2. [26/1.]) SCHMIDT.

Victor Herbert Veley, *Die Affinitätskonstanten des Tropins und seiner Derivate.* Bei der Best. der *Affinitätskonstanten* mit Hilfe von Methylorange (vgl. S. 661) erweist sich *Tropin* als eine wesentlich schwächere Base als Piperidin. *Anhydroekgonin* ist stärker basisch als *Ekgonin*, die Eigenschaften eines amphoteren Elektrolyten besitzt. *Benzoyl-ekgonin* vereinigt sich in verd. Lsg. nicht mit HCl. *Cocain* ist eine relativ starke Base, aber schwächer als NH_3 ; seine *Affinitätskonstante* wurde durch Ermittlung der bis zur beginnenden Fällung zu einer Lsg. von Cocainchlorhydrat zuzusetzenden Menge NaOH, in Form einer Boraxlsg. angewendet, zu $2,5 \times 10^{-7}$ gefunden; diesem Wert entspricht das Verhalten des Chlorhydrats gegen Methylorange. Die Chlorhydrate von *Atropin*, *Homatropin* und *Hyoscyamin* lassen auch nach mehrstündigem Kochen ihrer wss. Lsgg. keine Anzeichen von Hydrolyse erkennen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 280—81. 30/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 95. 1—8. Jan. 1909.) FRANZ.

Hermann Emde, *Zu J. Gadamer: Über die Isomerie von Ephedrin und Pseudoephedrin.* Vf. erwidert auf die Ausführungen von J. GADAMER (S. 29), daß er sich in der Frage, in welchem der beiden a. Systeme die Umlagerung stattfindet, keineswegs zugunsten des die Stickstoffgruppe führenden Kohlenstoffatoms entschieden, sondern diese Frage als eine offene bezeichnet habe. (Arch. der Pharm. 247. 54—55. 16/1. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Ernst Schmidt, *Über das Scopolin.* (Vgl. Arch. der Pharm. 243. 559; C. 1906. I. 141.) In Übereinstimmung mit der Ansicht des Vfs., daß auch das zweite, äther- bzw. morpholinartig gebundene O-Atom des Scopolins, welches bei dem Übergang des Scopolins in Hydroscopolin in eine OH-Gruppe verwandelt wird, nicht im Pyridinkern enthalten ist, liefert das *Hydroscopolin* bei vorsichtiger Oxydation durch Chromsäure eine *Methylpiperidindicarbonensäure*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$, tafelförmige, wasserhelle Krystalle, F. 214—216° unter CO_2 -Entw. Diese S. erfordert bei der Titration zwar nur 1 Mol. KOH bis zum Farbumschlag, dürfte aber nach der Zus. des in prächtig lasurblauen Nadeln krystallisierenden Kupfersalzes eine Dicarbonsäure sein. Chlorhydrat, glasglänzende, vielfächige Krystalle, F. 224 bis 225° unter CO_2 -Entw. Das Aurichlorid bildet großblättrige, gelbe Krystalle. — Zur weiteren Identifizierung dieser Dicarbonsäure hat Vf. die N-Methyl- α, α' -piperidindicarbonensäure synthetisch darzustellen versucht. Zu diesem Zwecke wurde α, α' -Dimethylpyridin mit KMnO_4 oxydiert und dabei α, α' -Pyridindicarbonensäure, F. 236°, und Methylpyridinmonocarbonsäure, F. 129° wasserfrei, erhalten. Auf elektrolytischem Wege reduziert, ging die Dicarbonsäure in ein Gemisch von 2 isomeren, hydrierten Dicarbonensäuren, F. 206—207° und F. 158°, über, von denen die eine sich in die andere umlagern läßt. Diese hydrierten SS. werden zurzeit methyliert. (Arch. der Pharm. 247. 79—80. 16/1.) DÜSTERBEHN.

A. Étard und A. Vila, *Versuche über die molekulare Analyse der Protoplasmidien.* In dem Ref. auf S. 386 muß es statt Menthol *Methylalkohol* und statt Bariummetholat *Bariummethylat* heißen. LÖB.

P. A. Levene und W. A. Jacobs, *Über Inosinsäure*. (II. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2703; C. 1908. II. 1610.) Die Vf. erbringen weitere Beweise für ihre Ansicht, daß im Inosinsäuremolekül das Purin glucosidartig an Zucker gebunden ist, und die Phosphorsäure esterartig an einem Hydroxyl des Zuckers steht. Beim 6-stdg. Erhitzen einer Lsg. von 5 g des Bariumsalzes der Inosinsäure in 200 ccm W. im Rohr auf 125–130° wird die Phosphorsäure als Bariumphosphat abgespalten, während die resultierende Fl. keinen Pentose- oder Hypoxanthingehalt zeigte. Aus dieser Lsg. wurde nach dem Verf. von HAISER und WENZEL (Monatshefte f. Chemie 29. 157; C. 1908. II. 234) ein Zucker-Hypoxanthinkomplex erhalten, welcher sich als *Inosin*, $C_{10}H_{12}O_8N_4$, erwies. Die luft-trockene Verb. enthält 1 Mol. H_2O , beginnt bei 85° (korr.) zu sintern, F. 89–90° zu blasenhaltiger Fl., bläht sich bei weiterem Erhitzen auf; vakuumtrocken beginnt die Substanz gegen 215° zu verkohlen. Weiße, perlmutterglänzende Nadeln, u. Mk. rechtwinklige Tafeln. — Bei längerem Erhitzen des inosinsauren Ba mit W. läßt sich aus dem Reaktionsgemisch *Carnin*, das anscheinend ein Spaltungsprod. der Inosinsäure ist, isolieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 335–38. 6/2. 1909. [21/12. 1908.] New-York. ROCKEFELLER Inst. f. Medical Research.) HÖHN.

E. Salkowski, *Über das Ferratin Schmiedebergs*. Die von SCHMIEDEBERG aus Schweineleber dargestellte Substanz ist keine „*Ferrialbuminsäure*“, sondern ein Nucleoprotein mit sehr schwankendem Eisengehalt. Vf. ist mit ABDERHALDEN der Ansicht, daß für die Verwertung des Eisens im Organismus nur das anorganische Eisen in Betracht kommt. Auch für das „*Ferratin*“ (Ferrialbuminsäure) ist anzunehmen, daß im Organismus das Eisen desselben in die ionisierte Form übergeht; eine direkte Ablagerung der Ferrialbuminsäure im Organismus ist nicht nachgewiesen und durchaus unwahrscheinlich. — Die Bezeichnung „*Ferratin*“ muß für das Nucleoprotein der Leber fallen gelassen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 282–89. 26/1. 1909. [9/12. 1908.] Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Vittorio Scaffidi, *Über das Nucleoprotein der Schweinsleber*. Vf. stellte aus Schweinsleber mittels Auskochen und Ausfällung mit Essigsäure oder Ausfällung mit Weinsäure eine Substanz dar, die die Eigenschaften des Nucleoproteids besitzt; sie enthält ca. 12% N, eine Phosphorgruppe, eine Puringruppe (Purin-N 3,48 und 3,73%), zeigt mit Orcinsalzsäure und Phloroglucinsalzsäure die Rk. der Pentose; sie enthält immer Eisen in etwas schwankenden Mengen (0,54–3,59%). Gehalt an P 2,92–2,94%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 272–81. 26/1. 1909. [9/2. 1908.] Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ. u. Neapel Inst. f. allg. Pathol.) RONA.

Physiologische Chemie.

Richard Willstätter, *Über den Calcium- und Magnesiumgehalt einiger Pflanzensamen*. (Vgl. E. SCHULZE, GODET, S. 196.) Der Vf. gibt in einer Tabelle den von anderen Autoren gefundenen Mg- u. Ca-Gehalt der Aschen von sechs Gramineenmehlen u. einem Dicotyledonenmehl (Buchweizen) wieder (von Weizen eine gröbere Mehlsorte). Aus diesen Analysen ersieht man, daß in den Samen der Getreidearten, im Mehl und in der Kleie, der Gehalt an Magnesia, deren die Pflanze zur B. des Chlorophylls bedarf, durchwegs den Kalkgehalt erheblich übertrifft. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 438–39. 10/2. [5/1.]) BLOCH.

E. Couperot, *Verluste an Nitraten und Cyanwasserstoffsäure bei den diese Stoffe enthaltenden Pflanzen während des Trocknens*. Vf. hat den Glucosid- und

Nitratgehalt der Blätter, Rinde, Knospen, Blüten u. grünen Beeren von *Sambucus nigra*, *laciniata* und *racemosa* — *Sambucus racemosa* enthält nur Nitrat — in frischem und getrocknetem Zustande untersucht und festgestellt, daß diese Organe 20—50% ihres Glucosid- u. Nitratgehaltes während des Trocknens verlieren, wenn dieser Proceß in der in den Apotheken üblichen Weise erfolgt. Während des Trocknens leben die Zellen noch eine Zeitlang weiter und verbrauchen die in den Organen enthaltenen Reservestoffe. Werden die Blätter z. B. sogleich bei 60° getrocknet, so tritt ein Verlust an Glucosid und Nitrat überhaupt nicht ein. Die Wrkg. von Mikroorganismen war ausgeschlossen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 100—2. 1/2.) DÜSTERBEHN.

Franz Rosenberger, *Zum Nachweis der Cyclosen im Tierkörper. Erwidernng an Herrn Starkenstein.* Vf. begegnet den Einwänden, die STARKENSTEIN gegen seine Methode zur Isolierung des Inosits erhoben hat (vgl. S. 202). (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 369—372. 26/1. [3/1.] München.) RONA.

Carl Th. Mörner, *Über Dicalciumphosphat als Sediment im Harn.* Dicalciumphosphat, $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, richtiger $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, wenn es als Sediment im Harn auftritt, ist stets krystallisiert (rhombische Tafeln frei oder in Rosetten) und farblos. Gegen Verwechslungen mit Alkaliurat schützt die leichte Löslichkeit des Dicalciumphosphats in verd. S. Zu ihrer Entstehung muß die Rk. des Harnes annähernd neutral sein, ferner muß der Gehalt des Harnes an Ca höher sein, als der, der meistens im normalen Harn vorhanden ist, auch darf der Harn nicht abnorm reich an NaCl sein. Um zu Demonstrationszwecken ein Dicalciumphosphatsediment ohne Schwierigkeit darzustellen, empfiehlt Vf., zu 100 ccm frischem nicht alkalischem Harn 3 ccm Anilin (Umschütteln!) und 20 ccm A. (90%ig.) zuzusetzen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 440—51. 10/2. [6/1.]) RONA.

Carl Th. Mörner, *Prüfung des Rogens von Meerbarsch bezüglich des Vorkommens von Percaglobulin.* Prüfung des Rogens von Meerbarsch auf Percaglobulin ergab ein negatives Resultat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 452—53. 10/2. [6/1.]) RONA.

G. Lockemann, J. Thies und H. Wichern, *Beiträge zur Kenntnis der Katalase des Blutes.* Die Unterss. führen zu folgenden Ergebnissen. NaCl wirkt auf die Zers. des H_2O_2 durch Licht hemmend ein, und zwar bei geringerer Lichtstärke mehr als bei größerer. Die Best. der Katalasenzahlen des Blutes nach der Methode von JOLLES ergibt gleichmäßigere Werte, wenn das Blut mit physiologischer NaCl-Lsg., als wenn es mit W. verd. ist. Zusatz von NaCl wirkt auf die Katalasenrk. hemmend; Na_2SO_4 ist fast wirkungslos. Von Eisensalzen: Ferroammoniumsulfat, Ferriammoniumsulfat, Ferrichlorid wirkt das erste am wenigsten, das letzte am stärksten zersetzend auf H_2O_2 ein. Zusatz geringer Mengen Eisensalze zu den Blutverdünnungen hemmt die Katalasenrk. — Die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalasen in der Blutverdünnung mit NaCl-Lsg. ($\frac{1}{100}$) wächst mit steigender Temp. von 0—10°. Über 10° tritt nur in den ersten Minuten Reaktionsbeschleunigung ein; im weiteren Verlaufe macht sich schon die mit steigender Temp. zunehmende zerstörende Wirkung des Superoxyds auf das Katalasenferment bemerkbar. Der Temperaturkoeffizient der Blutkatalase (in NaCl-Lsg.) hat für das Intervall 0—10° Werte zwischen 1,2 und 1,7. Für 10—20° ist er nur während der ersten 30 Min., für 20—30° nur während der ersten 15 Min. größer als 1. Als Temperaturoptimum ist 10° zu bezeichnen. — Die Katalasenrk. des Blutes in wss. Verdünnung verläuft unter 20° viel schneller als die des mit NaCl-Lsg. verd. Blutes. Bei 0° ist die Reaktionskonstante der wss. Lsg. drei- bis viermal größer als die der Verdünnung

mit NaCl-Lsg. Der Temperaturkoeffizient der wss. Blutlsg. wurde für das Intervall 0—10° zu 1,6—1,86 gefunden. Bei Temp. über 20° wird die Katalase in wss. Blutlsg. schneller wirkungslos als in der Verdünnung mit NaCl-Lsg. — Das Licht wirkt auf die Katalase sowohl während der Aufbewahrung der Blutlsg. als auch während der Rk. hemmend ein. Die nachteilige Wrkg. während der Rk. macht sich schon im diffusen Tageslicht deutlich bemerkbar, und zwar tritt sie beim späteren Verlauf der Rk. stärker hervor als zu Beginn. Die Reihenfolge in der Wirkungsstärke der verschiedenen Lichtarten ist Weiß > Blau > Rot > Dunkel. — Röntgenstrahlen sind auf die Wirksamkeit der Blutkatalase ohne merklichen Einfluß, weder wenn die Bestrahlung vor, noch wenn sie während der Rk. stattfindet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 390—431. 10/2. 1909. [26/12. 1908.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ., Med. Klinik d. Univ. Frauenklinik d. Univ. Berlin. K. Inst. f. Infektionskr. Univ. Frauenklinik d. K. Charité.) RONA.

W. Van Dam, *Beitrag zur Kenntnis der Labgerinnung*. Zweck der Unters. war, den Grund zu finden, warum die Milch mancher Kühe nicht gerinnt. Ein Mangel an H-Ionen ist nicht die Ursache, denn der Gehalt an H-Ionen beträgt bei gut gerinnender Milch 0,14 und $0,32 \times 10^{-6}$ normal, für nicht gerinnende Milch 0,16 und $0,22 \times 10^{-6}$. — Die Gerinnungszeit ist umgekehrt proportional den H-Ionen gefunden worden. Mit großer Wahrscheinlichkeit stellte Vf. ferner fest, daß die löslichen Kalksalze keinen oder beinahe keinen Einfluß auf die Gerinnungsgeschwindigkeit ausüben; dagegen machen es die Ergebnisse (näheres vgl. Original) wahrscheinlich, daß die Menge des an Casein gebundenen Kalkes für das Koagulieren maßgebend ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 295—330. 26/1. 1909. [18/12. 1908.] Hoorn. Reichslandw. Versuchsstat.) RONA.

S. Yoshimoto, *Beiträge zur Kenntnis der Autolyse*. Die gebrauchten, konservierenden SS., Borsäure u. Salicylsäure, wirken innerhalb gewisser Konzentrationen im Vergleich zur Norm, d. h. zu Chloroformwasser beschleunigend auf die Fermentwrkg. der Leber. Die Optimumwrkg. für Borsäure liegt bei 1%, für Salicylsäure bei $\frac{1}{2}$ gesättigter Lsg. Bei zunehmender Konzentration der SS. wird die Fermentwrkg. der Leber immer mehr gehemmt, bei Überschuß der Salicylsäure sogar fast vernichtet. Ein ähnliches Verhalten zeigen Senfö u. a. Die optimale Konzentration auf die Fermentwrkg. der Leber ist bei Senfö $\frac{1}{8}$ gesättigte, wss. Lsg., bei A. 5%. Durch gesättigte Senföllsg., wie durch 20%ige Alkohollsg. wird die Fermentwrkg. der Leber bedeutend herabgesetzt. — Die Spaltungsweise des Eiweißmoleküls der Leber unter Wrkg. der CO₂ in Chloroformwasser verhält sich genau wie bei der Normalautolyse. — Unter Voraussetzung einer Konzentration von Borsäure 1%, Salicylsäure $\frac{1}{2}$ gesättigte Lsg., Senfö $\frac{1}{8}$ gesättigte Lsg., A. 5%, gehen bei der Autolyse der Leber von dem Gesamt-N der Leber in Lsg., bei Chlf. 21,59%, bei A. 32,01%, bei Senfö 38,78%, bei Borsäure 40,80%, bei Salicylsäure 47,37%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 341—68. 26/1. 1909. [24/12. 1908.] Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst.) RONA.

Ernst Hellner, *Über die steigende Wirkung des subcutan eingeführten Harnstoffes auf den Eiweißstoffwechsel*. Nach subcutaner Zufuhr von Harnstoff in einer physiologischen ClNa Lsg. steigt die N-Ausscheidung ganz ungemein an, und zwar in bedeutend höherem Grade, als dem mit dem Harnstoff eingeführten N entspricht; es handelt sich hierbei nicht um eine Ausschwemmung N-haltiger Endprodd., sondern um eine durch die Wrkg. des Harnstoffes bedingte Mehrzers. von Körper-eiweiß; diese Mehrzers. erreicht nach Zufuhr von 10,715 g 88,6%, von 1,029 g 38%; im Mittel beträgt die Steigerung der Eiweißzers. 53,4%. Nach Einfuhr von Harn-

stoff in dest. W. tritt scheinbar keine Steigerung der N-Ausscheidung in die Erscheinung. Sie ist aber tatsächlich auch hier vorhanden, indem ohne Harnstoffzusatz durch die Wrkg. des dest. W. eine beträchtliche Senkung des Eiweißumsatzes zu erwarten wäre. (Ztschr. f. Biologie 52. 216—35. 6/2. München. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Kaoru Omi, *Resorptionsversuche an Hunden mit Dünndarmfisteln*. Die Mengen Kochsalz, Traubenzucker, Rohrzucker und „Pepton“, die aus ihren Lsgg. im Dünndarm aufgesaugt werden, nehmen mit der Konzentration der Lsg. zu. — Die Resorption von NaCl erreicht ihr Maximum bei einer Lsg., die annähernd denselben osmotischen Druck wie das Blutserum besitzt. Es liegt beim Jejunum anscheinend etwas höher als beim Ileum. Auch aus Traubenzuckerlsgg. wird am meisten Zucker resorbiert, wenn sie dem Blutserum isotonisch sind. Die günstigste Konzentration für die Rohrzuckerresorption liegt bei etwas mehr als dem halben Druck. Da jedoch der Rohrzucker bei der Resorption gespalten wird, kann angenommen werden, daß auch hier die isotonische Lsg. die für die Resorption günstigste ist. — Die Resorption von W. nimmt bei NaCl, Rohr- und Traubenzucker mit steigender Konzentration ab. Bei einer Konzentration, die wenig höher ist als die isotonische, hört sie vollkommen auf. Beim NaCl und Traubenzucker beginnt diese Abnahme schon bei den schwachen Konzentrationen, beim Rohrzucker mit etwas stärkeren und mit noch stärkeren beim Pepton. — Die Sekretion von Alkali seitens der Darmwand steht in keiner Beziehung zur Resorption, im besonderen des W. — Im Jejunum ist die Resorption von NaCl und Pepton schlechter, die Resorption von Traubenzucker und Rohrzucker besser als im Ileum. Die Sekretion von Alkali ist unter normalen Verhältnissen im Jejunum bedeutend geringer als im Ileum. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 126. 428—52. 9/2. Breslau. Chem. Lab. des Physiol. Inst.) RONA.

Alfred C. Croftan, *Über die Rolle des Dünndarmes bei der Glykogenbildung*. (Vorläufige Mitteilung.) Glucose, Hunden in den Magen eingegeben, führt innerhalb kurzer Zeit zu einer bedeutenden Glykogenvermehrung in der Leber, während langsames Einflößen von Glucose in eine Mesenterialvene, also Eingabe mit Umgehung der Darmwand, nicht zu Glykogenbildung in der Leber führt. Daraus wird der Schluß gezogen, daß Glucose bei der Passage durch die Darmwand eine Umwandlung erfährt, vielleicht unter B. von Glykogenvorstufen, die sie zum Aufbau in Glykogen in der Leber befähigt. Auf einen intermediären Kreislauf der Glucose weist der Befund einer Ausscheidung bedeutender Mengen Glucose in das Dünndarmlumen nach Einflößung von Dextrose in eine Mesenterialvene hin. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 126. 407—15. 9/2. Chicago. Hull Physiolog. Lab. d. Univ.) RONA.

Eduard Pflüger, *Die Leber soll aus Traubenzucker angeblich kein Glykogen erzeugen können, wenn der Traubenzucker nicht bei der Resorption im Dünndarm eine vorbereitende Polymerisation erfahren hat*. (Ein Beitrag zur Lehre von der Verdauung und Assimilation.) Vf. weist nach, daß die von A. C. CROFTAN aus seinen Experimenten gezogenen Schlußfolgerungen (vgl. vorstehendes Ref.) nicht als begründet angesehen werden dürfen. Eine Lähmung der Leberfunktion durch den Vers., wie auch die Möglichkeit, daß die eingeffloßte Zuckerlsg. ihrer Hauptmasse nach gar nicht durch die Leber geflossen ist, ist keineswegs ausgeschlossen. — Ferner zeigt Vf., daß die Annahme der Rekonstruktion des Eiweißes in der Darmwand aus den durch die Verdauung gebildeten Abbauprod. keine Berechtigung hat. Natürlich sind den Zellen der Darmwand mit Rücksicht auf Eiweißsynthese dieselben Fähigkeiten zuzuerkennen wie den Zellen aller übrigen Organe, es ist

nur zu verneinen, daß die *Erzeugung des arteigenen Eiweißes* für alle Organe unseres Körpers von den Zellen der Darmwand ausgeführt wird. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 126. 416—27. 9/2. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

Franz Flächer, *Über die Spaltung des synthetischen dl-Suprarenins in seine optisch-aktiven Komponenten*. Durch fraktionierte Krystallisation der sauren weinsäuren Salze gelang auf folgende Weise eine *Spaltung des synthetischen dl-Suprarenins (Dioxyphenyläthanolmethylamin) in die beiden Komponenten*. 1 Mol. synthetisches dl-Suprarenin wird in einer Lsg. von etwas mehr als 1 Mol. d-Weinsäure in h. Methylalkohol gelöst. Nach dem Abdampfen des A. im Vakuum wird der Rückstand durch Impfen mit wenig saurem d-weinsäurem l-Suprarenin (aus der natürlich vorkommenden Base dargestellt) zur Krystallisation gebracht. Das gut getrocknete Bitartrat wird mit wenig Methylalkohol zerrieben, wobei das saure d-weinsäure Salz in Lsg. geht. Das mit Methylalkohol gewaschene, aus 90%igem A. oder 95%igem Methylalkohol 2—3-mal umkrystallisierte *synthetische l-Suprarenin* schmilzt bei 149° und ist reines l-Suprarenin. $[\alpha]_D^{19,5} = -51,40$ (0,7915 g in 25,3053 g wss. HCl-saurer Lsg. $[\alpha]_D^{19,5}$ des natürlichen Suprarenins (1,2518 g in 15 ccm W. + 10 ccm n. HCl) ist $-51,40$. (Vgl. ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 329; C. 1908. II. 1880.) Das synthetische l-Suprarenin ist in physikalischer, chemischer und physiologischer (vgl. folgendes Ref.) Hinsicht identisch mit dem aus Nebennieren gewonnenen natürlichen l-Suprarenin. Zum Unterschied vom synthetischen racemischen Prod. bildet es mit Oxalsäure u. Salzsäure nicht krystallisierende Salze. — Aus den methylalkoholischen Mutterlaugen des l-Suprarenins wird das *d-Suprarenin* nach Abscheidung mit NH_3 mit Hilfe von l-Weinsäure in analoger Weise erhalten wie das l-Suprarenin. $[\alpha]_D^{19,5} = +51,88$ (0,9868 g in 8 ccm n. HCl + 17 ccm W.). Es zers. sich bei 211—21° (unkorr.) und bildet mit Oxalsäure u. HCl nicht krystallisierende Salze. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 189—94. 23/12. [25/11.] 1908. Höchst. Wissensch. Lab. Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und Franz Müller, *Über das Verhalten des Blutdruckes nach intravenöser Einführung von l-, d- und dl-Suprarenin*. An den von FLÄCHER (vgl. vorsteh. Ref.) aus synthetischem dl-Suprarenin dargestellten optisch-aktiven Komponenten untersuchten die Vf. den Einfluß der Konfiguration auf die spezifische blutdrucksteigernde Wrkg. des Suprarenins. Die Verss. wurden an Kaninchen und Hunden mit verschiedenen Dosen (0,000008 mg bis 0,1 mg pro kg Körpergewicht) einer Lsg. des Hydrochlorats in 0,9%iger NaCl-Lsg. vorgenommen. Aus den Verss. folgt, daß das l-Suprarenin einen viel größeren Einfluß auf den Blutdruck ausübt als das d-Suprarenin. Ersteres erwies sich etwa 15 mal wirksamer. Das dl-Suprarenin nimmt entsprechend seiner Zus. eine Mittelstellung ein. Das aus dem synthetisch gewonnenen dl-Suprarenin durch Spaltung dargestellte l-Suprarenin zeigt dieselbe Wirksamkeit wie das aus Nebennieren isolierte l-Suprarenin. Der Blutdrucksteigerung folgte im allgemeinen nur dann ein Sinken unter den Ausgangswert, wenn der Anfangsstand ein hoher war, d. h. bei laugen peripheren Gefäßen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 185—88. 23/12. [25/11.] 1908. Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule und tierphysiol. Inst. der landwirtsch. Hochschule.) GUGGENHEIM.

L. Popielski, *Über die physiologischen und chemischen Eigenschaften des Peptons Witte*. Vf. analysiert genau die einzelnen Wirkungseffekte von *Pepton Witte*. Nach intravenöser Einfuhr desselben in den tierischen Organismus wird der Blutdruck plötzlich und außerordentlich stark erniedrigt, das Blut wird ungerinnbar, wässerig, die Menge der weißen Blutkörperchen nimmt ab, es tritt Sekretion von

Speichel, Tränen, Pankreasagensaft und Galle (nicht konstant) auf, es entsteht heftige Darmperistaltik. Der einfachste Weg zur Herst. eines stark wirksamen Körpers, vom Vf. *Vasodilatin* genannt, das mit reinem Pepton identisch ist, beruht auf mehrmaliger Fällung einer wss. Lsg. von Pepton WITTE heiß mit absol. A. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 126. 483—510. 9/2. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmakol. d. Univ.) ROMA.

Medizinische Chemie.

H. Guilleminot, *Durch Filtration erhaltene X-Strahlen von hohem Durchdringungsvermögen. Ihr Vorteil in der Radiotherapie für die Behandlung tiefer Tumoren.* (Vgl. auch S. 335 u. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 711; C. 1908. I. 1.) Da es bei der Behandlung von tiefen Tumoren darauf ankommt, daß die Absorption der X-Strahlen in den tieferen Gewebeschichten am größten, in den oberen am kleinsten ist, so empfiehlt es sich, ein annähernd monochromatisches Strahlenbündel zu verwenden. Die von aufeinanderfolgenden Al-Folien und Gewebeschichten absorbierten Strahlenmengen werden untersucht. — Auch die Behandlung von tiefen Tumoren mit γ -Strahlen des Radiums ist mit Erfolg angewendet worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 186—88. 18/1.) BUGGE.

P. Guigues, *Analyse eines Darmsteines.* Die Analyse eines 0,70 g schweren, im Inneren ultramarinblau gefärbten, nach Veilchen riechenden Darmsteines ergab, daß dieser Stein aus Magnesiumcarbonat bestand, welches durch Methylenblau lackartig gefärbt war. Kalk und Phosphate fehlten. Die B. des Steines war auf die Darreichung von MgO und Methylenblau zurückzuführen, während sich die Ursache des veilchenartigen Geruches nicht feststellen ließ. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 14—15. Jan. Beirut.) DÜSTERBEHN.

J. J. R. Macleod, *Untersuchungen über experimentelle Glucosurie. IV. Die Ursache der durch Asphyxie erzeugten Hyperglucämie.* Im Anschluß an frühere Unters. (Amer. Journ. Physiol. 22. 397—409; C. 1908. II. 1197) teilt Vf. die Resultate von Verss. mit, die ergaben, daß der Gehalt an reduzierender Kraft im Blut und Harn an anästhetisierten Hunden bei künstlich hervorgerufener Asphyxie ungefähr der gleiche war, wie der durch Reizung des Splanchnicus major erhaltene. Nach Aufhebung der Asphyxie hielt die Hyperglucämie, die Glucosurie und die Diurese noch einige Zeit an. Die durch Curare erzeugte Hyperglucämie kann nur durch intensive künstliche Atmung und Sauerstoffatmung gehoben werden. Durch Ausschaltung der Leber aus der Zirkulation entstand bei normalen und mit Curare behandelten Tieren Hyperglucämie. Die Quelle für den höheren Gehalt an reduzierenden Körpern im Blute bei Asphyxie u. Curarevergiftung muß das Glykogen sein. (Amer. Journ. Physiol. 23. 278—302. 1/1. Cleveland, Ohio. Western Reserve Univ. Physiolog. Lab.) BRAHM.

H. Chr. Geelmuyden, *Über den Acetonkörpergehalt der Organe an Coma diabeticum Verstorbener nebst Beiträgen zur Theorie des Acetonstoffwechsels. 2. Mitteilung.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 128; C. 1904. I. 1020.) Nach den Unterss. des Vfs. ist der Gehalt der Organe sowohl an Aceton als an Oxybuttersäure in den Diabetikerleichen über die Norm stark erhöht. Der Harn enthält die größten Mengen von beiden Substanzen. Von den Organen enthält die Leber am meisten Oxybuttersäure und am wenigsten Aceton. Die Niere enthält weniger Oxybuttersäure als die Leber, mehr als die übrigen Organe. Dann folgen der Reihe nach das

Blut u. die Muskeln. Über die theoretischen Bemerkungen zum Acetonstoffwechsel vgl. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 255—71. 26/1. 1909. [5/12. 1908.] Christiania. Physiolog. Inst. d. Univ.)
RONA.

Agrikulturchemie.

B. W. Wood, *Bemerkung über die Theorie des Treibhauses*. Man nimmt gewöhnlich an, daß die Temp. eines Treibhauses deswegen hoch ist, weil die mit der Sonnenstrahlung eintretenden Wärmestrahlen an den Wänden in langwellige Strahlen verwandelt und dann vom Glasdach absorbiert werden. Es liegt jedoch näher, anzunehmen, daß die hohe Temp. lediglich durch den Mangel an Konvektion mit der äußeren, k. Luft erzeugt wird. Zum Beweis werden zwei kleine Kammern hergestellt, von denen die eine mit einem Glasdach, die andere mit einer Platte aus Steinsalz bedeckt ist. Beim Auftreffen von Sonnenstrahlen, deren langwelligster Anteil durch Absorption seitens einer Glasplatte beseitigt ist, nehmen beide Kammern die gleiche Temp. an. Daraus folgt, daß in der Kammer keine Verwandlung in langwellige Strahlung eingetreten ist, die aus der mit Steinsalz bedeckten Kammer wieder hätte austreten können. (Philos. Magazine [6] 17. 319—20. Febr.) SACKUR.

Oswald Schreiner und Edmund C. Shorey, *Das Vorkommen einer Cholesterin-substanz in Böden: Agrosterin*. Durch Extraktion eines Lehmbodens aus North Dakota mit sd. 95% ig. A., Eindampfen der nach dem Erkalten filtrierten alkoh. Lsg., Auflösen des alkoh. Extraktes in Ä. u. Behandeln des nach dem Verdunsten des Ä. zurückbleibenden viskösen Rückstandes mit kleinen Mengen k. absol. A. erhielten Vf. als fast weißen Rückstand eine konstant bei 237° (unkorr.) schm. Verb. Sie krystallisiert aus Ä. in meist zu Krusten vereinigten Nadeln, aus 80% ig. A. mit Krystallwasser in flachen Platten, die denen des Phytosterins sehr ähnlich sind, hat die Zus. $C_{26}H_{44}O$ u. ist ll. in Ä., Chlf., h. A., wl. in k. A., fast unl. in W. Versetzt man die Lsg. einer sehr kleinen Menge in einigen Tropfen Chlf. mit ca. 1 ccm Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. H_2SO_4 , so tritt Violettfärbung ein (LIEBERMANNsche Cholesterinrk.). Der F. dieser Verb. stimmt mit keiner der bisher aufgefundenen Cholesterin-substanzen überein. Vf. schlagen deshalb für dieselbe den Namen *Agrosterin* (bezw. „Agrosterol“) vor. Die Ggw. dieser Cholesterin-substanz in Böden ist wahrscheinlich auf die Wrkg. von Mikroorganismen auf andere organ. Substanzen oder auf chemische Oxydation zurückzuführen. Gesättigte wss. Lsgg. des in W. swl. Agrosterins beeinflussen Weizensämlinge nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 116—18. Jan. 1909. [Juni 1908.] Washington, D. C. Bureau of Soils. U. S. Dep. of Agr.)
ALEXANDER.

Sante de Grazia, *Verhalten des Getreides gegen Calciumcyanamid*. Nach den Kulturverss. des Vfs. unter den gewählten Bedingungen, d. h. bei einem guten Erdboden, weil tonreich, aber weniger günstig, ganz besonders hinsichtlich der Feuchtigkeit, verträgt Getreide große Gaben von Calciumcyanamid. Ob diese einige Tage vor der Saat gegeben wurden oder aber in die obere Erdschicht, die Wrkgg. waren besonders in ersterem Falle die gleichen wie bei Zugabe von Natriumnitrat u. von Ammoniumsulfat unter den gleichen Bedingungen. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 657 bis 667. [Aug. 1908.] Rom. Agrikultur-chem. Vers.-Stat.)
ROTH-Cöthen.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Über künstliche Edelsteine.* (Auszug aus dem im Österreichischen Ingenieur- u. Architektenverein am 23. Januar in Wien gehaltenen Vortrag.) Besprochen werden die Methoden zur Darst. *künstlicher Edelsteine*, insbesondere von *Diamanten*, die Unterscheidungsmerkmale künstlicher u. natürlicher Steine u. die Einw. von *Radiumstrahlen* (vgl. S. 396). Der Vf. spricht sich zugunsten der Errichtung einer staatlichen Stelle zur Unters. künstlicher und natürlicher Edelsteine aus. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 32—33. 1/2.) BUGGE.

Domenico Lovisato, *Rosasil, ein neues Mineral des Bergwerkes Rosas (Sulcis, Sardinien).* Das neue, dem Aurichalcit ähnliche Mineral, D.³⁶ 4,07, enthielt nach Analyse von RIMATORI in %: CO₂ 30,44, CuO 36,34, ZnO 33,57, PbO Spuren und H₂O 0,21. Aus dem Verhältnis 2CuO : CO₂Cu : CO₂Zn = 1 : 1,57 : 2,33 ergibt sich für das neue, *Rosasil* genannte, grünliche Mineral die Formel eines *Kupferzinkdoppelcarbonats*: 2CuO · 3CO₂Cu · 5CO₂Zn. Wegen der mineralogischen Angaben in dieser Arbeit sei auf das Original sowie auf die Arbeit von C. RIVA (Rend. R. Ist. Lombardo di scienze e lettere [2] 32) verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 723—28. 20/12. 1908.) ROTH-Cöthen.

Ettore Artini, *Brugnatellit, eine neue in Val Malenco gefundene Mineralart.* Dieses neue, rosafarbige Mineral ergab bei der Analyse in %: Rückstand, unl. in verd. HCl 1,03, H₂O 33,77, CO₂ 7,78, Fe₂O₃ 13,2, MnO 1,8 und MgO 42,79. Betrachtet man das Mangan als einen Ersatzbestandteil eines kleinen Teiles des Magnesiums (1,02% Mg gleich der gefundenen Menge MnO), so ergibt sich für den *Brugnatellit* die Formel Mg₆FeCO₃H₁₁ = MgCO₃ · 5Mg(OH)₂ · Fe(OH)₃ · 4H₂O, für die sich die %-Zahlen H₂O 34,04, CO₂ 7,93, Fe₂O₃ 14,41 und MgO 43,62 berechnen. Bei längerem Erhitzen auf 110° verliert der *Brugnatellit* stark an Gew., ein Zeichen, daß ein Teil des W. als Krystallwasser vorhanden ist. Der *Brugnatellit* ist begleitet von *Amiant*, *Aragonit*, *Magnesit*, *Artinit* u. von *Brucit*. Besonders letzterer ist mit dem *Brugnatellit* eng vergesellschaftet, unterscheidet sich aber durch das Aussehen (weiße Krystalle), ferner dadurch, daß er optisch positiv, *Brugnatellit* dagegen negativ ist; letzterer zeigt auch zum Unterschied vom *Brucit* einen weit höheren Refraktionsindex. Vielleicht ist der *Brugnatellit* als ein sekundäres, epigenetisches Mineral des *Brucits* anzusehen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 3—6. 3/1.) ROTH-Cöthen.

Federico Millosevich, *Bemerkungen zur Mineralogie Sardinien's. Andesit von Monte Palmas (zwischen Sassari und Alghero).* Krystalle aus der Reihe der Andesite sind verhältnismäßig selten anzutreffen. Die *Andesitkrystalle* von Monte Palmas sind nur klein, meist 1—2 mm groß, sehr selten erreichen sie 4 mm oder mehr. Beobachtete Formen: M {010}, P {001}, l {110}, f {130}, T {110}, z {130}, y {201}, e {021}, n {021}, o {111}; a : b : c = 0,63556 : 1 : 0,55206, α = 93° 22' 45", β = 116° 28' 30", γ = 89° 58' 50". Die beobachteten Krystalle sind durchweg *Zwillingskrystalle*. Die Analyse der Krystalle, D. 2,679, ergab in %: SiO₂ 59,14, Al₂O₃ 25,74, Fe₂O₃ 0,32, CaO 7,87, Na₂O 6,87, K₂O 0,61. Diese Analyse deutet in Übereinstimmung mit den kristallographischen und optischen Charakteren auf eine Mischung von Ab₂An₁ u. Ab₃An₂. Der *Andesit* von Monte Palmas gleicht mehr in kristallographischer als in chemischer Hinsicht dem *Andesit* von Arcuentu, bei dem aber der höhere Gehalt an Si vielleicht nach FOUQUÉ u. DUPARC (Bull. Soc. Franç. Minér. 17. 359) einer Zers.

zuzuschreiben ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 22—24. 3/1. Florenz. Mineralog. Kabinett des R. Ist. di Studii super.) ROTH-Cöthen.

Aurelio Serra, *Untersuchungen über die basischen Eruptivfelsen vom nördlichen Sardinien. II.* (Forts. von S. 399.) Aus dieser Arbeit mineralogisch-petrographischen Inhaltes sei nur angeführt, daß der Berg Pubulema, im Süden von San Matteo, Plagioklas, Augit, Olivin, Magnetit und Ilmenit aufwies, der Berg Cuccuruddu daneben noch Labradorit und Apatit. Vf. hebt die große Analogie der Schlacken der Berge Pubulema und Cuccuruddu mit denen der Berge Massa und San Matteo hervor. Die Hochebene von Keremule enthielt Labradorit, Hyperathen, Augit und Magnetit und entsprach dem V. von Ferru Ezzu. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 728—36. 20/12. 1908. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

A. Künkler und H. Schwedhelm, *Die Bildung von Erdöl (Ceresin, Paraffin, viscosen und leichten Mineralölen, Asphalt) aus fettsauren Erdalkalien.* (Forts. von Seifensieder-Ztg. 35. 165; C. 1908. I. 1322.) Stearinpalmitinsaurer Kalk liefert wenig oberhalb 270° bei beginnender Zers. in der Hauptsache ein Gemisch von Paraffin, Ceresin und viscosen Öl; bei weiterer Zers., die oberhalb 270° bis etwa 320° nach etwa 8 Stdn. praktisch vollständig ist, entsteht ein grüneschwarzes Öl, dessen höchste Fraktionen niedriger siedeln als die der natürlichen Erdöle. Ölsaurer Kalk liefert ein flüssiges, erstes Zers.-Prod. Das Ausgangsmaterial hat also, entgegen der vielfach gehegten Ansicht, wohl Einfluß gegenüber den äußeren Bedingungen, unter denen sich das Petroleum bildet.

Die B. des Erdöls aus Fettsubstanz ist folgendermaßen zu erklären: Aus faulenden, fetthaltigen Substanzen bilden sich im Meerwasser die fettsauren Ca- u. Mg-Salze, einmal durch direkte Einw. von festen oder gel. Carbonaten auf die Fettsäuren oder indirekt aus dem zunächst entstandenen (durch Einw. des bei Fäulnis immer vorhandenen NH_3) fettsauren Ammoniumsalz. Die Ca- u. Mg-Salze können am Meeresboden zu größeren Lagern zusammengeschwemmt werden, allmählich in einen gesteinsartigen Zustand übergehen und so geschützt vor Oxydation etc. bleiben. Im Verlauf langer Zeitepochen gelangen diese Dauerstoffe durch geologische Umwälzungen aus ihrer Entstehungstemperatur in Wärmegrade, die ihre Zers. bewirken (über 270°). Die Erdalkalien sinken als Carbonate zu Boden, die entstehenden, wohl noch O-haltigen KW-stoffe, teils fest, teils flüssig, wohl nur in geringer Menge gasförmig, wandern, bis undurchlässige Schichten oder das Fallen der Wärme ihnen Schranken setzt, u. werden dabei mehr oder weniger weit abgebaut. Vf. besprechen die Einwände, die gegen diese Erklärung der Erdölbildung erhoben werden können, insbesondere, daß eine solche Ablagerung von fettsauren Erdalkalien noch jetzt stattfinden müßte, und daß eine Temp. von über 270° kaum beobachtet sei, und weisen andererseits darauf hin, daß die von ihnen entwickelte Annahme der B. von Erdöl vom chemischen Standpunkt aus wohl möglich erscheint. Zum Schluß geben Vf. einen Überblick über die bisherigen Theorien der Erdölbildung. (Seifensieder-Ztg. 35. 1285—86. 18/11. 1341—42. 25/11. 1365—66. 2/12. und 1393—94. 9/12. 1908.) ROTH-Cöthen.

M. Rakusin, *Optische Untersuchung der Naphtha von Sachalin.* Vf. untersucht sechs verschiedene Sorten Naphtha von der Insel Sachalin und sieht in den erhaltenen Resultaten eine Bestätigung für seine theoretischen Anschauungen über B. und V. von Naphtha. (Vgl. S. 787.) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1735 bis 1746. 22/11. 1908. Moskau. Chem. Bakter. Inst. Wermel.) FRÖHLICH.

M. Rakusin, *Über die Erdöle von der Insel Sachalin* (vgl. vorstehendes Ref.). Vf. gibt die Geschichte der Entdeckung und ersten Unterss. über das V. von Naphtha in Sachalin und beschreibt die in großer Zahl vorkommenden *Kerosinseen*. Es läßt sich aus dem Rohöl bis 30% und mehr Leuchtöl gewinnen. (Petroleum 4. 510—11. 3/2. Moskau.) FRÖHLICH.

W. E. Ringer, *Die Wasserstoffionenkonzentration in Seewasser*. Eine größere Anzahl von Wassermustern aus verschiedenen Teilen der Nordsee wurden auf ihren Salz- und CO₂-Gehalt und auf die Wasserstoffionenkonzentration untersucht. Die für letztere ermittelten Zahlen liegen zwischen $0,58 \cdot 10^{-8}$ u. $1,4 \cdot 10^{-8}$. Ein deutlich wahrnehmbarer Unterschied zwischen dem nördlichen und südlichen Gebiet der Nordsee ließ sich nicht feststellen; ebensowenig ließ sich eine Beziehung zwischen dem Salzgehalt und der H-Ionenkonzentration nachweisen. (Chemisch Weekblad 6. 113—23. 13/2. Helder. Reichsanst. f. Seeunters.) HENLE.

Foveau de Courmelles, *Das Radium in den Mineralwässern*. Übersicht über die Unterss. auf diesem Gebiete, unter besonderer Berücksichtigung der *therapeutischen Wirkungen der radioaktiven Quellen*. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 707—14. Dezember 1908.) BUGGE.

A. Jaboin und Beaudoin, *Über die künstliche Radioaktivierung der Mineralwässer und die Ausscheidung des löslichen Radiumbromids*. Unter Zugrundelegung der RUTHERFORDSchen Formel $E_t = \frac{q}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t})$ haben die Vff. eine Tabelle zusammengestellt, in der diejenigen Mengen reines *Radiumbromid* angegeben werden, die in 10 l gewöhnliches W. eingeführt werden müssen, damit es eine Emanationsmenge enthält, die nach Verlauf bestimmter Zeiten dem Emanationsgehalt einer Anzahl bekannter Quellen entspricht. Es wurden mehrere Proben derartiger künstlich aktivierter Wässer hergestellt u. ihre Aktivität bestimmt; die Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis erwies sich als genügend.

Das mit dem auf diese Weise aktivierten Wasser eingeführte Radiumbromid bleibt nicht im Organismus, wie ein Tiervers. zeigte. Die Ausscheidung erfolgt in den vier Tagen, die auf die Einnahme des RaBr, folgen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 15—23. 1/1.) BUGGE.

W. Wilson, *Über die radioaktiven Produkte in der Atmosphäre*. Auf einem negativ aufgeladenen Draht setzen sich in der Atmosphäre bekanntlich die aktiven Beschläge von *Radium* und *Thorium* ab. Der Vf. bestimmt das Verhältnis beider in der Atmosphäre von Manchester und findet, daß 62% der Anfangsaktivität auf den Zerfall der Thoriumemanation zurückzuführen ist. Daraus läßt sich ferner berechnen, in welchem Verhältnis Radium- und Thoriumemanation in der Atmosphäre vorkommen (BLANC, Philos. Magazine [6] 13. 378; C. 1907. I. 1348; DADOURIAN, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 335; C. 1908. I. 1905). Es ergibt sich 3700-mal soviel Ra- als Th-Emanation, während sich aus den Verss. von BLANC in Rom die Zahl 2600—4000 und von DADOURIAN in New Haven 9000 bis 18000 berechnen läßt. — Man kann ferner aus diesen Zahlen schließen, daß in der Erdkruste in der Sekunde 1,42-mal soviel Thorium- wie Radiumatome zerfallen. Deswegen muß man bei Aufstellungen über den Wärmehaushalt der Erde auch den Zerfall des Thoriums berücksichtigen. (Philos. Magazine [6] 17. 321—25. Febr. 1909. [Sept. 1908.] Physical Lab. Univ. of Manchester.) SACKUR.

Analytische Chemie.

George F. Jaubert, *Neuer Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs in Peroxyden*. Der App. besteht aus einem Glaszylinder, einem in diesen eintauchenden, unten offenen, oben verjüngten, graduierten Glasrohr und einem mittels Gummischlauchs und eines einfach durchbohrten Gummistopfens mit diesem Meßrohr in Verb. stehenden, in der Mitte eingeschnürten Erlenmeyerkolben, welcher oberhalb der Einschnürung einen fingerförmigen, nach unten geneigten Anhang trägt, der zur Aufnahme von MnO_2 bestimmt ist. Das zu analysierende Peroxyd wird in den Kolben eingebracht, W. hinzugegeben u. durch Aufsetzen des Gummistopfens die Verb. mit der graduierten Glasglocke hergestellt; alsdann neigt man den Erlenmeyerkolben derart, daß Vermischung des Peroxyds mit dem MnO_2 eintritt, fängt den entwickelten O in der Glasglocke auf u. bestimmt nach beendeter Rk. dessen Volumen in bekannter Weise. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 63—67. 7/2. Paris.) HENLE.

M. Dennstedt und F. Hassler, *Die Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse*. Eine genügende Zerlegung der Stickoxyde durch glühendes Silber erfolgt wenigstens bei den in Glasröhren möglichen Temp. nicht (entgegen EPSTEIN, DOHT, Ztschr. f. anal. Ch. 46. 771; C. 1908. I. 552). — Bei der vereinfachten Elementaranalyse wurden bei der Verbrennung N-haltiger Stoffe bisweilen zu viel H u. C (bis zu $1\frac{1}{2}\%$ mehr) gefunden, u. das im Chlorcalciumrohr kondensierte W. reagierte sauer u. gab mit Diphenylamin Blaufärbung. Die Ursache dieser Fehler liegt teils in der Unreinheit des *Bleiperoxyds*. Sämtliche Proben von reinem PbO_2 gaben beim Erhitzen CO_2 ab, obwohl beim Übergießen mit HNO_3 keine Gasentw. zu beobachten war; nur das „Bleisuperoxyd nach DENNSTEDT“ von E. MERCK, Darmstadt, war durchaus rein, halogen- und schwefelsäurefrei und frei von Kohlensäure u. von Stoffen, die diese beim Erhitzen bilden. Die zweite Ursache ist die folgende: Das neben dem N bei Verbrennung über Pt bei überschüssigem O gebildete NO_2 wird von PbO_2 als salpetersaures Blei rasch und vollständig festgehalten; das vorwiegend neutrale, d. h. nicht basische Nitrat wird jedoch durch den während der Verbrennung auftretenden Wasserdampf zum Teil wieder zerlegt in basisches Nitrat u. freie HNO_3 , die jedoch von reinem PbO_2 nicht festgehalten wird u. in die Absorptionsgefäße gelangt, besonders bei H- u. N-reichen Stoffen, z. B. Harnstoff. Dieser Fehler wird beseitigt, wenn man dem PbO_2 einen geeigneten basischen Zuschlag, z. B. PbO oder Mennige gibt, wodurch von vornherein basisches Nitrat gebildet und etwa freigewordene HNO_3 alsbald wieder in basisches Nitrat verwandelt wird, u. wenn man die Geschwindigkeit der Verbrennung nicht zu sehr übertreibt. Ein solches Gemisch von PbO_2 und Mennige ist von E. MERCK, Darmstadt, zu beziehen. Cl-haltige Stoffe, z. B. Dichloracetamid, zeigen den Fehler in besonders hohem Maße. Das kommt davon her, daß das gebildete Cl das im PbO_2 besonders in der Nähe der Verbrennungsflamme stets vorkommende PbO in $PbCl_2$ verwandelt, wodurch das Bleiperoxyd vollständig bleioxydfrei wird und dann muß nach der angegebenen Rk. immer wieder HNO_3 entstehen. Man benutzt für solche Stoffe zwei 14 cm lange, mit Bleiperoxydmennige beschickte Schiffchen. Die B. von PbO_2 schreitet nicht bis zum zweiten Schiffchen fort und in diesem erfolgt die Absorption der entstandenen Salpetersäure. (Chem.-Ztg. 33. 133. 6/2. Chem. Staatslab. Hamburg.) BLOCH.

W. P. Jorissen, *Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs*. Wie schon früher (Chemisch Weekblad 2. 781; C. 1906. I. 275) mitgeteilt wurde, und wie

weitere Verss. bestätigt haben, liefert die von ROMIJN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 15. 76; C. 96. II. 59) angegebene Methode häufig, insbesondere wenn das untersuchte W. Mg-haltig ist, zu niedrige Resultate, wogegen die WINKLERSche Methode sich stets als zuverlässig erwiesen hat. (Chemisch Weekblad 6. 123—25. 13/2. Leiden.) HENLE.

Bernard Collitt, *Volumetrische Jodlösung*. Vf. bespricht die 4 folgenden Verf. zur Herst. dieser Lsg. 1. Die Abscheidung von J aus KJ durch saure Bichromatlg.; 2. durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lsg. $\frac{1}{100}$ g-Mol. von KMnO_4 gibt einen Liter $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. 3. Rk. zwischen Kaliumjodat und Jodkali in schwefelsaurer Lsg. 5 g Jodat, 25 g Jodid, 100 ccm n. H_2SO_4 und W. geben einen Liter $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. 4. Die Anwendung von Bijodaten und Trijodaten zur Abscheidung des J aus KJ hat Vf. nicht selbst untersucht. Die Ggw. von Chrom- oder Mangan-salzen hat keinen nachteiligen Einfluß auf die Brauchbarkeit der Lsg. (Pharmaceutical Journ. [4] 28. 115. 30/1.) MEUSSER.

Rudolf Krause, *Eine neue Gefrier- und Kühlvorrichtung für das Mikrotom*. Die Kühlung erfolgt dadurch, daß eine in einem Dewargefäß befindliche Patrone aus fester Kohlensäure durch eine Feder von unten an den Objektisch gepreßt wird. Einrichtung und Handhabung des Gefrierapp. werden an der Hand von Abbildungen eingehend beschrieben. — Um ein Auftauen bei der Herst. der Schnitte zu verhindern, schleift man in den Rücken des Mikrotommessers eine Rinne und legt in diese ein dünnwandiges, mit fester CO_2 beschicktes Glasrohr. — Bringt man an Stelle des Objektisches eine Paraffinklammer an, so läßt sich obiger App. auch für die Paraffinschneidetechnik vorteilhaft verwenden. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 289—300. 5/1. 1909. [16/8. 1908.] Berlin.) HÖHN.

Leo Fleischmann, *Eine einfache Methode zur Darstellung der organischen Bestandteile des Zahnschmelzes*. (Vgl. BÖDECKER, Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 21; C. 1908. II. 441.) Man macht einen möglichst dünnen, sich über die ganze Breite des Schmelzes und die angrenzenden Dentinpartien erstreckenden Schliff, reinigt in A., behandelt je einige Stunden mit A., A.-Ä. und 3%ig. Celloidinlsg., bettet auf einem Objektträger mittels 5%ig. Celloidinlsg. ein, legt in 85%ig. A. bis zur Erstarrung des Häutchens, löst dies mit W. vom Glas ab und behandelt mit 5%ig. HNO_3 bis zum Durchsichtigwerden des Schliffs. Zur Färbung eignet sich Safranin. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 316—18. 5/1. 1909. [19/11. 1908.] Wien.) HÖHN.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Neue Methode zur analytischen qualitativen und quantitativen Trennung der Metallbasen*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 94—104. 5/2. — C. 1908. II. 1125.) HENLE.

F. A. Gooch und F. B. Beyer, *Die elektrolytische Bestimmung von Blei und Mangan mit Hilfe des Filtertiegels*. Die Vff. haben das früher beschriebene Verf. zur Abscheidung des Bleies als Superoxyd ausgearbeitet (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 65; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 249; C. 1908. I. 2202.) Gute Resultate ergeben sich bei dem Verf. des fortlaufenden Durchsaugens durch die Zelle, wenn 30 ccm konz. HNO_3 in 100 ccm Lsg. vorhanden sind, die Fl. dauernd bis zur vollständigen Fällung des Pb hindurchläuft, die saure Lsg. durch eine solche von Ammoniumnitrat ersetzt wird, ohne daß der Strom unterbrochen wird, zuletzt mit W. gewaschen und bei 200° getrocknet wird. In 2 Stdn. lassen sich 0,15 g PbO_2 unter diesen Bedingungen fällen. — Die Best. des Mn läßt sich in der Weise durch-

führen, daß man etwa 2 Stdn. mit geschlossener Zelle und dann kürzere Zeit unter Durchsagen elektrolysiert. Man verwendet schwefelsaures Mn, 5 Amp., 20—10 V. Der Nd. wurde nach Ausschalten des Stromes mit W. gewaschen, bei 200° 10 bis 15 Min. getrocknet und gewogen. Der Nd. entsprach der Formel $MnO_2 \cdot H_2O$. Das Verf. ist nur zu empfehlen, wenn es an Geräten fehlt, deren man zu dem Verf. mit bewegter Fl. bedarf. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 27. 59—64. Jan.; Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 286—92. 15/2. 1909. [1/12. 1908.] Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Hermann Emde, Notiz über den Nachweis von Methylanilin und Dimethylanilin nebeneinander. Zur Unterscheidung des Methyl- und Dimethylanilins lassen sich die Platinsalze dieser Basen gut verwenden. Das Pt-Salz des Methylanilins, $(C_6H_5NHCH_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, läßt sich ohne Zers. aus salzsäurehaltigem W. umkrystallisieren und so in derben, orangegelben Krystallen erhalten, die bei 199° unter Zers. schm. Das Pt-Salz des Dimethylanilins, $[C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$, wird dagegen durch h. W. bereits zers. Zur Darst. dieses Salzes gießt man eine möglichst konz. Lsg. von Dimethylanilin in rauchender HCl in 10%ig. wss. Platinchloridlsg. ein, saugt den Nd. ab und krystallisiert ihn aus alkoh. HCl um. Orangerote Nadeln, die sich bei 173° zers. Überläßt man die alkoh. Lsg. der freiwilligen Verdunstung, so erhält man Krystalle, die in Form und Farbe an Kaliumdichromat erinnern. Um Methyl- und Dimethylanilin nebeneinander nachzuweisen, verfährt man wie bei der Darst. des Dimethylanilinplatinchlorids. Kommt es nur auf den Nachweis von Methylanilin an, so kocht man den Platinsalzniederschlag mit gerade so viel W., daß auf dem Boden des Gefäßes keine gelbrötlichen Krystalle zurückbleiben; beim Erkalten scheidet die tintenartige Fl. das schwerer l. Pt-Salz des Methylanilins in meist gut ausgebildeten Krystallen ab. Auf diese Weise lassen sich im Dimethylanilin 5% Methylanilin ohne Mühe nachweisen. (Arch. der Pharm. 247. 77—79. 16/1. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Wittels und Welwart, Zur Bewertung von Handelsolein (Elain). Die für die Oleinbewertung übliche Best. des Unverseifbaren gibt keinen Aufschluß über das zur Herst. des Oleins verwendete Fettrohmaterial. Als solches dienen heute neben Talg, Palmöl, Gemischen beider und Knochenfett auch andere vegetabilische Fette wie Sheabutter, chinesischer Talg, Mowrahbutter etc., Abfallprodd. verschiedener Fettsäure- und Fettindustrien, der bei der Reinigung von Baumwollsamennöl verbleibende Satz, Maisölfettsäure, Abfallprodd. der Degrasfabrikation, sowie Trane. Man wird daher neben dem Unverseifbaren noch die Jodzahl, Verseifungszahl, F. und E., den Gehalt an Neutralfett bestimmen, ferner noch refraktometrisch und polarimetrisch untersuchen u. auf Phytosterin, Cholesterin, Isocholesterin u. Linolsäure, sowie auf Feuergefährlichkeit prüfen, um ein Olein zu beurteilen. Die aus Wollfett, Tranen, halbtrocknenden oder trocknenden Ölen bereiteten Oleine sind als Spickmittel zu verwerfen, da sie, abgesehen von ihrer Feuergefährlichkeit, in der Walke schwer zu entfernen sind und zur Streifen- und Fleckenbildung Veranlassung geben. (Seifensieder-Ztg. 36. 5. 6/1. Wien. IX. Chem. Lab.) ROTH-Cöthen.

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Wasch- und Bleichmitteln. Bei Bleichmitteln ohne Seifenzusatz versetzt man 0,2 g Substanz mit etwas dest. W. und 10 ccm verd. H_2SO_4 u. läßt unter kräftigem Umschwenken bis zur schwachen Rosafärbung der Fl. $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg. zuzießen. — Bei der Sauerstoffermittlung in einem Seife enthaltenden Waschmittel werden 2 g Substanz in einem ca. 300 ccm fassenden Kolben mit ca. 100 ccm 30° w. H_2O , 20 ccm verd. H_2SO_4 und ca. 10 ccm Chlf. versetzt und unter kräftigem Umschütteln mitteln $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ -

Lsg. bis zur Rosafärbung der über dem Chlf. stehenden Fl. titriert. In beiden Fällen ergibt sich aus dem Verbrauch an cem KMnO_4 , multipliziert mit dem Titer der Lsg. und mit 0,4, bezw. 0,04 der O-Gehalt in Prozenten. (Seifensieder-Ztg. 36. 101—2. 27/1.)

VOLLAND.

F. Fuhrmann, *Die Bewertung und Kontrolle der modernen Waschmittel und der zu ihrer Herstellung benutzten Superoxyde und Persalze durch Ermittlung ihres Gehaltes an aktivem Sauerstoff*. Vf. hat sich in eingehender Weise mit dem qualitativen Nachweis u. der quantitativen Best. des aktiven Sauerstoffs sowohl in reinen O-Bleichmitteln, als auch in Waschmittelmischungen beschäftigt. (Seifensieder-Ztg. 36. 122—23. 3/2. 149—50. 10/2. 177—78. 17/2. Berlin. Chem. Werke KIRCHHOFF & NEIRATH.)

VOLLAND.

Cordier, *Die Cocosseifen, ihre Zusammensetzung, ihre Charakteristika*. Die Cocosseifen besitzen nur dann den gleichen Marktwert wie die gewöhnlichen Seifen mit 60% Fettsäuren, wenn sie mindestens 42,5% Fettsäuren u. etwa 6,80% gebundenes Alkali (Na_2O) enthalten. Der Salzgehalt der Cocosseifen soll 10%, der Gehalt an freiem Alkali 1% nicht übersteigen. Zu bestimmen ist außerdem das mittlere Mol.-Gew. und die Jodzahl der Fettsäuren. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 97—100. 1/2. Tunis.)

DÜSTERBEHN.

E. Rupp und F. Lehmann, *Über eine einfache Harnzuckertitration*. Vff. modifizierten die K. LEHMANNsche Zuckerbest. (Arch. f. Hyg. 30. 267), sie führen die Zuckerharntitration folgendermaßen aus: 1. Vorbereitung: der D. des Harns entsprechend werden bei einer D. bis 1,023 50 cem Harn zu 100 cem verdünnt, D. 1,023—1,033 25 cem und bei einer noch höheren D. 10 cem. Hierzu verd. man die abgemessene Harnmenge zunächst auf ca. 85 cem, versetzt mit 2—3 cem Bleiessig, schüttelt um, gibt zur Fällung des überschüssigen Pb 6—8 cem Sodalsg. (1 + 4) zu, ergänzt mit W. auf 100 cem und filtriert. 2. Reduktion: Ein Gemisch von je 15 cem FEHLINGScher Lsg. I. u. II. und 25 cem W. werden zum Sieden erhitzt, 20 cem des Harnfiltrates zulaufen gelassen, 2 Min. gekocht u. rasch gekühlt. 3. Titration: Zu einer Lsg. von 2 g KJ in 25 cem verd. H_2SO_4 fügt man das erkaltete Reduktionsgemisch, gibt Stärkelsg. zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlg. in mäßigem Tempo. Zur Titerstellung der FEHLINGsche Lsg. werden 10 cem der CuSO_4 -Lsg. I. in eine Lsg. von 3 g KJ + ca. 75 cem W. + 10 cem verd. H_2SO_4 verbracht und wie oben titriert. Bei exakter Bereitung der Lsg. aus genau 34,63 g krystallisiertem Kupfervitriol entsprechen 6,357 mg Cu = 1 cem $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. Mit Hilfe der ALLIHNschen Zuckertabellen läßt sich dann die Zuckermenge berechnen. Vff. haben außerdem noch eine Tabelle aufgestellt, welche die jedem cem $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat entsprechende Zuckermenge direkt angibt. (Apoth.-Ztg. 24. 73—75. 27/1.)

HEIDUSCHKA.

G. Bertrand und M. Javillier, *Über das Silicowolframat des Nicotins und die Bestimmung dieses Alkaloids*. Die SCHLOESINGsche Methode zur Best. des Nicotins zeigt 3 Fehlerquellen, und zwar 1. einen Verlust an Nicotin beim Verdampfen des äth. Auszuges, 2. die Unsicherheit des Farbenumschlages bei der Titration, 3. den störenden Einfluß gewisser fremder Substanzen, die ebenfalls durch Ä. gel. werden. Diese Übelstände werden vermieden, wenn man das Nicotin zuerst durch Silicowolframsäure (BERTRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 742; C. 99. I. 997) fällt und das gefällte Silicowolframat, $12\text{WO}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wieder durch Alkali oder MgO und W. zers. Die Empfindlichkeitsgrenze, bis zu welcher eine augenblickliche Trübung zu erkennen ist, liegt bei $\frac{3}{100000}$ in Ggw. von $1\frac{1}{100}$

HCl, sie ist aber, wenn man der B. des Nd. Zeit läßt, eine noch größere. Zur Ausführung der Best. erhitzt man 10 g der zerkleinerten Substanz mit der 10-fachen Gewichtsmenge 5%ig. HCl 15—20 Min. auf dem Wasserbade, zentrifugiert, dekantiert die Fl. und behandelt den Rückstand noch dreimal auf die gleiche Weise. In dieser stark sauren Fl. fällt man das Nicotin durch eine 10 oder 20%ig. Lsg. von Silicowolframsäure oder Kaliumsilicowolframat aus, läßt das Ganze zweckmäßig 24—48 Stdn. stehen, zentrifugiert den Nd., verteilt ihn in W., welches etwas HCl u. Reagens enthält, zentrifugiert von neuem, zers. ihn durch MgO u. W., destilliert das abgespaltene Nicotin mit Hilfe von Wasserdampf über und titriert es in Ggw. von Alizarinsulfosäure durch H_2SO_4 , die pro l 3,024 g H_2SO_4 enthält; 1 ccm dieser S. entspricht 10 mg Nicotin. — Eine vorherige Reinigung des salzsauren Auszuges durch Bleiacetat ist unzulässig. — Man kann das neue Verf. noch dadurch vereinfachen, daß man die viermalige Extraktion durch eine einmalige ersetzt. Man kocht z. B. 12 g Tabak 30 Min. lang mit 300 ccm 5%ig. HCl am Rückflußkühler, kühlt ab, zentrifugiert oder filtriert und verarbeitet 250 ccm der Fl. = 10 g Tabak wie oben angegeben. — Der Silicowolframatnd. kann auch zur gravimetrischen Best. dienen; der Glührückstand ist mit 0,1139 zu multiplizieren. (Bl. [4] 5. 241—48; Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 7—14. Jan.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

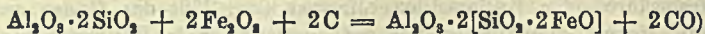
Otto Steiner, Vorrichtung zur gleichmäßigen Verteilung von Flüssigkeiten für elektrolytische Zwecke. Die einzelnen Elektrolysierapparate oder eine Reihe derselben sind durch genügend weite kommunizierende Röhren miteinander und mit einem Vorratsgefäß kommunizierend verbunden, welches letzterem die Gesamtmenge der frischen Salzlg. ununterbrochen zufließt. Die Ausmündungsstellen der kommunizierenden Röhren befinden sich oberhalb der Anoden, dort, wo noch keine elektrolytische Zersetzungserzeugnisse auftreten, und keine B. ungleichartiger Flüssigkeitsschichten stattfindet, sondern durch die aufsteigenden Gasblasen eine fortwährende Vermischung stattfindet. Die genauere Beschreibung des Apparates, der sich besonders für die *Alkalichloridelektrolyse* mittels des Glockenverf. eignet (vgl. auch Elektrochem. Ztschr. 14. 161; C. 1908. I. 420), aber auch für andere elektrolytische Verf. und für den Zufluß im Kathodenraum verwendbar ist, ist mit Skizze im Original gegeben. (Chem.-Ztg. 33. 74—75. 21/1. Uerdingen a/Rh.) BLOCH.

C. Göpner, Apparatur für die Verarbeitung der goldhaltigen Schlämme. Bericht über Neuerungen. (Metallurgie 6. 52—58. 22/1. Hamburg.) BLOCH.

Filtration von Schwefelarsen. Es wird ein App. beschrieben, mittels welchem in der *Schwefelsäurefabrikation* das Entsäuern des Schwefelarsens vollständig gelingt, nämlich mittels poröser Filtersteinplatten, Druck u. geringer Wassermengen. Die Filter sind zu beziehen von S. BARNETT & Co., Köln a/Rh. (Chem.-Ztg. 33. 119—20. 2/2.) BLOCH.

Max Moldenhauer, Über die Verwendbarkeit von Tonerdesilicaten zur Aluminiumfabrikation. Vf. suchte die Feldspate und Kaoline zur *Aluminiumoxyd*, resp. *Aluminiumgewinnung* nutzbar zu machen. Die Reduktion von hessischem Ton mit Koks bei Ggw. von Kalk (zur B. von Aluminat) und Hämatit (behufs B. von Ferrosilicium) im elektrischen Ofen (Konstruktion vgl. Original) gelang nicht. Bei Reduktion mit überschüssiger Kohle allein blieb ein zum Teil schön in Blättchen kristallisiertes Prod., das sich durch verd. HCl in einen Si-freien, in HCl l. und

in einen Al-freien Teil scheiden ließ, während eine reichliche Menge Al abdestillierte (weißer Rauch). Das Destillat enthält aber auch beträchtliche Mengen SiO_2 , da die *Verdampfungspunkte* von *Aluminiumoxyd* und *Kieselsäure* nicht weit auseinander liegen. Bei der Reduktion von Tonerde-Eisensilicat (hergestellt aus Ton und Hämatit nach der Gleichung:



mit Kohle bildet sich *Ferrosilicium*, eingehüllt von geschmolzenem Aluminiumoxyd, nach der Gleichung: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{FeO}) + 8\text{C} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}_2\text{Si} + 8\text{CO}$. Für die technische Verwertung dieser Rk. empfiehlt sich, zwecks Erzielung hochprozentigen Ferrosiliciums als Nebenprod., in zwei Öfen nach dem Gegenstromprinzip zu schmelzen (in dem einen niedrigprozentiges Ferrosilicium mit Ton und Kohle, in dem anderen SiO_2 -arme Tonerde mit Eisenerz und Kohle).

Bei der Elektrolyse von Tonerde, gel. in Kryolith, fand Vf., daß die F.F. der Schmelzen höher liegen, als bisher angenommen. Natürlicher *Kryolith*, F. 975° , *Gemische mit käuflicher Tonerde*: 4,75% Al_2O_3 955° , 10% 930° , 15% 910° , 20% 880° (Eutektikum). Bei höherem Al_2O_3 -Gehalt steigt die Schmelzkurve außerordentlich steil an. Mit 25% Al_2O_3 fand beim Erhitzen auf 1500° nur ein Sintern statt. (Metallurgie 6. 14—19. 8/1. Aachen. Inst. für Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

W. Funk, *Kritische Studien über die Zersetzung des Feldspats*. Vf. weist auf Grund mannigfacher Verss. nach, daß W. allein u. zusammen mit CO_2 unter verschiedenen Bedingungen in verschiedener Weise auf Feldspat zersetzend einwirkt. Die hier obwaltenden Verhältnisse werden ausführlich besprochen (vgl. Vf. S. 694). (Sprechs. 42. 13—15. 14/1. 27—28. 21/1. Meissen.)

RÜHLE.

Jul. Aeby, *Eine Beobachtung an Calciumcyanamid*. Eine durch unangenehmen und penetranten Geruch sich bemerkbar machende Partie von norwegischem *Kalkstickstoff* verlor in Ggw. von W. 1,1% an Gewicht durch Entw. von Acetylen. Sie enthielt daher etwa 3,4% Calciumcarbid, das nicht vollständig in Cyanamid umgewandelt war. Der Vf. fordert daher eine Garantie für einen Minimalgehalt an *Carbid bei Kalkstickstoff*, da die Entw. von Acetylen außer auf die Verfrachtung auch auf das Wachstum der Pflanzen ungünstig wirken kann. (Chem.-Ztg. 33. 145. 9/2. Antwerpen.)

BLOCH.

W. Wanjukow, *Über die Raffination des Kupfers im Flammofen*. Das auf übliche Weise (nicht elektrolytisch) gewonnene, sogenannte Schwarzkupfer, enthält beträchtliche Verunreinigungen. Nach kurzer Kritik der diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten analysiert Vf. die chemischen Prozesse bei der Raffinierung des Kupfers, anschließend an eigene Verss. Im übrigen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1649—75. 28/11. [4/10.] 1908. Tomsk. Metallurg.-Lab. d. Technol. Inst.)

FRÖHLICH.

Bracci, *Über einige Verfahren der Olivenölgewinnung*. Vf. hat die neuerdings angegebenen Olivenölgewinnungsmethoden mit dem in der Versuchsölfabrik SPOLETO üblichen Verf. verglichen. Das sogen. *chemische Verfahren* — Behandlung der zu Brei zermalten Oliven mit der gleichen Raummenge Sodalösung, Erwärmen auf $30\text{—}40^\circ$, Durchleiten eines elektrischen Stromes unter gleichzeitigem Durchrühren mittels Luftinjektors und unter Anwendung von Kohlenelektroden und Behandeln des abgeschiedenen Öls mit 1,5%ig. Alaunlg. — ergab zwar eine größere Ausbeute an hellem Jungferöl; das Öl besitzt aber einen schlechteren Geschmack, wird

leichter ranzig. Die Verwendung von Soda u. Alaun ist ganz überflüssig, da man dieselben oder noch bessere Resultate bei Verwendung von W. allein erhält. Jedenfalls ist das gewöhnliche Preßverf. dem sogen. chemischen überlegen, da bei diesem auch Verluste durch Verseifung durch die Sodalsg. entstehen. Das von TANQUEREL und ARTESE in Soussse (Tunis) benutzte Diffusionsverf. unterscheidet sich nach Vf. von der bekannten Aussüßung der Treber nur durch die Anwendung von Salzwasser und Wärme und ist auch mit Rücksicht auf den hohen Wasserverbrauch nicht gerade billig. Das von BOUILLIER 1902 angegebene Zentrifugalverf. liefert ein Öl, das leicht ranzig wird, dürfte aber durch eine Modifikation in der Anwendung der Turbinen brauchbarer besonders für die Gewinnung von Jungferföl werden. Die Gewinnung des Öls im Vakuum nach ACAPULCO kommt nach BERTONI (Coltivatore) für die Praxis nicht in Betracht. (Bull. de la Dir. de l'Agric., du Comm. et de la Colon. Tunis. 1908. Nr. 48; Seifensieder-Ztg. 36. 4—5.)

ROTH-Cöthen.

D. Holde, *Über kolloide Lösungen von Kalkseifen in schweren Mineralölen*. Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit ist schon früher (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2138; C. 1908. II. 1704) veröffentlicht worden. Vf. teilt noch einige Verss. mit, nach denen das *Ultramikroskop* auch zur Untersuchung von *Mineralölen*, *Paraffin*, *Ceresin*, *Harzen* etc. nutzbar gemacht werden kann. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 270—74. Dez. 1908. Groß-Lichterfelde West. Kgl. Materialprüfungsamt.)

HAHN.

G. Lutz, *Beschreibung einer Kребitzschen Glyceringewinnungs- und Verseifungsanlage*. Vf. beschreibt in ausführlicher Weise eine nach dem *Kребitzschen Verf.* arbeitende Musteranlage einer großen Seifenfabrik Spaniens. Bezüglich der Einzelheiten und Figuren sei auf das Original verwiesen. (Seifensieder-Ztg. 36. 97—99. 27/1.)

VOLLAND.

P. Werner, *Über Suspensionen und Emulsionen als Schmiermittel*. Vf. erörtert Wesen, Zweck und Verwendung der Schmiermittel und *Ölemulsionen* aus Mineralölen, fetten Ölen und Teerölen und gibt aus der deutschen Patentliteratur eine Zusammenstellung verschiedener Verf. zur Herst. derselben durch Suspension und Emulsion. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 280—82. Dez. 1908.)

HAHN.

L. Pelst-Jolivet, *Die Kontaktelektrisierung und die Färberei*. (Vgl. S. 51.) Im Anschluß an eine frühere Arbeit über Färbung u. Adsorption (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 430; C. 1908. II. 111) werden die Beziehungen zwischen Färbung und Kontaktelektrisierung behandelt und im Zusammenhang besprochen. Über den experimentellen Teil der Arbeit ist in der Hauptsache schon an anderer Stelle (C. 1907. II. 1365; 1908. I. 496. 1216) berichtet worden. Neu beschrieben werden Verss., welche die Adsorption von Farbstoffen in Ggw. von Elektrolyten bei Variierung der Farbstoffkonzentration zum Gegenstand haben. Es wurden 0,5, 1, 2, 3, 3,5 und 4%ige Lsgg. von *Methylenblau* hergestellt; eine Serie dieser Lsgg. wurde als solche verwandt, bei der zweiten wurden jedesmal 2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl, bei der dritten 2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, bei der vierten wurde Na_2SO_4 oder HNa_2PO_4 zugesetzt. Abgewogene Mengen (1—3 g) Wolle wurden bei 17° in diese Lsgg. eingebracht, 5 Tage lang ihrer Einw. überlassen u. alsdann der nicht fixierte Farbstoff quantitativ bestimmt. Durch graphische Darst. der adsorbierten Farbstoffmenge in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration erhielt man Kurven (neutrale Kurve, HCl-Kurve, NaOH-Kurve usw.), die einander nahezu parallel verlaufen. Die Ggw. von SS., Basen u. Salzen äußert sich also nur in einer Parallelverschiebung der Adsorptionskurve; der Exponent e in der Gleichung $x = \beta e^e$ ist

unter den genannten Bedingungen annähernd konstant. Analoge Verss. mit *Kry-stallponceau* ergaben ähnliche Resultate. — Die Verss. bestätigen durchaus die früheren Ergebnisse u. zeigen, daß die Wrkg. der Elektrolyte in der Färberei von der Konzentration der Ionen abhängt. — Zwischen Färbung, Koagulation von Kolloiden und Kontaktelektrisierung besteht vollkommene Analogie; die Ionen von entgegengesetztem Zeichen befördern die Färbung, flocken kolloide Lsgg. aus und vermindern die elektrische Ladung eines pulverförmigen festen Körpers. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 27. 27—53. 15/1. Lausanne.) HENLE.

Louis Meunier und Alphonse Seyewetz, *Studie über den Mechanismus der Unlöslichmachung der Faser bei der Gerbung mit Tannin, Öl, Alaun, Chrom etc.* Die vorliegende Abhandlung, über deren wesentlichen Inhalt bereits a. a. O. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 987; Collegium 1908. 195; C. 1908. II. 112. 457) referiert worden ist, zerfällt in 2 Abschnitte, von denen der erste über die Unlöslichmachung u. Fällung der Gelatine, der zweite über die Unlöslichmachung der Hautfaser handelt. Der zweite Abschnitt zerfällt in 2 Kapitel, in die Unlöslichmachung der Hautfaser durch Mineralstoffe u. durch organische Substanzen. Kapitel I. umfaßt die Unlöslichmachung der Hautfaser durch Tonerde-, Chrom- und Ferrisalze, Kapitel II. diejenige durch die Oxydationsprodd. der Phenole, durch Fischtrane, pflanzliche Gerbstoffe und Formol. (Moniteur scient. [4] 23. I. 91—104. Februar.) DÜSTERBEHN.

Ernst Täuber, *Über Risse in der Bildschicht von Ölgemälden.* Unters. der B. von Rissen, die bei der naturgemäßen Übereinanderlegung von Öl- und Harzfarben nach verhältnismäßig kurzer Zeit, in der Regel in der obersten Farbschicht auftreten. Die Verss. wurden auf 42 verschiedene Pigmente ausgedehnt, welche ziemlich dick in größeren Feldern auf den Malgrund (mit weißer Ölfarbe präparierte Leinwand) aufgetragen und nach dem Trocknen wieder mit kleinen Feldchen aller 42 Farben gedeckt wurden. Bindemittel war zunächst Mohnöl. Im allgemeinen bestätigte sich die Erfahrung, daß eine Ölfarbe als Untergrund die B. von Rissen in darüber gelegten Farben dann am meisten begünstigt, wenn sie nur oberflächlich getrocknet ist, und daß bei der einzelnen Farbe die Gefahr mit zunehmendem Trocknungsgrade abnimmt, schließlich ganz verschwindet. Die stärksten und zahlreichsten Risse wiesen die auf Mennigegrund aufgelegten Farben auf; sehr gefährlich sind als Untergrund ferner Zinkweiß, Bleiweiß und die beiden Kobaltgrün. Als aufgelegte Farben sind dagegen, außer Zinkweiß, gerade diese Farben ganz ungefährlich. Die Neigung der aufgelegten Farbschicht zum Reißen wird um so größer, je dünner sie im Verhältnis zu der darunterliegenden Schicht ist. — Verss., dem Reißen durch Zusatz von Harzen, Balsam oder Ölen zu den mit Mohnöl angeriebenen Farben vorzubeugen, waren ohne Erfolg. — Variierung des Bindemittels ergab, daß *Mohnöl* die Entstehung von Rissen am meisten begünstigt; *Nußöl* ist nicht viel besser, *Leinöl* dagegen ungleich weniger gefährlich. Harze für sich allein als Bindemittel gaben Farben, welche, aufeinandergelegt, auch nach einem Jahr keine Risse zeigten. — Interessanten werden auf die ausführlichen Angaben in dem Jahresbericht 1906/07 der Hochschule für die bildenden Künste in Berlin verwiesen. (Chem.-Ztg. 33. 85—86. 23/1. 94—95. 26/1.) HÖHN.

Patente.

Kl. 8n. Nr. 199143 vom 13/7. 1907. [3/6. 1908].

Kettenhofer Druckfabrik Felmayer & Co., Altkettenhof b. Schwechat, Verfahren zur Erzeugung von Azofarben als Reserven unter Indigo. Um Azofarben

mit Indigo auf Baumwolle zu kombinieren, druckt man nach diesem Verf. auf das unpräparierte Baumwollgewebe das bekannte verdickte Gemisch von *Naphtholnatrium* mit *Nitrosamin* unter Zusatz der zur Reservege, sowie zum Ätzen von Indigo nötigen Reagenzien (neutrale Blei- u. Zinksalze und neutrales Alkali- oder Erdalkalichromat) auf, klotzt mit Essigsäure, trocknet, färbt auf der Indigoküpe aus u. macht in bekannter Weise, d. h. durch Säurepassage etc., fertig. Durch das Klotzen der mit der Rotdruckfarbe bedruckten Gewebe mit Essigsäure wird eine Fixierung des Rot auf dem Gewebe vor dem Küpen ohne Beeinträchtigung der reservierenden Eigenschaften der Druckfarbe erzielt, wodurch ein feuriger Ton des Rot gewährleistet wird. Auch können die mit der Reserve bedruckten Stücke vor dem Färben beliebig lange liegen bleiben, während die bisher nur naphtholpräparierte Baumwolle nach einigem Liegen braun wird.

Kl. 8n. Nr. 205461 vom 10/11. 1907. [2/1. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 199143 vom 13/7. 1907; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Erzeugung von Azofarben als Reserven unter Indigo. Die gemäß dem Hauptpatent der Druckfarbe beigemischten, zur Reservege dienenden Blei- u. Zinkchromate veranlassen eine schnelle Zers. der Diazolsgg. im Farbgemisch, so daß sich das *Nitrosaminnaphtholgemisch* nur kurze Zeit hält. Eine große Haltbarkeit wird diesem Gemisch nun dadurch gegeben, daß an Stelle der genannten Salze *Zinkoxyd* neben neutralem Alkalichromat verwandt wird. Dieses Gemisch ist als solches nicht als Reserve unter Indigo zu betrachten, sondern es tritt erst durch die nachfolgende Foulardierung mit Essigsäure, d. h. durch Umwandlung des Zinkoxyds in essigsäures Zink und Umsetzung des letzteren mit dem neutralen Kaliumchromat als auf der Faser gefälltes chromsaures Zink in Reaktion.

Kl. 12q. Nr. 205775 vom 6/11. 1907. [15/1. 1909].

Wilhelm Adler, Karlsbad, Böhmen, Verfahren zur Darstellung einer α -Naphtholarsinsäure. In Analogie zur B. der p-Aminophenylarsinsäure durch Erhitzen von arsensaurem Anilin, bezw. von Arsensäure und Anilin wird beim Verschmelzen von α -Naphthylamin und Arsensäure die α -Naphthylaminarsinsäure erhalten, welche durch Diazotieren und Umkochen der Diazoverb. die α -Naphtholarsinsäure liefert. Die α -Naphthylaminarsinsäure krystallisiert aus W. in Prismen, F. 173—175°, ist mäßig l. in k., ll. in h. W., zl. in A., wl. in Ä., unl. in PAe., Lg. und Chlf. Mit Alkalien bildet sie leicht wasserlösliche Salze, die durch A. in krystallisierter Form ausgefällt werden. Die Salze der Schwermetalle sind in W. unl. Die α -Naphtholarsinsäure krystallisiert in farblosen Nadelchen oder Blättchen, das Natriumsalz (aus A.) in einige mm langen Nadelchen, die freie S. ist in k. W. wl., in h. W. leichter l. Die Alkalisalze sind in W. ll., die der Schwermetalle dagegen fast unl. In A. ist die freie S. zll., in Ä., PAe., Lg. und Chlf. kaum l. Die neue S. besitzt eine intensive Wrkg. auf die Haut, so daß man das dermatologisch viel verwendete Naphthol gleichzeitig mit festgebundenem Arsen anwenden kann.

Kl. 12q. Nr. 205881 vom 30/8. 1903. [16/1. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165728 vom 18/8. 1903; vgl. C. 1906. I. 516.)

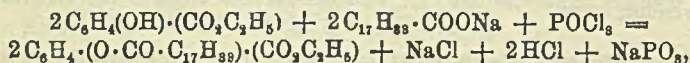
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Alkylamino- und Arylaminoanthrachinonen und ihren Derivaten. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß, wie die Aryläther gemäß dem Hauptpat., auch die Alkyläther der Anthrachinonreihe beim Behandeln mit Mono- oder Dialkylaminen die Alkoxygruppen gegen die betreffenden Aminreste austauschen. In

gleicher Weise reagieren die Alkyläther der Polyoxyanthrachinone mit Ausnahme der Derivate der heteronuclearen Dioxyanthrachinone mit primären, aromatischen Aminen. Andere am Anthrachinonkern haftende negative Radikale, z. B. auch Phenolreste, werden gegebenenfalls mit ersetzt. Diese Substitution kann ebenso wie bei den Aryläthern auch stufenweise ausgeführt werden. So wird beim Erwärmen von *Erythrooxyanthrachinonmethyläther* mit Monomethylaminpyridinlsg. das bekannte *1-Monomethylaminoanthrachinon* (Pat. 144634, vgl. C. 1903. II. 750), aus *Chinizarindiäthyläther* mit p-Toluidin *Chinizarin grün* in Nadeln, aus dem durch Nitrieren von Erythrooxyanthrachinonmethyläther mit 1 Mol. Salpetersäure erhältlichen *1-Nitro-4-oxyanthrachinonmethyläther* (l. in konz. Schwefelsäure orange gelb, in A. u. Pyridin gelb, in Oleum von 80% rot) mit p-Toluidin das bekannte *1,4-Di-p-tolylaminoanthrachinon* (Chinizarin grün, Pat. 86150, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. R. 371), aus *p-Dinitroanthrarufindimethyläther* (erhältlich durch Nitrieren von Anthrarufindimethyläther, unl. in konz. Salpetersäure und in Alkalien, l. orange gelb in konz. Schwefelsäure, aus viel Nitrobenzol in langen, gelben Nadeln) und Anilin das bekannte *1,4,5,8-Tetraphenylaminoanthrachinon* (Pat. 127458, vgl. C. 1902. I. 506), aus *1,4-Bromanthrachinonmethyläther* (erhältlich durch Bromieren von Anthrachinon-1-methyläther, l. in konz. Schwefelsäure rotgelb, in organischen Mitteln gelb l.) und p-Toluidin Chinizarin grün, aus *1-Methoxy-4-phenoxyanthrachinon* (Pat. 158531, vgl. C. 1905. I. 1517) mit p-Toluidin das *1,4-Di-p-tolylaminoanthrachinon* (Chinizarin grün, Pat. 86150), aus *p-Dinitroanthrarufindimethyläther* u. p-Toluidin wahrscheinlich das *1-Nitro-4-oxy-5,8-di-p-tolylaminoanthrachinon* (l. in konz. Schwefelsäure und Oleum von 60% blau, in Pyridin und Eg. grün), aus *1-methoxy-5-anthrachinonsulfosaurem Kalium* (aus *1-Nitro-5-anthrachinonsulfosaure*, Pat. 164293, C. 1905. II. 1699, durch Einw. von methylalkoh. Kali, l. in W. gelb, das durch Zusatz von Alkali nicht verändert wird, l. in konz. Schwefelsäure gelb) und wss. Monomethylaminlsg. das *1,5-methylaminoanthrachinonsulfosaure Kalium* in dunkelvioletten Nadeln (Pat. 181722, C. 1907. I. 1652), neben geringen Mengen des durch zweifache Substitution entstandenen *symmetrischen 1,5-Dimethyldiaminoanthrachinons* erhalten.

Kl. 12 q. Nr. 206056 vom 4/5. 1906. [23/1. 1909].

Nathan Sulzberger, Berlin und Leopold Spiegel, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von leicht absorbierbaren, die Haut nicht reizenden Salicylsäureverbindungen*. Diese esterartigen, von der Haut leicht und reizlos resorbierbaren und innerhalb des Organismus leicht unter Abgabe von Salicylsäure spaltbaren, pharmazeutischen und kosmetischen Zwecken dienenden Verbb. aus *Fettsäuren mit mehr als 12 Kohlenstoffatomen* und Salicylsäure, bei deren B. die Carboxylgruppe der ersteren mit dem Hydroxyl der letzteren unter Wasseraustritt reagiert, werden erhalten, indem man das freie Hydroxyl enthaltende *Salicylsäureester* auf genannte Fettsäuren mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln, wie Chloride oder Bromide des Phosphors, namentlich Phosphoroxchlorid, und säurebindenden, nicht verseifenden Mitteln zur Einw. bringt.

Oleylsalicylsäureäthylester, $C_{27}H_{48}O_{41}$, aus Salicylsäureäthylester u. Natriumoleat,

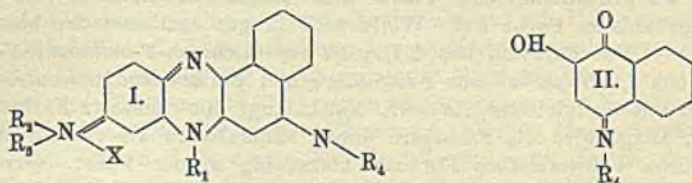


wobei man auch derartig verfahren kann, daß als Reaktionsprodd. Mischungen der Oleylsalicylsäureester mit Ölsäure bzw. Salicylsäureester erhalten werden. Der neue Ester ist eine ölige M., welche beim Abkühlen erstarrt und ca. bei 10° schm.; sie ist l. in Öl, Fetten mineralischen, vegetabilischen und tierischen Ursprungs, ist bei gewöhnlichem Druck flüchtig und zers. Carbonate nicht. An Stelle des Salicylsäureäthylesters kann man auch andere Ester der Salicylsäure, welche die freie

Phenolgruppe enthalten, verwenden. An Stelle der Oleinsäure können auch andere Fettsäuren, z. B. *Eruca*säure, *Brassidinsäure*, *Elaidinsäure*, *Ricinusölsäure*, *Stearinsäure*, *Palmitinsäure* oder *Oxystearinsäure* verwendet werden. Der *Stearylsalicylsäureäthylester*, $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, der durch Erhitzen von Salicylsäureäthylester und Stearinsäure mit oder ohne Kondensationsmittel erhalten wird, bildet eine weiße, kristallinische M., F. 48–49°. — Man kann auch Mischungen der angeführten SS. verwenden, beispielsweise das durch die Verseifung von Fetten und Ölen erhaltene Fettsäuregemisch.

Kl. 22c. Nr. 205358 vom 20/12. 1907. [24/12. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Naphthosafraninen. Wolle und Seide rot- bis grünblau färbende Naphthosafranine von untenstehendem Typus I, worin R_1 ein Alkyl-, Alkaryl- oder Arylrest, R_2 und R_3 Wasserstoffatome oder zwei gleiche oder verschiedene Alkyl-, Alkaryl- oder Arylreste, $R_4 = H$, Alkyl, Alkaryl oder Aryl bedeutet, werden erhalten, wenn man Derivate der *1,2,4-Triaminobenzol-5-sulfosäure*, $C_6H_2 \cdot (NH_2)(NH \cdot R_1)^2(N \cdot R_2, R_3)(SO_3H)^s$, mit oder ohne Zusatz von Verdünnungs-, bezw. Lösungsmitteln (z. B. Essigsäure, Glycerin, Nitrobenzol etc.) mit substituierten β -*Oxy-naphthochinonimiden* vom Typus II. kondensiert. Die genannten substituierten



Benzolsulfosäuren werden glatt und leicht aus der entsprechenden *Nitro-m-dichlorbenzolsulfosäure* durch Behandlung mit den entsprechenden Aminen, bezw. Ammoniak und darauffolgende, glatt u. leicht in üblicher Weise erfolgende Reduktion der Nitrogruppe erhalten, und zwar wird zunächst das in o-Stellung zur Nitrogruppe befindliche Chloratom durch den Aminorest ersetzt und erst dann, event. unter Anwendung energischerer Reaktionsbedingungen (längere Einwirkungsdauer, höhere Temp.), das zweite Chloratom substituiert. Auf diese Weise wird außer Prodd. mit zwei gleichen Aminoresten eine außerordentlich große Zahl von Verb. mit zwei verschiedenen Aminoresten erhalten: die aliphatischen Monoalkylamine, Anilin, dessen Homologe und Derivate, o-, m- und p-Phenylendiamin und dessen Abkömmlinge, speziell die Monoalkyl- und asymmetrischen Dialkyl- sowie Monoacylderivate derselben, die Hydroxyläther der o-, m- und p-Aminophenole, α - u. β -Naphthylamin, ferner die Sulfo- und Carbonsäuren aller dieser Verb. sind zur Einführung sowohl an erster als an zweiter Stelle geeignet, und in den mit Basen erhaltenen Monosubstitutionsprodd. kann das zur Nitrogruppe paraständige Chloratom außer durch einen Rest der genannten Amine auch durch die Amino-, Dialkylaminogruppe etc. ersetzt werden.

Beschrieben ist die Darst. der *1-Amino-2,4-dianilino-* und der *1,4-Diamino-2-anilinobenzol-5-sulfosäure*; die erstere wird durch Erhitzen von 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. *1-Nitro-2,4-dichlorbenzolsulfosäure* unter Zusatz von die bei der Rk. entstehende Salzsäure bindenden Mitteln (Kreide, Soda, Natriumacetat u. dgl.) u. Reduktion der entstandenen *Nitrodianilinobenzolsulfosäure* als nahezu weißes, in k. W. unl., in h. W. swl., in verd. Mineralsäuren nahezu unl., in Alkalien ll. Pulver erhalten. Aus diesen Lsgg. wird es schon durch Essigsäure wieder ausgefällt. Die Diaminosäure erhält man, wenn man die durch Erhitzen von 1 Mol. 1-Nitro-2,4-di-

chlorbenzol-5-sulfosäure und 1 Mol. Anilin erhaltene *1-Nitro-2-anilino-4-chlorbenzol-5-sulfosäure* (Natriumsalz, gelbe, in h. W. all., in k. W. mäßig l. Krystalle) mit überschüssigem Ammoniak erhitzt u. das erhaltene *Natriumsalz der 1-Nitro-2-anilino-4-aminobenzol-5-sulfosäure* (gelbe, glänzende Blättchen) in üblicher Weise reduziert. Sie bildet in reinem Zustande farblose, glänzende, in W. wl. Blättchen. Sie löst sich sowohl in starken SS., als auch in Alkali. Die alkal. Lsgg. färben sich an der Luft rasch violett; die sauren Lsgg. werden durch Oxydationsmittel blau gefärbt. Der aus der 1-Amino-2,4-dianilinbenzol-5-sulfosäure und 2-Oxy-1,4-naphthochinonanil-4-sulfosäure (erhalten aus 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure durch Einw. von Sulfanilsäure) durch Erhitzen in Ggw. von Glycerin dargestellte und aus der wss. Lsg. der Schmelze mit Kochsalzlg. ausgefällte *Farbstoff* stellt getrocknet ein tiefdunkelblaues, in W. violett l. Pulver dar. Aus der wss. Lsg. fällt HCl die Farbsäure als blaues Pulver. Durch Zusatz von Natronlauge geht die Farbe der wss. Lsg. in Carminrot über. Konz. Schwefelsäure l. mit blautichig-grüner Farbe; die animalische Faser wird in rotstichigblauen, gut egalisierenden und lichtechten Tönen angetroffen. Der *Farbstoff* aus derselben Benzolsulfosäure und 2-Oxy-1,4-naphthochinonanil-6-sulfosäure (erhalten aus 1,2-Naphthochinon-4,6-disulfosäure und Anilin) löst sich in W. mit blauer Farbe auf, die durch Zusatz von Natronlauge in Weinrot übergeführt wird. Salzsäure fällt aus den alkal. Lsgg. die Farbsäure als grünstichigblaues Pulver aus. Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit grünblauer Farbe auf. Wolle wird in gut egalisierenden blauen Tönen angefärbt. — Der Farbstoff aus 2-Oxy-1,4-naphthochinon-4'-aminoanil-3'-sulfosäure (erhalten aus 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure und *p*-Phenylendiaminsulfosäure) löst sich in W. mit blauvioletter, in verd. Natronlauge mit weinroter Farbe auf. Aus den alkal. Lsgg. wird die Farbsäure durch Mineralsäure als violettblaues Pulver gefällt. Konz. Schwefelsäure löst mit blautichig grüner Farbe. Der Farbstoff färbt Wolle in rötlichblauen, sehr echten Tönen an. — Der Farbstoff aus 1,4-Diamino-2-anilinobenzol-5-sulfosäure und 2-Oxy-1,4-naphthochinonanil-4'-sulfosäure löst sich in W. mit rotvioletter Farbe, in Natronlauge mit blautichig braunroter Farbe auf; Salzsäure fällt aus den alkal. Lsgg. die Farbsäure als violettes Pulver. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit gelblichgrüner Farbe. Der Farbstoff färbt Wolle in rotvioletten, gut egalisierenden Tönen an. — Der Farbstoff aus 1-Amino-2,4-dianilino-5-benzolsulfosäure und 2-Oxy-1,4-naphthochinonanil-8-sulfosäure (erhalten aus 1,2-Naphthochinon-4,8-disulfosäure und Anilin) löst sich in W. mit violetter Farbe; aus dieser Lsg. fallen Mineralsäuren die Farbsäure als violettblaues Pulver aus. Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit grüner Farbe. Er färbt Wolle in sehr echten violetten Tönen an.

Bibliographie.

- Röhm, F., Biochemie. Lehrbuch für Mediziner, Zoologen u. Botaniker. Berlin 1908. gr. 8. XVI u. 768 SS. mit 1 Tafel u. 43 Figuren. Leinenband. Mark 20.
- Schmid, B., Lehrbuch der Mineralogie und Geologie. 2. Auflage. Teil I: Mineralogie. Esslingen 1908. 133 SS. mit 14 zum Teil farbigen Tafeln. Gebunden. Mark 2,60.
- Schnell, Tratado de la fabricacion y refinacion de Azucar de Remolacha. 2. edicion. Madrid 1908. 8. Mark 9.
- Swarts, F., Cours de Chimie Inorganique. Fascicule 2. Gand 1908. gr. in-8. pg. 363—706 av. figures.