

tose oder Isomaltose entsteht²⁵⁾, können die vorstehenden Ausführungen vielleicht brauchbare Hilfsmittel liefern.

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit sind folgende. Bei der gemäßigten Hydrolyse der Stärke durch Oxalsäure entsteht neben Dextrose und Dextrinen viel Maltose als Zwischenprodukt; eine „Isomaltose Lintner“ tritt dabei ebenso wenig auf wie bei der Hydrolyse der Stärke durch Diastase. Die Isomaltose Lintner existiert nicht; was Lintner und Düll, Dierssen, Syniewski u. a. dafür halten, die Produkte von $[\alpha]_D = +140^\circ$ und Red. 80—84% bestehen aus Maltose mit beigemengten leichtlöslichen Dextrinen und Nichtzuckerstoffen. Ein gutes Unterscheidungs mittel der Maltose von der unvergärbaren Isomaltose Fischer ist, abgesehen von der Gärung, die Drehung der Osazone; Maltosazon dreht stark rechts, bei Verunreinigung durch Dextrine stärker als in reinem Zustande; während Isomaltosazon Fischer, aus gereinigten Sirupen hergestellt, links dreht.

Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers.

Von Dr. H. IHLDER.

Eingeg. 5. 10. 1904.

Nachdem ich in einer früheren Abhandlung¹⁾ unter den basischen Bestandteilen des Braunkohlenteers die drei Pikoline und von den Lutidinen das $\alpha\alpha'$ -, $\alpha\beta'$ - und $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin nachgewiesen habe, habe ich nunmehr noch versucht, die beiden bekannten $\beta\beta'$ - und $\beta\gamma$ - und das noch unbekannte $\alpha\beta$ -Dimethylpyridin aus dem Basengemisch, das auf bekannte Weise gewonnen war, zu isolieren.

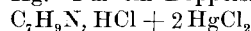
Es gelang mir nicht, trotzdem ich die einzelnen Fraktionen mittels Quecksilberchlorid sukzessive fällte, ein Quecksilberdoppelsalz zu erhalten, aus dem sich die $\alpha\beta$ -Pyridindicarbonsäure durch Oxydation darstellen ließ; das $\alpha\beta$ -Dimethylpyridin vermochte ich auf diesem Wege nicht nachzuweisen.

Ebensowenig gelang es mir, das zuerst von Dürkopf und Götsch²⁾ synthetisch dargestellte und kürzlich erst von Ahrens und Gorkow³⁾ im Steinkohlenteeröl nachgewiesene $\beta\beta'$ -Dimethylpyridin zu isolieren. Trotz sorgfältiger Versuche habe ich das von letzteren beschriebene Quecksilbersalz vom F. 172—173° nicht aus der zwischen 165—175° übergehenden Fraktion des mir vorliegenden Basengemenges erhalten können.

Dagegen gelang es mir, das $\beta\gamma$ -Dimethylpyridin aus der Fraktion, die zwischen 160 und

165° siedet, herauszuholen. Die genannte Fraktion wurde in stark verdünnter Salzsäure gelöst und abschnittsweise mit konzentrierter Sublimatlösung in der Kälte gefällt. Die zuerst fallenden Anteile erwiesen sich als das Doppelsalz des $\alpha\gamma$ -Lutidins mit dem F. 130°. Später schieden sich neben diesen feinen Nadeln kurze kräftige Prismen aus, die nach mehrfacher Reinigung durch Umkristallisieren bei 146—148° schmolzen.

Die Analyse ergab einen Quecksilbergehalt von 58,45 % Hg. Für ein Doppelsalz



sind 58,35 % berechnet.

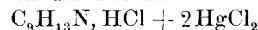
Aus dem Doppelsalz wurde die Base freigemacht, sie siedet bei 162—164°.

Zur Feststellung der Konstitution wurde die Base in der bekannten Weise oxydiert und schließlich mit Silbernitrat in schwach essigsaurer Lösung gefällt. Das Silbersalz ist ein gelatinöser, weißer Niederschlag, der durch Dekantieren gereinigt und mit H_2S zersetzt wurde. Beim Eindampfen der Lösung erhielt ich die Säure als ein weißes, feinkristallinisches Pulver vom F. 263—264°. Die Säure rötet in wässriger Lösung Eisenoxydulsulfatlösung nicht, enthält also keine Carboxylgruppe in der α -Stellung. Ihre sämtlichen Eigenschaften stimmen mit denen der Cinchomeronsäure überein, sie ist $\beta\gamma$ -Pyridindicarbonsäure.

Daraus folgt, daß die zugehörige Base das $\beta\gamma$ -Dimethylpyridin war.

Aus der zwischen 220 und 230° übergehenden Fraktion des Basengemenges gelang es mir noch, durch fraktionierte Fällung mit Quecksilberchlorid ein recht gut charakterisiertes Doppelsalz zu gewinnen, das in kurzen, spitzen Nadeln kristallisierte und den F. 159° zeigte.

Es enthält 56,18 % Hg, während für ein Doppelsalz von der Formel



56,06 % Hg berechnet sind.

Leider reichte die aus dem Doppelsalz regenerierte Basenmenge nicht aus, um eine Bestimmung des Siedepunktes vorzunehmen, dagegen gelang es mir, durch Oxydation in der bekannten Weise eine Säure zu erhalten, deren Eigenschaften ganz mit denen übereinstimmen, die Ahrens⁴⁾ für die von ihm auf ähnliche Weise erhaltene $\alpha\beta\gamma\beta'$ -Pyridintetracarbonsäure beschreibt. Es dürfte also kein Zweifel herrschen, daß die isolierte Base das $\alpha\beta\gamma\beta'$ -Tetramethylpyridin ist, das einzige bisher mit Sicherheit charakterisierte Parvolin des Steinkohlenteeröls.

Ich kann nämlich die Beobachtung des genannten Forschers nur bestätigen, wenn er in der Teerölfraction von 180—195° kein Parvolin mittels der Quecksilber-, Gold- oder Platindoppelsalze nachweisen konnte. Auch ich vermochte nicht, aus den Fraktionen meines Basengemenges, die zwischen 175 und 200° siedend, ein anderes Pyridinderivat zu isolieren, als das früher von mir bereits beschriebene $\alpha\alpha'$ -Trimethylpyridin. In den Fraktionen über 200° macht sich bereits das von anderer Seite nachgewiesene Chinolin sehr bemerklich.

²⁵⁾ Berl. Berichte 1901, 600, 1380, 2206; 1902, 3146; J. Chem. Soc. Trans. 1903, 578.

¹⁾ Diese Z. 1904, 523.

²⁾ Berl. Berichte 23, 1113.

³⁾ Berl. Berichte 37, 2062.

⁴⁾ Berl. Berichte 28, 798.

Ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle Herrn Dr. Rosenthal für seine Unterstützung meinen Dank auszusprechen.

Laboratorium der Sächs.-Thür. A.-G. für Braunkohlenverwertung, Fabrik Teuchern.

Neue Strahlen in Harzen?

Von Dr. Stöckert, Chemnitz.

(Eingeg. d. 31. 8. 1904.)

In Heft 31 dieser Zeitschrift, S. 1095 haben die Herren A. Kufferath und W. Merckens unter obiger Überschrift eine Reihe Untersuchungen veröffentlicht, auf Grund deren sie im Gegensatz zu den Untersuchungen E. van Aubel's eine photographische Einwirkung von gewissen Harzen auf die lichtempfindliche Platte bestreiten. Nach meiner Ansicht berechtigen nun die dort angeführten negativen Versuchsergebnisse keineswegs zu diesem Schlusse, finden vielmehr eine einfache Erklärung in der Art, wie die Strahlung dieser Körper zustande kommt. Schon J. W. Russel (Proc. Roy. Soc. 64, 409, 1899) hat bewiesen, daß alle die organischen Körper, (z. B. Kopalharz, das auch von van Aubel untersucht wurde), mit denen er eine Einwirkung auf die photographische Platte erzielte, die Fähigkeit besitzen, an ihrer Oberfläche in Gegenwart von Wasserdampf Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, und er hat in diesem Körper die Ursache der Einwirkung auf die Platte erkannt. Durch die von Graetz (Drudes Ann. 9, 1100 ff.) angegebenen und den von mir (Naturw. Rundschau 19, 358 [1904]) beschriebenen Versuch scheint mir aber das Vorhandensein einer Strahlung, genauer einer Ionenwirkung beim Wasserstoffsuperoxyd einwandfrei bewiesen. Hat man es aber bei den Harzen mit einer mittelbaren, von dem von ihnen gebildeten Wasserstoffsuperoxyd ausgehenden Strahlung zu tun, so wird man eine Abbildung eines Kupferstreifens mit verschwommenen Umrissen, wie sie die Herren Kufferath und Merckens erhalten haben, schon deswegen unbedingt erwarten müssen, weil an der niemals vollkommen glatten Oberfläche des Harzes die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds sicher ungleichmäßig verteilt stattfinden, und so eine ganz ungleichmäßige Strahlung zustande kommen muß. Daß diese Erklärung richtig ist, beweist mein an genanntem Orte angegebener Versuch in der Tat vollständig. Bei demselben ist nämlich durch Anwendung einer wässrigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd für eine vollkommen gleichmäßige Verteilung desselben längs einer ebenen Oberfläche gesorgt, und dementsprechend ergibt dieser Versuch ganz entgegengesetzt zu den Abbildungen der Herren Kufferath und Merckens gerade Bilder, die den von diesen Herren mit Leuchtfarben erzeugten durchaus entsprechen. Es ist mir denn auch durch geeignete Versuchsanordnung gelungen, mit Wasserstoffsuperoxyd Aufnahmen beliebiger Metallgegenstände (z. B. Schlüssel) herzustellen, die von Röntgen- oder Radiumaufnahmen nicht zu unterscheiden sind. Damit ist

nach meiner Meinung die obige Erklärung der negativen Ergebnisse der Herren Kufferath und Merckens als richtig und der erste Einwand gegen die Ergebnisse der van Aubel'schen, Russel'schen und Graetz'schen Untersuchungen durch meine Versuche als hinfällig erwiesen. Ich will übrigens noch darauf hinweisen, daß die wesentliche Rolle, die das Wasserstoffsuperoxyd bei allen diesen Strahlungserscheinungen spielt, auch in dem Umstande zu erkennen ist, daß Harze, die keine Einwirkung auf die photographische Platte ergeben, gerade so wie nach den Untersuchungen von Dony-Hénault (Travaux de Laboratoire de l'Institut Solvay. Physiol. 6, 134, 1903) die Gelatineschicht der photographischen Platte, durch Bestrahlung mit Wasserstoffsuperoxydstrahlen zu einer solchen Einwirkung selbst aus beträchtlichen Entfernungen gebracht, photographisch aktiv gemacht werden können. Über die Einzelheiten verweise ich auf meine schon genannte Veröffentlichung.

Daß die in Glasröhren eingeschmolzenen Harze kein Ergebnis liefern konnten, erklärt sich aus der von Graetz bewiesenen Tatsache, die auch bei meinen Versuchen sich in allen Fällen als unbedingt richtig erwiesen hat, daß die Wasserstoffsuperoxydstrahlen, auf die die Harzstrahlen durch Russel und Graetz zurückgeführt sind, auch die dünnsten Gläser nicht zu durchdringen vermögen. Darin aber einen Beweis gegen eine Strahlung zu erblicken, ist nicht mehr möglich, wenn es gelingt, nachzuweisen, daß die Wirkung durch andere nicht poröse Körper hindurch stattfindet.

Daß allerdings die Wirkung durch poröses, schwarzes Papier hindurch nicht beweiskräftig ist, ist sicher richtig. Aber Graetz hat in der schon erwähnten Abhandlung auch nachgewiesen, daß die Einwirkung durch eine große Reihe anderer Körper hindurch vorhanden ist, so vor allem durch Aluminiumfolie, wie sie zum gasdichten Verschluss von Fenstern in Vakuumröhren Verwendung findet, durch die hindurch eine chemische Wirkung sicher ausgeschlossen ist. Die Unwirksamkeit der Harze in den Glasröhren spricht also auch nicht gegen eine Strahlungserscheinung, sondern erklärt sich daraus, daß Glas gerade ein Körper ist, der für diese Art von Strahlen in Schichten von der verwendeten Dicke undurchlässig ist.

Über chemische und physikalische Eigenschaften einiger Bleifarben und der zu ihrer Darstellung verwendeten Rohstoffe und Hilfsrohstoffe

nebst ihrer Analyse und Betriebskontrolle.

Von MAX LIEBIG jun.

(Eingeg. 10. 9. 1904.)

1. Rohstoffe.

Das zur Fabrikation des Bleiweißes verwendete Blei muß möglichst rein und weich sein,