

Apparate.

O. v. Mayer, *Auseinandernehmbarer Wasserfänger*. Der App. (Fig. 55), der das von *Kühlern* außen ablaufende Kondenswasser auffängt, besteht aus zwei Teilen, die um die abdichtende Stelle gelegt u. mittels zweier Federn zusammengehalten werden. Die Abdichtung gegen das Glas erfolgt durch einen Gummischlauch. Der Gummischirm über der Abdichtungsstelle leitet das Kondenswasser zwangsweise in die Wasserfänger. — Zu beziehen von LUDWIG HORMUTH (Inh. W. VETTER), Heidelberg. (Chem.-Ztg. 35. 1190. 24/10.) BLOCH.

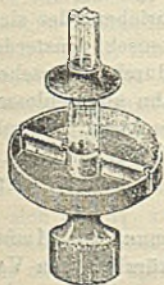


Fig. 55.

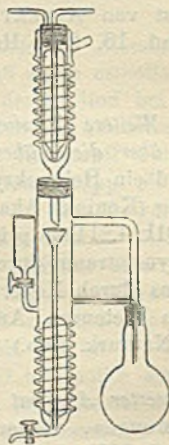


Fig. 56.



Fig. 57.

Fritz Friedrichs, *Ein neuer Extraktionsapparat*. Das Prinzip des in Fig. 56 abgebildeten, zur Ausätherung größerer Flüssigkeitsmengen geeigneten App. ist das der früher beschriebenen Schraubekühler u. Waschflaschen (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2425; C. 1911. I. 701 und folgendes Ref.). Der Ä. gelangt als Dampf aus dem angeschliffenen Glaskolben durch das weite Dampfrohr in den Extraktionsraum, wird im Kühler kondensiert, durch das eingesetzte Trichterrohr zum Boden des Schraubengefäßes geführt, steigt von hier in kleinen Tropfen zur Oberfläche der Fl. und kommt so in innigste Berührung mit der zu extrahierenden Fl., die er zugleich fortwährend durcheinander mischt. Hat die Ätherschicht über dem Flüssig-

keitsspiegel die Höhe des Rücklaufrohres erreicht, so fließt der Überschuß durch dieses in den Kolben zurück, um von hier den Kreislauf wieder zu beginnen. Durch den oberen Hahntrichter kann Flüssigkeit zu-, durch den unteren Hahn abgelassen werden, ohne die Extraktion unterbrechen zu müssen. Zu beziehen von GREINER & FRIEDRICHS, Stützerbach in Thüringen. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 756. 20/10.)

BUSCH.

Gegenstromrückflußkühler. Der Übelstand, daß bei Rückflußkühlern besonders bei sparsamem Zulauf ein Aufsteigen des am Boden befindlichen w. W. u. Vermischen mit dem darüberstehenden Kühler eintritt, wird durch eine, im Original abgebildete Abänderung des Schraubenkühlers (vgl. FRIEDRICHS, Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2425; C. 1911. I. 701) vermieden. D. R. G. M. angemeldet. Zu beziehen von GREINER & FRIEDRICHS, Stützerbach i. Th. (Chem.-Ztg. 35. 1255. 11/11.)

BUSCH.

Louis Allen, Der Grasser-Allensche Extraktionsapparat. Dieser ursprünglich für die Gerbmaterianalyse konstruierte App. hat sich auch bei der Fettextraktion bewährt. In die innere Glashülse (vgl. Fig. 57) wird nach Einbringung eines kleinen Wattebausches das zu extrahierende Material gebracht und bei geschlossenem Hahn auf dasselbe das Lösungsmittel langsam gegossen. Nach einigem Stehen wird abgelassen und dieselbe Arbeitsweise zwei- bis dreimal wiederholt. Dann wird der App. auf einen mit der Extraktionsfl. gefüllten Kolben gesetzt und die Extraktion unter Kühlung vorgenommen. Man reguliert die Flamme so, daß der aufsteigende Dampf die herunterfallenden Tropfen nicht beeinträchtigt. Die Extraktion geht schneller als im Soxhlet vor sich, dabei wird weniger Lösungsmittel gebraucht. Der App. (DRGM. 465308) ist von ALBERT DARGARTZ-Hamburg zu beziehen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 219. Hamburg. Speziallab. für die Öl- u. Fettind.)

ROTH-Cöthen.

H. Kamerlingh Onnes, Weitere Versuche mit flüssigem Helium. E. Ein Heliumkryostat. Bemerkungen über die früheren Mitteilungen. (Vgl. S. 350.) An der Hand einer Abbildung wird ein Heliumkryostat beschrieben, der sich von der früher beschriebenen Anordnung (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 1187; C. 1911. I. 1492) prinzipiell dadurch unterscheidet, daß der Heliumverfüssiger vom Kryostatraum durch einen Hahn abgeschlossen ist und das Überbringen des fl. Heliums durch Heberwirkung geschieht. Einzelheiten im Original. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 162—68. 12/7. [24/6.*] Leiden. Natuurk. Lab.)

LEIMBACH.

David Klein, Ein verbesserter Apparat zur Bestimmung von Aminogruppen. Vf. beschreibt einige Verbesserungen, die er an dem kürzlich von VAN SLYKE (Journ. of Biol. Chem. 9. 185; C. 1911. I. 263) beschriebenen App. angebracht hat. (Journ. of Biol. Chem. 10. 287—89. Oktober. Univ. of Wisconsin.)

HENLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ferencz Jüttner, Über die allgemeinen Integrale der gewöhnlichen chemischen Kinetik. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 735—43. 6/10. — C. 1911. II. 332.)

LEIMBACH.

Ph.-A. Guye, Molekulare Komplexbildung im flüssigen Zustande. Im Anschluß an eine Unters. von TURNER und MERRY (Journ. Chem. Soc. London 97. 2069; C. 1911. I. 124) über die Oberflächenspannung organischer N-Verbb. wird dar-

gelegt, daß sich mit Hilfe dieser Methode im allgemeinen nur die *Mol.-Gew. in der Oberflächenschicht*, nicht aber im Innern der Fl. bestimmen lassen. Nur wenn in der Oberflächenschicht keine Polymerisation oder Dissoziation stattfindet, gelten die gefundenen Mol.-Gew. für die gesamte Fl. Ferner führen alle Beziehungen, welche das Mol.-Gew. als Funktion der Siedetemp. oder der kritischen Temp. und einer anderen Eigenschaft der Fl. darstellen (Regeln von TROUTON, LONGINESCU, D. BERTHELOT, BATSCHINSKI usw.), zu Werten, welche im allgemeinen zwischen der Mol.-Größe im Innern der Fl. und in der Oberflächenschicht liegen. Die physikalischen Eigenschaften, welche sich am besten zur Best. der Mol.-Größe einer Fl. eignen, müssen von den Eigenschaften der Oberflächenschicht unabhängig sein. Wenig brauchbar sind daher die Methoden, die sich auf die Oberflächenspannung, den Siedepunkt, den Dampfdruck, die latente Verdampfungswärme beziehen. Diese Methoden können nur zu angenäherten Beziehungen führen, deren Resultate eben nur Annäherungen, aber keine Bestst. sind. Zu den Eigenschaften der Fl., welche man zur genauen Messung der Mol.-Gew. benutzen kann, gehören die D., die Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten, die innere Reibung.

Diese Betrachtungen werden zum Schluß auf eine Unters. von P. WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. 75. 555; C. 1911. I. 777) angewendet, in der sich aus den Werten der Oberflächenspannung für Tripalmitin, Tristearin und den Isobutyl-ester der Ricinolsäure anomale kleine Werte, für Äthylencyanid und Formamid aber anomal große Werte des Mol.-Gew. ergeben hatten. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Annahme, daß in der Oberflächenschicht eine Dissoziation oder Assoziation, unabhängig vom Zustande im Innern der Fl., stattfinden kann. (Journ. de Chim. physique 9. 505—18. 28/10. [Februar.] Genf.) MEYER.

Albert Colson, *Über die Theorie der Lösungen.* (Vgl. S. 502.) Die Ansicht VAN'T HOFFS, daß ein gelöster Stoff einen osmotischen Druck ausübt, der ebenso groß ist wie der Dampfdruck, den dieser Stoff bei derselben Temp. in demselben Volumen ausüben würde, scheint nicht einwandfrei. Denn das typische Versuchsobjekt, der Rohrzucker, kann nicht verdampft werden. Ferner ist Essigsäure im dampfförmigen Zustande bei niederen Temp. bimolekular, ebenso nach RAMSAY und SHIELDS im fl. Zustande. Es ist nun unwahrscheinlich, daß die Essigsäure im gelösten Zustande, der zwischen dem fl. und gasförmigen steht, aus dieser Polymerisation heraustraten sollte. Nimmt man den bimolekularen Zustand der gelösten Essigsäure an, so steht sie mit der AVOGADROSCHEN Regel im Widerspruch. Ihr osmotischer Druck ist nur halb so groß wie der Druck eines vollkommenen Gases. Der Chlorwasserstoff endlich, der im W. durchaus nicht in Ionen zerfällt, vereinigt sich mit W. zu $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und sollte einen osmotischen Druck ergeben, der dem Gasdruck entspricht. Die Ionentheorie stimmt nur qualitativ. Es scheint also vieles dafür zu sprechen, daß der *osmotische Druck* und der *entsprechende Gasdruck nicht identisch* sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 719—21. [16/10.*]) MEYER.

Maurice Prud'homme, *Über die Löslichkeit schwer löslicher Salze.* Es wird versucht, die Verdünnung einer Lösung zu bestimmen, für welche die Ionisation fast vollständig ist. Man kann zur angenäherten Berechnung von der Formel: $\Lambda = c \cdot v^{1/n}$ ausgehen, in der Λ die molekulare oder äquivalente Leitfähigkeit bei der molekularen oder äquivalenten Verdünnung v und c und n Konstanten sind. Durch ein Annäherungsverfahren mittels dieser Formel wird für *Natriumchlorid* die Verdünnung, bei welcher die Ionisation so gut wie vollständig ist, aus den Λ -Werten zu 104000 l berechnet. Es wird weiter der Satz abgeleitet, daß die Differenz zwischen den molekularen Leitfähigkeitswerten, nämlich für das Maximum

bei vollständiger Ionisation und für das Minimum der gesättigten Lsg., der dritten Wurzel aus dem Verhältnis der entsprechenden Lsgs.-Volumina annähernd pro-

portional ist: $A_v - A_v = \left(\frac{V}{v}\right)^{\frac{1}{3,06}}$. Der Wert 3,06 gilt für einwertige Ionen u. wird bei mehrwertigen Ionen kleiner. Diese Gleichung wird in der Form:

$\frac{r}{R} = \left(\frac{r}{V}\right)^{\frac{1}{3,06}}$ zur Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Salze angewendet,

wobei noch die Beziehung: $v^{\frac{1}{3,06}} \cdot r = v^{\frac{1}{3,06}} \cdot \frac{A_v - A_v}{\Delta_v} = \text{konst.}$ und $A_v =$

$10^3 \cdot \kappa \cdot v$ benutzt wird, wenn κ die spezifische Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. bedeutet. Für die Löslichkeit der *Bleioxalate* bei 18° ergibt sich so der Wert 1,55 mg/l, für *Cuprorhodanid* 0,23 mg/l, für *Silberbromid* 0,109 mg/l, in guter Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden gefundenen Werten. Zum Schluß

wird noch eine empirische Formel: $v = 0,904 \cdot \left(\frac{A_v - 1}{10^3 \cdot \kappa}\right)^{1,0086}$ zur Berechnung der Löslichkeiten aufgestellt. (Journ. de Chim. physique 9. 519—37. 28/10. [Januar.] Paris.) MEYER.

Robert Taylor Hardman und James Riddick Partington, *Eine Anwendung der Kirchhoffschen Gleichung auf Lösungen.* (Ein Beitrag zur Thermodynamik der Löslichkeit.) Um die thermodynamische Gleichung für die B. einer gesättigten Lsg. von VAN'T HOFF innerhalb eines größeren Temperaturintervalles anwenden zu können, wurde die Lösungswärme mit Hilfe des KIRCHHOFFSchen Theorems als eine lineare Funktion der Temp. dargestellt. Setzt man diese in die VAN'T HOFFSche Gleichung ein und integriert, so erhält man nach Einsatz der Konzentration durch die Löslichkeit s die Gleichung: $\log s = A - B/T - C \log T$, die der Form nach der Dampfdruckformel von DUPRÉ genau analog ist. Aus den Löslichkeiten einiger organischer Stoffe in organischen Fl. (TYRER, Journ. Chem. Soc. London 97. 1778; C. 1910. II. 1432) u. aus der Löslichkeit des Rohrzuckers in W. (LANDOLT-BÖRNSTEIN Tabellen) wurden dann die Konstanten A , B , C berechnet, die in jedem Falle eine gute Berechnung der Löslichkeiten ermöglichen. Die Vf. machen ferner einige kritische Bemerkungen zur Thermodynamik der Lsgg. und zur thermodynamischen Behandlung der Verss. TYRERS. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1769—75. Oktober. Manchester. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

A. Speranski und A. Pawlinowa, *Was wird beim Gefrieren wässeriger Lösungen von Metallchloriden ausgeschieden?* Vf. haben wss. Lsgg. der Systeme von $\text{NaCl} + \text{NaOH}$, $\text{NaCl} + \text{HCl}$, $\text{KCl} + \text{HCl}$, $\text{CaCl}_2 + \text{HCl}$, $\text{MgCl}_2 + \text{HCl}$ u. von $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ zum teilweisen Gefrieren gebracht und hierauf den Gehalt sowohl der Mutterlauge, wie auch des ausgeschiedenen Eises an Salz und Säure, resp. an Salz und Base analytisch bestimmt. Aus diesen Messungen hat sich gezeigt, daß in dem ausgeschiedenen Eise das Verhältnis des Salzgehaltes zum Säuregehalt stets größer als in der zurückbleibenden Mutterlauge war, und dies um so mehr, je verdünnter die betreffenden Lsgg. waren. Da auf die Ausbildung dieser Konzentrationsunterschiede die Konsistenz (Dispersitätsgrad) des sich ausscheidenden Eises einen bestimmenden Einfluß ausübte, so meinen Vf., daß die beobachtete Erscheinung einen Fall von *Adsorptionswirkgg.* darstellt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1006—22. 18/9. Kiew. Höhere Frauenkurse.) V. ZAWIDZKI.

G. C. Schmidt, *Über Adsorption von Lösungen. Zweite Abhandlung.* In Fortsetzung einer früheren Arbeit (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 689; C. 1911. I. 111) hat Vf. eine neue Adsorptionsisotherme abgeleitet:

$$\left(\frac{a-x}{v}\right)S = Kc \frac{A(S-x)}{S} x,$$

worin x die adsorbierte Menge, a die ursprünglich vorhandene gel. Menge und v das Volumen bedeuten; $\left(\frac{a-x}{v}\right)$ ist somit gleich der Konzentration. S ist die Sättigung, d. h. das Maximum der Adsorption, A u. K sind 2 Konstanten. Verss. mit Essigsäure, bei denen die Konzentration bis zum 3000-fachen u. die Kohlenmenge bis zum 8-fachen variiert, wurden durch diese Formel gut dargestellt. Zum Schlusse weist Vf. noch Einwände zurück, welche von MARC (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 58; C. 1911. I. 1341) gegen seine frühere Arbeit (l. c.) erhoben worden sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 641—60. 6/10. Münster i/W. Physik. Inst.) LEIMBACH.

Bruno Wäser und Reinhold Kühnel, *Die photographische und mikrographische Wiedergabe elektrolytischer Metallniederschläge.* Vff. beschreiben die optische Apparatur u. bringen eine Reihe von Abbildungen verschiedener Blei- u. Bleisuperoxydniederschläge. (Elektrochem. Ztschr. 18. 151—56. Sept.) LÖB.

P. J. H. Van Ginneken und H. R. Kruyt, *Zur Theorie der Normalelemente.* Es werden die Anforderungen erörtert, denen ein Normalelement genügen muß, u. es wird mittels phasentheoretischer Betrachtungen als die von einer derartigen Kette zu erfüllende Hauptbedingung dargelegt, daß sie aus 2 Tln. zusammengesetzt sein muß, die jeder für sich invariante (p, t)-Systeme derselben Komponente sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 744—60. 6/10. [Mai.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

P. Janet, F. Laporte und R. Jouaust, *Bestimmung der elektromotorischen Kraft des WESTON'schen Normalelements in absolutem Wert.* (Vgl. Bulletin de [la Soc. intern. des Electriciens 8. 1908. 459). Der früher gefundene Wert, 1,018 69 ist etwas zu hoch, da die Dimensionen der benutzten Spulen in nicht ganz einwandfreier Weise in Rechnung gestellt worden sind. Eine neue Best. ergab den Wert 1,018 36 (bei 20°), eine Zahl, die den von andern Experimentatoren gefundenen Werten sehr nahe kommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 718—19. [16/10*].) BUGGE.

John S. Townsend, *Die Art der Leitung in Gasen.* (Vgl. S. 1096). Der Vf. bringt verschiedene Einwände gegen die von LODGE (Vgl. auch S. 1096) ausgesprochene Theorie der *Elektrizitätsleitung in Gasen.* U. a. betont er, daß von einer positiv geladenen Oberfläche, einerlei wie groß die elektrische Kraft an der Oberfläche ist, niemals positiv geladene Teilchen (Moleküle, Atome oder Korpuskeln) bei gewöhnlicher Temp. abgegeben werden; die einzige Ausnahme bilden die α -Teilchen aus radioaktiven Substanzen.

Demgegenüber bleibt Sir Oliver Lodge bei seiner durch die letzten Verss. in „vacuum valves“ sehr wahrscheinlich gemachten Anschauung, daß als Hauptträger des Stromes für den größeren Teil des Elektrodenabstandes positive Ionen angesehen werden müssen.

John S. Townsend erklärt dazu, daß ihm ein dogmatisches Festhalten an der Behauptung, daß nur negativ geladene Träger den Strom in Gasen leiten, fern sei. Er verweist auf die von ihm gegebene Theorie der Funkenentladung, in der er die Annahme gemacht hat, daß positive und negative Ionen in gleicher Zahl durch die

Zusammenstöße der Ionen mit Gasmolekülen erzeugt werden. (Philos. Magazine [6] 22. 656—58. [26/8.] 816—18. Nov. [7/10.] Oxford. Elektr. Lab.) BUGGE.

Z. Klemensiewicz, *Über die Bildung positiver Ionen an erhitzten Metallen.* Das Wesen der positiven Ionisation an glühenden Metallen soll nach J. J. THOMSON (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 64; C. 1909. I. 1847) und RICHARDSON (Philos. Magazine [6] 16. 890; C. 1909. I. 42) in der Abgabe absorbiert Gasmengen bestehen. Andererseits ist aber auch die Vermutung aufgetreten, daß die positive Ionisation durch irgendwelche Verunreinigungen der Metalle bedingt wird. Um eine Entscheidung zwischen beiden Theorien zu ermöglichen, hatte Vf. in dieser Richtung neue Unterss. mit Drähten aus Pt, Pd, Au, Ir, Cu, Fe, Wo und Platinmohr bei einer Temp. von 800° angestellt. Auf Grund derselben kommt er zum Schlusse, daß die Ursache der positiven Ionisation glühender Drähte allein in den absorbierten Gasen zu suchen ist, deren Moleküle das Metall zum Teil (zu 0,01) in Gestalt von positiven Ionen verlassen. Die Intensität dieser positiven Ionisation wird wesentlich durch die Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit der Gase in den betreffenden Metallen bedingt. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe A. 417—24. 20/7. Karlsruhe. Polytechnikum.) v. ZAWIDZKI.

Augusto Righi, *Vom Einfluß des Magnetfeldes auf die Stromstärke in verdünnter Luft.* (Vgl. S. 506 u. 507). Das Auftreten und Verschwinden der magnetischen oder magnetokathodischen Strahlen ist mit gewissen Veränderungen der Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden verknüpft. Der Vf. konnte zeigen, daß die Umwandlung der Kathodenstrahlen in magnetische Strahlen von einer merklichen Zunahme dieser Potentialdifferenz begleitet ist, während eine Verminderung der Potentialdifferenz festgestellt werden kann, wenn durch hinreichende Erhöhung der Feldstärke die magnetischen Strahlen zum Verschwinden gebracht werden. In der vorliegenden Arbeit wurde geprüft, ob sich die Stromstärke in der Röhre unter der Einw. des Feldes verändert, und ob diese Stromstärke entsprechend den beiden kritischen Werten des Magnetfeldes (dem Wert, bei dem die Strahlen erscheinen, u. demjenigen, bei dem sie verschwinden) irgend welche Änderungen erfährt. Es zeigte sich, daß, wenn man die Magnetfeldstärke schrittweise wachsen läßt, die Stromstärke zunächst eine Verminderung und dann eine Zunahme erleidet. Die mehr oder minder plötzlichen Veränderungen der Stromstärke liegen merklich bei denselben Werten der Feldstärke, wie die in entgegengesetztem Sinne verlaufenden Änderungen der Potentialdifferenz. (Physikal. Ztschr. 12. 833—35. 15/10. [18/9.]) BUGGE.

Augusto Righi, *Zwei neue Versuche über magnetische Strahlen.* Nach einem von J. J. THOMSON angestellten Vers. bildet sich in einer Kugel mit verd. Luft ein Lichtring, wenn Entladungen durch einen Draht hindurchgehen, der die Kugel so umgibt, daß er eine flache Spule von wenigen gut isolierten Windungen darstellt. Der Vf. hat diesen Vers. im Magnetfeld angestellt und dabei interessante Erscheinungen beobachtet (z. B. merkwürdige Deformationen des Leuchtens in der Kugel), wenn das Magnetfeld nicht senkrecht zur Ebene des Ringes gerichtet ist. Diese Erscheinungen tragen die Merkmale der magnetokathodischen Strahlen. Eine Erklärung dieser und anderer ähnlicher Beobachtungen läßt sich unter der Annahme geben, daß die magnetischen Strahlen nicht einfach durch das Feld deformierte Kathodenstrahlen sind, sondern den Doppelsternen analoge neutrale Systeme enthalten, die durch die magnetische Kraft weniger unbeständig geworden sind und aus negativen Elektronen im Verein mit positiven Ionen bestehen. (Physikal. Ztschr. 12. 835—37. 15/10. [18/9.]) BUGGE.

Ivar W. Cederberg, *Zur Kenntnis der Dampfdruckfunktion*. Indem Vf. in der von VAN DER WAALS rein empirisch ermittelten Dampfdruckformel:

$$\log \frac{\pi_o}{p} = a \left(\frac{\vartheta_o}{T} - 1 \right)$$

die einfache logarithmische Druckfunktion vervollständigte, erhielt er schließlich zur Berechnung des Dampfdruckes die besonders einfache Beziehung:

$$\log p = \left(A'' - B'' \cdot \frac{\vartheta_o}{T} \right) - C'',$$

welche sich der bekannten NERNSTschen Formel als nicht unerheblich überlegen erweist. Festgestellt wird dies durch ihre Prüfung an *Wasser, Benzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Toluol, Äthylformiat, Äthyläther*. Zwischen 0 und 100° betragen die Abweichungen von der aufgestellten Formel nur in einzelnen Fällen mehr als 1%; erst bei über 240° werden sie größer; auch liefert die Formel bis zu hohen Drucken brauchbare Werte. Bei Äthyläther zeigt sich zwischen 80 und 120° eine schlechte Übereinstimmung, und für tiefe Temperaturen scheint im allgemeinen die NERNSTsche Formel:

$$\log p = A + B T + C \log T + D \cdot \frac{1}{T}$$

den Vorzug zu verdienen. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 707—18. 6/10. [Juli.] Norrköping.)

LEIMBACH.

A. Doroszewski, *Über die Partialdrucke des Wassers und der Alkohole in wässrigen Alkohollösungen*. (Vgl. S. 420.) Vf. betrachtet die Frage nach dem Zusammenhange der Partialdrucke des Wassers und der Alkohole mit der Temperatur und kommt auf Grund einer Diskussion der Dampfdruckmessungen von D. KONOWALOW (Ann. der Physik [3] 14. 34. 219) und von WREWSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1; C. 1910. I. 1959) zu folgenden Ergebnissen: 1. Für jede wss. Alkohollsg. ist das Verhältnis der Partialdrucke des W. bei zwei verschiedenen Temp. gleich dem Verhältnisse der Dampfdrucke des reinen W. für dieselben Temp.; ebenso ist das Verhältnis der Partialdrucke der Alkohole für dieselbe wss. Lsg. bei zwei verschiedenen Temp. identisch mit dem Verhältnisse der Dampfdrucke der reinen Alkohole für dieselben Temp. — Aus diesen beiden Sätzen folgt unmittelbar, daß wenn für zwei verschiedene Temp. t' u. t'' das Verhältnis der Dampfdrucke des A. $P_a' : P_a''$ größer als dasjenige des reinen W. $P_w' : P_w''$ ist, dann wird mit steigender Temp. der wss. Alkohollsgg. ihr Dampf reicher an A. In Übereinstimmung hiermit beobachtete Vf. für wss. Lsgg. des Methyl- und Äthylalkohols eine Anreicherung des A. im Dampfe mit steigender Temp. der Lsgg., dagegen für wss. Propylalkohollsgg. eine Verarmung des Dampfes an A. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 962—73. 18/9. Moskau. Chem. Zentrallab. des Finanzministeriums.)

v. ZAWIDZKI.

W. Reinders, *Studien über Photohaloide. III. Die Absorption von Farbstoffen, Eiweißkörpern und anderen organischen Verbindungen in kristallisiertem Silberchlorid*. (Vgl. S. 830.) Einer Lsg. von AgCl in 2-n. NH₃ wurde so viel Farbstofflg. zugesetzt, daß die gemischte Lsg. etwa 10 mg Farbstoff pro Liter enthielt. Die Lsg. blieb zum Auskristallisieren des AgCl 4—5 Stdn. im dunkeln Zimmer. Methylenblau, Benzoazurin, Toluylenorange, Kongokorinth, Chrysophenin, Roccellin, Kongorot, Benzopurpurin, Deltopurpurin, Brillantkongo, Erythrosin A, Phloxin O, Rose Bengale, Orseillebraun, Säureviolett, Chromviolett, Marineblau, Indulin,

Chinolingelb, Kitongrün, Kitonechtviolett, Diamantgrün färben die AgCl-Krystalle sichtbar. Aber auch die meisten anderen der 38 untersuchten Farbstoffe werden nach der erhöhten Lichtempfindlichkeit der Krystalle zu schließen absorbiert. Ebenso vermögen die AgCl-Krystalle auch Gelatine, Albumin, Casein etc. in homogener Verteilung aufzunehmen. Einige Farbstoffe, wie Methylenblau, Chrysophenin und Kongorot können eine Dendritenbildung und unregelmäßige Verzweigung der Krystalle hervorrufen. Die Neigung dazu wächst mit der Konzentration des Farbstoffes.

Quantitative Messungen der Absorption zeigen, daß das Verhältnis der Farbstoffkonzentration in den Krystallen zu der in der Lsg. bei Erythrosin mit der Konzentration des Farbstoffes von 20—200 wächst, bei Rose Bengale aber ziemlich konstant ungefähr 90 bleibt. Gelatine, ein unbekanntes Reaktionsprod. aus Formaldehyd und NH_3 und absorbierbare Eiweißkörper erhöhen sehr beträchtlich die Lichtempfindlichkeit des AgCl. Für Gelatine läßt sich dieser Einfluß noch in einer Lsg. nachweisen, welche nur 1 mg Gelatine in 10 l enthält. Die Aufnahme von kolloidem Silber bei der Krystallisation aus einer Kolloidsilber enthaltenden Lsg. wird durch die Ggw. anderer absorbierbarer Stoffe, wie Gelatine und Agar, sehr beeinträchtigt oder ganz verhindert. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 677—99. 6/10. [Juni.] Delft. Anorg.-Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) LEINBACH.

Erich Stenger, *Vergleichende Versuche über photographische Verstärker und Abschwächer*. II. *Der Persulfatabschwächer* von E. Stenger und H. Heller. (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 78; C. 1911. I. 3. u. Photographische Rundschau 1910. Heft 17; C. 1911. I. 195.) Nachzutragen ist: In destilliertem W. wie auch bei Ggw. von NaCl nimmt die Abschwächung durch Persulfat nicht in gleichem Maße zu wie der $\%$ -Gehalt des Abschwächers; das Maß der Abschwächung nimmt durch Verlängerung der Einwirkungszeit stärker zu als durch die Erhöhung des $\%$ -Gehaltes der Lsg. Die „persulfatartige Abschwächung“ bei Ggw. von NaCl hat den Charakter einer Schutzwirkung für die Schatten. Zugabe von Bromiden äußert sich bei der Abschwächung ähnlich wie solche von Chloriden. Dies gilt auch von Jodiden. Der Verlauf der Abschwächung wird hier aber durch Nebenrkk. gestört; mehrfach trat neben der Abschwächung der Lichter eine Verstärkung der Schatten ein. Fluoride hatten nicht die charakteristische Wrkg. der anderen Halogenide bei der Persulfatabschwächung; eine Schutzwrgk. trat nicht ein. Im Fixierbade gehen abgeschwächte Platten ohne Gradationsänderung etwas zurück. Im Entwickler wurden abgeschwächte Platten ohne Gradationsänderung wenig verstärkt. Frische Persulfatpräparate, welche noch keine Zers. zeigen und nur sehr schwach sauer reagieren, schwächen sowohl in destilliertem wie in chlorhaltigem W. nur wenig ab; in diesem Fall wirkt geringer Zusatz von HNO_3 erhöhend auf die abschwächende Kraft. HCl wirkt wie NaCl. NH_3 u. KCN verlangsamen außerordentlich und heben die Schutzwrgk. in chlorhaltigem W. auf. KOH verlangsamt zwar, ohne aber die Schutzwrgk. aufzuheben. Persulfatlgg. in hartem Leitungswasser schwächen weniger intensiv ab als solche in weichem W. Verschiedene Plattensorten zeigen keinen wesentlichen Unterschied in bezug auf die Abschwächung. Mit Amidol entwickelte Platten verhielten sich entgegengesetzt früheren Angaben nicht anders wie mit Rodinal entwickelte. Ein Einfluß des Fixierbades war nicht zu erkennen, solange praktisch einwandfreie Bäder verwendet wurden. Der Schleier wird, wenn auch wenig, so doch meßbar abgeschwächt. (Zeitschrift für Reproduktionstechnik 12. u. 13. 33 Seiten. Charlottenburg. Photochemisches Lab. d. Techn. Hochschule. Sep. v. Vf.) BYK.

Erich Stenger, *Vergleichende Versuche über photographische Verstärker und Abschwächer*. III. Über den Chinonabschwächer und seinen persulfatartigen Charakter von E. Stenger und H. Heller. (Vgl. Ztschr. f. Reproduktionstechnik; C. 1910. I. 2146 und vorst. Ref.) In destilliertem W. gel. zeigt das Chinon ähnlich wie Persulfat progressive, bzw. proportionale Abschwächung. Es hat vor diesem den Vorzug, daß es durch Schleierverminderung die Platte erheblich stärker klärt und daß es die Farbe des Ag unverändert läßt. In chlorhaltigem W. gel. zeigt es Oberflächenabschwächung. Eine eigentlich „persulfatartige Abschwächung“, wie sie Persulfat bei Zusatz von Chloriden zeigt, ist mit dem Chinonabschwächer nicht zu erreichen. (Ztschr. für Reproduktionstechnik 1911. 12 Seiten. Charlottenburg. Photochemisches Lab. d. Techn. Hochschule. Sep. v. Vf.)

BYK.

Erich Stenger, *Einfluß der Wärme auf die Empfindlichkeit (Nachreifung) photographischer Bromsilbergelatineschichten*. Panchromatische Trockenplatten lassen sich durch Temperaturerhöhung nachreifen ($2\frac{1}{3}$ -fache Empfindlichkeit nach 24-stdg. Erwärmung auf 45°). Die Empfindlichkeitssteigerung verändert auch das spektrale Empfindlichkeitsverhältnis, und da sie für Grün und Orange verhältnismäßig mehr wächst als für Blau, findet eine Verbesserung des Filterverhältnisses statt. Die Empfindlichkeitssteigerung ist eine dauernde und hängt nicht davon ab, ob die Platte warm oder kalt exponiert wird, und ob die Entw. sofort oder nach einiger Zeit vorgenommen wird. Die *Nachreifung* ist als eine Fortsetzung und Beendigung des vor dem Gießen der Schichten eingeleiteten Reifungsprozesses aufzufassen. Hochempfindliche, nicht sensibilisierte Schichten waren nur in geringem Maße der Nachreifung zugänglich. Das Austrocknen der Schichten ohne gleichzeitige Wärmezufuhr hatte bei panchromatischen Platten eine Empfindlichkeitsverminderung zur Folge. (Photographische Rundschau 1911. 8 Seiten. [Februar.] Charlottenburg. Photochem. Lab. der Techn. Hochschule. Sep. v. Vf.)

BYK.

Norman Campbell, *Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Hauser: Über die Selbstaufladung des Poloniums*. In einer S. 1573 referierten Arbeit hat der Vf. einige der Fragen behandelt, die von HAUSER (vgl. S. 507) erörtert worden sind. Auf Grund seiner Erfahrungen bezweifelt der Vf., ob die von HAUSER beschriebenen Verss. überzeugend sind. Er stimmt HAUSER darin bei, daß die primären δ -Strahlen zahlreicher sind als die von den entsprechenden α -Strahlen erzeugten Sekundärstrahlen, und daß die Geschwindigkeit der sekundären Strahlen von der der primären nicht zu unterscheiden ist. Im Gegensatz zu MC LENNAN kann der Vf. keinen Unterschied in der Menge der Sekundärstrahlen finden, welche die von verschiedenen Metallen kommenden α -Strahlen aussenden; auch vermag er nicht eine Änderung der Geschwindigkeit der Strahlen, weder mit dem Metall, von dem sie ausgesandt werden, noch mit der Geschwindigkeit der erregenden α -Strahlen zu entdecken. (Physikal. Ztschr. 12. 870—71. 15/10. [3/7.] Leeds. Univ.)

BUGGE.

Julius Suchy, *Wärmestrahlung und Wärmeleitung*. Der Vf. erörtert die Anschauung, in wie weit die Wärmeleitung auf eine Strahlung der benachbarten kleinsten Teilchen zurückgeführt werden kann. Die theoretische Beweisführung ist im Referat nicht wiederzugeben. Für feste und flüssige Körper kann die Wärmeleitfähigkeit zum Teil oder vollständig durch innere Strahlung erklärt werden, in Gasen kann diese jedoch keinen merklichen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit ausüben. (Ann. der Physik [4] 36. 341—82. 13/10. [2/8.])

SACKUR.

Maryan Smoluchowski, *Zur Theorie der Wärmeleitung in verdünnten Gasen und der dabei auftretenden Druckkräfte*. (Anzeiger Akad. Wiss. Kr. 1911. Reihe A. 432—53. [3/7.*]. — C. 1911. II. 1100.)

BUSCH.

N. Nagornow und L. Rotinjanz, *Eine einfache direkte Bestimmungsmethode der Verdampfungswärme von Flüssigkeiten mittels elektrischer Heizung*. Vff. haben die bekannte Methode von W. RAMSAY und D. MARSHALL (Philos. Magazine 41. 38) der Bestimmung der Verdampfungswärmen von Fll. mittels elektrischer Heizung derart vereinfacht, daß alle Korrekturen eliminiert wurden. Der von ihnen konstruierte App. (Fig. 58) besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß von 6 cm Weite und 17 cm Länge, das an einen LIEBIGSchen Kühler angeschmolzen ist. In diesem zylindrischen Gefäß, das versilbert und in eine Watterschicht eingepackt ist, befindet sich das eigentliche Siedegefäß, 4 cm weit und 11 cm hoch. Der äußere Zylinder wird durch einen gewölbten, eingeschliffenen Hohlstopfen geschlossen, durch den die stromzuführenden Kupferdrähte (1,5 mm stark) hindurchgehen, an die ein auf Glimmerrahmen aufgewickelter Manganindraht (50 cm lang und 0,3 mm stark) angelötet ist.



Fig. 58.

Zur Best. der Verdampfungswärme wurden die betreffenden Fll. zunächst durch den elektrischen Strom in dem inneren Siedegefäß in starkes Sieden gebracht, und nachdem sich in dem ganzen App. ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde unter den Kühler eine tarierte Vorlage gebracht und gleichzeitig die Zeit und der Stromverbrauch durch einen einohmigen Millivoltampèremeter gemessen. Die Menge der kondensierten Fl. betrug in jedem Vers. ca. 35 ccm. — Folgende Tabelle bringt die Versuchsergebnisse der Vff. in übersichtlicher Zusammenstellung, wobei unter L die latenten Verdampfungswärmen in Cal. pro g, unter $L \cdot M$ die molaren Verdampfungswärmen in kg-Cal. und unter $\frac{L \cdot M}{T}$ die Zahlenwerte der

TROUTONSchen Konstanten angeführt wurden:

Flüssigkeit	Kp ₇₆₀	L	$L \cdot M$	$\frac{L \cdot M}{T}$
Benzol	80,0°	93,9	7,33	20,8
Toluol	110,2°	86,2	7,94	20,7
m-Xylol	139,9°	82,3	8,73	21,1
p-Xylol	138,5°	81,1	8,60	20,9
o-Xylol	144,6°	82,5	8,75	21,0
Chlorbenzol	131,6°	75,9	8,54	21,1
Brombenzol	156,0°	57,9	9,09	21,2
Cyclohexan	80,9°	85,4	7,19	20,3
Methylcyclohexan	101,0°	76,4	7,49	20,0
Chlorcyclohexan	142,0°	74,9	8,88	21,4
Cyclohexanol	161,1°	108,1	10,81	24,9
Äthyl-n-propyläther	60,0°	82,7	7,29	21,9
Äthylisobutyläther	79,0°	74,9	7,65	21,7

Die angeführten Zahlenwerte der Verdampfungswärmen stimmen mit jenen, die von anderen Forschern mittels der elektrischen Heizmethode erhalten wurden, gut überein, sind aber durchweg größer, als diejenigen, die sich nach der gewöhnlichen calorimetrischen Methode ergeben. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 700—706. 6/10. Petersburg. Chem. Lab. des Polytechnikums.)
v. ZAWIDZKI.

B. Menshutkin, *Über binäre Systeme, deren eine Komponente eine organische Verbindung und die andere Komponente ein Mineralsalz bildet*. In dieser Mitteilung

gibt Vf. eine zusammenfassende Übersicht seiner eigenen thermometrischen Unterss. binärer Systeme, über deren Ergebnisse bereits nach anderen Quellen (vgl. C. 1903. II. 1237; 1906. I. 334. 335. 646. 647. 742. 1328. 1408. 1868. 1869; II. 417. 1481. 1715. 1719. 1838. 1839. 1840; 1907. I. 329. 871. 880. 1190. 1197. 1534. 1733. 1736. 1742; II. 1322; 1908. I. 6. 1039; 1909. I. 641. 909. 1467; II. 795; 1910. I. 149. 164. 167. 1240; II. 143. 154. 378. 379. 381; 1911. I. 466. 481) referiert wurde. (Journ. de Chim. physique 9. 538—58. 28/10. Petersburg. Polytechnikum.)

V. ZAWIDZKI.

B. Menschutkin, *Verzeichnis binärer Systeme mit wenigstens einer organischen Komponente, die mittels der thermometrischen Methode untersucht wurden*. Fortsetzung der von WROCZYNSKI (Journ. de Chim. physique 8. 569; C. 1910. II. 1581) begonnenen Zusammenstellung u. Bibliographie der betreffenden binären Systeme. (Journ. de Chim. physique 9. 641—52. 28/10. Petersburg. Polytechnikum.)

V. ZAWIDZKI.

C. Neuberg und L. Karczag, *Die Gärung der Brenztraubensäure und Oxalessigsäure als Vorlesungsversuch*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2477—79. 23/9. — C. 1911. II. 1607.)

RONA.

Anorganische Chemie.

F. Croze, *Über das Spektrum des negativen Pols des Sauerstoffs*. (Vgl. S. 264.) Das zuletzt von STURBING beschriebene negative Spektrum des Sauerstoffs läßt sich, obwohl es den Eindruck einer Gruppe regelmäßiger Banden macht, doch nicht mittels der gewöhnlichen Formel der Bandenspektren darstellen. Außerdem ist die Zahl der konstituierenden Banden zur einwandfreien Feststellung einer Regelmäßigkeit zu gering. Der Vf. versuchte daher, weniger brechbare Banden aufzufinden, die wegen ihrer schwächeren Intensität möglicherweise bisher übersehen sein konnten. Er erhielt in der Tat außer den schon bekannten Banden eine neue Bande, die wie die andern nach Violett zu verschoben erscheint und diesen in bezug auf Struktur sehr ähnelt. Sie zeigt zwei Maxima, von denen das eine sich 62 Angström vom weniger brechbaren Rande, das andere 96 Angström weiter entfernt befindet. Wahrscheinlich besteht diese Bande aus 11 Einzelbanden, die zwischen 6853,6 und 6567 liegen. — Schaltet man in den Sekundärkreis der Induktionsspirale eine starke Selbstinduktion ein, so verschieben sich die sämtlichen Banden des O nach Violett zu und gehen ineinander über; sie bilden dann in diesem Bezirk ein oder zwei diffuse Maxima. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 664—65. [9/10*].)

BUGGE.

David Leonard Chapman und Herbert Edwin Jones, *Zersetzung von trockenem Ozon*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 2463; C. 1911. I. 533.) Nach ARMSTRONG ist die Ursache der Unbeständigkeit des trocken Ozons nicht das Fehlen von Feuchtigkeit, sondern die Anwesenheit von Stickoxyden, die aus dem stets im Sauerstoff vorhandenen N neben Ozon entstehen. Diese Annahme wird durch den Vers. bestätigt, denn es gelingt, aus feuchtem, ozoniertem O in Ggw. von NO₂ Salpetersäure abzuschcheiden, aber nur, wenn O₃, NO₂ u. H₂O gleichzeitig vorhanden sind. Über Schwefelsäure aufbewahrtes O₃, das hierbei von den Stickoxyden befreit wird, zerfällt unter sonst gleichen Bedingungen in der Hitze mit derselben Geschwindigkeit, gleichgültig, ob es auch erst noch mittels P₂O₅ getrocknet oder mit Wasserdampf gesättigt wurde. Die thermische Zers. des Ozons ist also eine Rk., welche ohne Mitwrkg. von W. verläuft und außerdem durch vorhandenes W. nicht merklich beeinflußt wird. Damit ist noch nicht gesagt, daß

W. nicht doch ein schwacher Katalysator für die Ozonzers. ist; es ist vielmehr sehr wohl möglich, daß die Zers. der gelbbraunen alkal. Ozonlsgg. nach dem Schema: $2\text{OH}' + 2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{HO}_4' \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$, oder einem ähnlichen verläuft. Darf man diese Annahme machen, dann erklärt sich das Ausbleiben einer Wrkg. des Wasserdampfes auf die thermische Zers. des O_3 aus der verschwindenden OH' -Konzentration.

Das für die Verss. erforderliche *reine Phosphorperoxyd* wurde durch vollständige Verbrennung von Phosphor dargestellt; diese erzielt man, wenn man aus einem mit rotem P gefüllten, in einem Verbrennungsrohr liegenden Rohr mit einer engen Öffnung durch vorsichtiges Erhitzen Phosphordampf langsam in einen durch das Verbrennungsrohr gehenden Luftstrom treten läßt, u. die Verbrennungsprodd. mit diesem über eine lange erhitzte Pt-Spirale führt. Bei 100° beschleunigt P_2O_5 die Zers. des O_3 . (Journ. Chem. Soc. London 99. 1811—19. Oktober. Oxford. Jesus College. The Sir LEOLINE JENKINS Lab.) FRANZ.

J. Skworzow, *Aggregation und Krystallisation des Wassers in Zusammenhang mit der Frage von dem physikalischen Zustand der Körper*. Den Ausgangspunkt der Ausführungen des Vfs. bildet die Annahme, daß dem W. auch im fl. Zustande eine latente krystalloide Struktur zukommt, und demnach sollen die Aggregatzustandsänderungen des W. von molekularen Umlagerungen begleitet sein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 107—12. September. Kiew.) v. ZAWIDZKI.

Alexander Smith und C. M. Carson, *Über den amorphen Schwefel. VII. Die Gefrierpunktskurven des flüssigen Schwefels bei der Abscheidung von perlmutterartigem, bezw. rhombischem Schwefel*. (VI. vgl. SMITH, BROWNLEE, Ztschr. f. physik. Ch. 61. 209; C. 1908. I. 708.) Nachstehende *Nomenklatur* der bestbekanntesten Schwefelarten wird von den Vff. vorgeschlagen, wobei die griechischen Buchstaben im Falle der festen krystallinischen Schwefelarten fallen gelassen und durch die Ziffern von MUTHMANN ersetzt sind. Der plastische Schwefel kommt in der Tabelle nicht vor, da etwas Entschiedenenes über die in diesem vorhandenen Schwefelarten nicht bekannt ist. Vermutlich ist er eine überkälte Lsg. von S_μ und S_I . Der γ -Schwefel ist nicht in der Tabelle aufgenommen, da keine bestimmten Gründe zur Unterscheidung von γ -Schwefel u. S_μ bekannt sind. Die Bezeichnungen „löslicher amorpher“ und „löslicher gefällter“ Schwefel sind irreführend:

Symbol	Beschreibung	Stabilität	MUTHMANN	Gefrierpunkt	% S_μ
S_I	Rhombischer oder α -S	Bis auf $95,6^\circ$	1. Modifikat.	idealer 119,25 natürl. 114,5	0,0 3,6
S_{II}	Monosymmetrischer od. β -S	95,6—119,25 $^\circ$	2. „	idealer 112,8 natürl. 110,2	minimal 3,4
S_{III}	Perlmutterartiger S (Soufre nacré). Monosymmetrisch . . .	Labil	3. „	idealer 106,8 natürl. 103,4	minimal 3,1
S_{IV}	Monosymmetrisch . . .	Sehr labil	4. „		
S_I	Dünnflüssiger S . . .				
S_μ	Dickflüssiger S . . .				

Der geschmolzene Schwefel krystallisiert nach dem Erhitzen über 150° u. darauffolgendem Abkühlen und Bewahren bei ungefähr 98° , z. B. beim Reiben der inneren Wand mit dem Glasstab, in glänzenden, nadelförmigen Krystallen von perlmutterartigem Schwefel, S_{III} .

Gefrierpunkte des flüssigen Schwefels. Es werden die „idealen“ und

natürlichen Gefrierpunkte des fl. S bei der Abscheidung von perlmutterartigem (S_{III}), bezw. rhombischem (S_I) Schwefel durch eine Gefriermethode bestimmt (Resultate vgl. obige Tabelle). Als *idealen Gefrierpunkt des Schwefels* wird der Punkt bezeichnet, in welchem die eine oder andere der festen Formen im Gleichgewicht mit reinem S_I steht. Dieser Punkt kann, da beim Schmelzen des S immer etwas S_{μ} entsteht, nur annähernd beobachtet werden. Der Punkt, bei welchem S_{μ} in der zum Gleichgewicht mit S_I beim Gefrierpunkt der Mischung nötigen Menge anwesend ist, heißt *natürlicher Gefrierpunkt des S*. Alle festen Proben, gleichgültig, ob sie anfangs S_{μ} enthalten oder nicht und unabhängig von der festen Form (S_I , S_{II} oder S_{III}), aus welcher sie bestehen, schm. bei genügend langsamer Erhitzung bei demselben Punkt (114,5°). — Die zur Messung der Gefrierpunkte gebrauchte Methode wird angegeben.

Die oft zitierten Schmelzpunkte: S_I 114,5° (BRODIE); S_{II} 120° (BRODIE); S_{III} 113,5° (MUTHMANN) sind in verschiedenen Graden irrig. — Die Vf. wenden sich gegen die Resultate in den Diagrammen TAMMANNs (Ann. der Physik [3] 68. 633; C. 99. II. 513) über die Einflüsse des Druckes auf die Übergangspunkte des Schwefels.

Das *Molekulargewicht von in S_I gelöstem S_{μ}* . Die sorgfältige Best. der Schmelzwärme von LEWIS und RANDALL (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 485; C. 1911. I. 1624) und eine thermodynamische Berechnung von LEWIS ergaben einen gleichen Wert 11,1 für die Schmelzwärme von S_{II} . Dieser Wert führt zur Zahl 6,5 der Atome im Molekül von S_{μ} . Aus diesem Wert, sowie aus den Resultaten von PREUNER und SCHUPP (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 152; C. 1910. I. 798) schließt LEWIS, daß die *Formel des unlöslichen Schwefels S_0* ist, welcher Schlußfolgerung sich die Vf. anschließen. — Gegenüber WIGAND (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 448; C. 1909. I. 981) bleiben die Vf. (wie auch KRUYT) dabei, daß der Punkt $S_I \rightarrow S_{II}$ 119,25° ist. Die Abweichung von WIGANDs Resultat erklärt sich durch die Anwesenheit von S_{μ} in seinem S_{II} . Die von WIGAND (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 304; C. 1908. II. 1803) angewandte Methode zur Berechnung der Reaktionswärme ist für den Fall $S_I \rightarrow S_{\mu}$ nicht anwendbar. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 661—76. 6/10. [22/6.] Univ. Chicago.)

BLOCH.

A. Quartaroli, Neue Methode zur Darstellung von Stickoxydul und Anwendung dieser Methode zur Analyse von Nitraten. Stickoxydul entsteht, wie bereits S. 49 mitgeteilt, bei Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf Nitrate. Die Ameisensäure wirkt bei 10—15° auf Nitrate nicht ein, vielmehr ist Erhitzen nötig. Behufs Darst. größerer Mengen von N_2O , auch zu Vorlesungszwecken, erhitzt man wasserfreie Ameisensäure mit je 0,5 g KNO_3 bei 40°. Wegen der Anwendbarkeit dieser Rk. zur Best. des Nitratstickstoffs vgl. S. 49 und S. 389. Vf. nimmt an, daß sich bei dieser Rk. zunächst Salpetrigsäureanhydrid bildet, das dann zu N_2O reduziert wird. NH_4NO_3 , $Ca(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ verhielten sich gegen Ameisensäure wie Alkalinitrate. (Gazz. chim. ital. 41. II. 53—59. 19/9. [Januar.] Viterbo. Chem. Lab. des Techn. Inst.)

ROTH-Cöthen.

A. Quartaroli, Über einen Fall gleichzeitiger Autokatalyse und negativer Katalyse. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der beschriebenen Rk. von Ameisensäure mit Nitraten entsteht, wie bereits erwähnt, zunächst Salpetrigsäureanhydrid; dieses reagiert mit Ameisensäure nur gegen 40°. Bei 20° beobachtet man z. B. eine starke Blaufärbung der Fl. und dann B. von NO_2 und NO . Dieselbe Erscheinung tritt bei Zusatz von Ameisensäure zu Nitrit ein, so daß also zum Eintritt der Rk. der B. von N_2O ein sofortiges Erhitzen erforderlich ist. Es handelt sich bei dieser Rk. um einen Prozeß der Autokatalyse, bei der als positiver Katalysator das bei dieser

Rk. entstehende u. sie beschleunigende Salpetrigsäureanhydrid wirkt. Als negative Katalysatoren wirken bei dieser Rk. daher diejenigen Substanzen, die rasch Salpetrigsäureanhydrid zu zerstören vermögen, so Chlorsäure, Wasserstoffsperoxyd, Kaliumpermanganat und weit schwächer Harnstoff. Es tritt also die zunächst auffallende Erscheinung ein, daß ein Oxydationsmittel, wie z. B. Chlorsäure, die Wrkg. eines anderen Oxydationsmittels, wie der Salpetersäure, hemmt. (Gazz. chim. ital. 41. II. 64—69. 19/9. [11/2.] Viterbo. Chem. Lab. des Techn. Inst.) ROTH-Cöthen.

Georges Claude, *Über die Elektrodenzerstäubung in den Neonröhren.* (Vgl. S. 124.) Die in den Neonröhren nach einiger Zeit erfolgende Absorption des leuchtenden Gases steht im Zusammenhang mit einer Zerstäubung der Elektroden. Behandelt man den feinen Metallüberzug, der sich im Innern der Röhren bildet, mit HNO_3 , so erhält man ein Gasgemisch, das außer Neon eine große Menge Helium enthält. Der Vf. konnte beweisen, daß das Auftreten des He nicht in irgendwelchen Transmutationsvorgängen seine Ursache hat, sondern zurückzuführen ist auf eine selektive Wrkg. des zerstäubten Metalls, das imstande ist, das im benutzten Ne enthaltene He derart zu konzentrieren, daß es, im Gegensatz zu vorher, spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Verschiedene Beobachtungen sprechen dafür, daß der selektive Effekt nicht durch Unterschiede in der chemischen Reaktivität zustande kommt, sondern folgendermaßen zu erklären ist: Solange noch He anwesend ist, vollzieht sich die Emission der Ladungen vorzugsweise durch dessen Vermittlung; es ist daher natürlich, daß die Okklusion sich hauptsächlich auf dieses Gas erstreckt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 713—15. [16/10.*].) BUGGE.

Karol Adwentowski und Edward Drozdowski, *Über das Siliciummethan bei niederen Temperaturen.* Da die Methode von FRIEDEL und LADENBURG (LIEBIGS Ann. 143. 123) zur Darst. von Siliciumwasserstoff durch Einw. von metallischem Na auf Siliciumameisensäuretriäthylester ein Gas lieferte, das ohne weitere Reinigung nicht verwendet werden kann, und da diese Methode außerdem sehr umständlich ist, bedient sich Vf. zu ihren Verss. der bequemeren Methode von MOISSAN und SMILES (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 509; C. 1902. I. 845), der Einw. von konz. HCl auf Magnesiumsilicid. — Das *Magnesiumsilicid* bereitet den Vf. durch Zusammensintern einer innigen, stark zusammengepreßten Mischung von Si und Mg in einer zugeschraubten Stahlröhre. Der Siliciumwasserstoff wurde durch Einschütten von Magnesiumsilicid in konz. HCl in einer Wasserstoffatmosphäre in einem besonders für diesen Zweck konstruierten App., dessen Einzelheiten aus den Abbildungen des Originals zu ersehen sind, dargestellt. Der App. war so konstruiert, daß das entwickelte Gas möglichst kurze Zeit mit W. in Berührung blieb; diesem Umstande waren die mit dieser Methode gewonnenen großen Ausbeuten zu verdanken; denn Siliciumwasserstoffe, sogar Siliciummethan, werden leicht durch W. zers. — Zur Darst. von reinem *Siliciummethan*, SiH_4 , wurde das gewonnene Gas mehrmals fraktioniert; neben den gasförmigen Fraktionen wurden auch schwerflüchtige flüssige erhalten; diese bildeten keine einheitliche Substanz, sondern anscheinend ein Gemisch von mehreren *Wasserstoffsiliciden*; letztere bildeten farblose, klare, stark lichtbrechende Fll.

Das von den Vf. dargestellte Gas entzündete sich immer dann von selbst, wenn in die Gasatmosphäre, ohne Rücksicht auf den Druck, etwas Luft eingedrungen war. Die Entzündung des Gases geht wahrscheinlich in der Weise vor sich, daß sich der unmittelbar mit der Luft in Berührung kommende Teil des Gases mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, und die bei dieser Rk. entbundene Wärme eine Erhöhung der Temp. bis zur Entzündungstemp. bewirkt. Dafür scheint der Umstand

zu sprechen, daß sich das Gas immer von selbst entzündete, wenn es in einem offenen, selten dagegen, wenn es in einem engen Gefäße, wo der Luftzutritt nur gering sein konnte, ins Freie gelangte. Die Selbstentzündlichkeit kann weder durch Verunreinigung, noch durch Druckverminderung (vgl. MOISSAN, SMILES, l. c., und LEBEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 43; C. 1909. I. 623) erklärt werden.

1 l SiH_4 wiegt bei 0° u. 760 mm 1,4538 g; die kritische Temp. beträgt $-3,5^\circ$, der kritische Druck 47,8 Atmosphären; die Kpp. sind aus folgender Zusammensetzung zu ersehen, in der I. den Druck in mm Hg, II. die Temp. in Graden unter 0° bezeichnet:

I.	178	205	220	258	290	318	392	462	530	600	670	740
II.	148	141,1	139,0	134,6	130,2	126,2	121,4	119,7	117,9	117,8	116,5	116,0

Die Erstarrungstemp. liegt in der Nähe des Kp. der Luft, ca. bei -191° . — Zur Analyse des SiH_4 wurde einmal die Tatsache benutzt, daß sich das durch ein stark erhitztes Rohr geleitete Gas gemäß der Gleichung: $\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$ in seine Komponenten zerlegt, und dann die von FRIEDEL und LADENBURG eingeführte, auf der Einw. von KOH nach der Gleichung:



beruhende Methode. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe A. 330—44. [1/5.*] Krakau. I. Chem. Inst. der JAGELLONischen Univ.) BUSCH.

Wyndham Rowland Dunstan und John Richard Hill, *Die Oxydation von Metallen an der Luft (Rosten)*. (Vgl. Proceedings Chem. Soc. 23. 63; C. 1907. II. 881.) Weder die elektrolytische noch die CO_2 -Theorie des Rostens ermöglichen eine allgemeine Erklärung der das Rosten verhindernden Wrkg. zahlreicher Stoffe. Es hat sich aber nun herausgestellt, daß diese ohne Ausnahme das Eisen auch gegen HNO_3 (D. 1,2), 0,5% CuSO_4 und destilliertes W. passiv machen, und daß diese Passivität (vgl. das folg. Ref.) nach dem Entfernen des Fe aus der passivierenden Lsg. bestehen bleibt; an der Luft wird sie durch CO_2 allmählich wieder aufgehoben. Das Rosten des Fe unterscheidet sich ferner in keiner Beziehung wesentlich von der Oxydation anderer Metalle an der Luft, denn beide Vorgänge können durch ähnliche Reagenzien verhindert werden, und bei beiden treten Spuren von H_2O_2 auf; letzteres dürfte indessen bei einer sekundären Rk. entstehen, da die Oxydation selbst von seiner Anwesenheit unabhängig zu sein scheint. Diese besteht vielmehr in der Einw. des in W. gel. O auf die Metalle; aus dem Fe entsteht so zuerst $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und hieraus weiter Rost; die Anwesenheit von CO_2 oder einer anderen S. ist hierzu nicht erforderlich. Eisen löst sich nicht eher in W., als bis das Rosten beginnen kann. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1835—53. Oktober. London. Imperial Inst. Scientific Department.) FRANZ.

Wyndham Rowland Dunstan und John Richard Hill, *Die Passivität des Eisens und einiger anderen Metalle*. (Vgl. das vorst. Ref.) Die Passivität der Metalle ist wohl ziemlich sicher durch die Anwesenheit einer Oxydschicht auf der Metalloberfläche bedingt. So kann beim Eisen der Schutz nicht von einer Gas-hülle ausgehen, da dieser bei 400° im Vakuum nicht aufgehoben wird, wohl aber bei 250° im H-Strom; bei dieser Temp. wird aber magnetisches Eisenoxyd durch H schon angegriffen. Hierzu kommt noch, daß viele verd. SS. passives Fe aktivieren, indem sie die Oxydschicht ablösen. Das Aktivieren durch Salzlgg., besonders durch Halogenide, ist ein elektrolytischer Prozeß, bei dem das Säureion das Oxyd angreift. Beim Zink, Kupfer, Magnesium und Blei beobachtet man ganz analoge Verhältnisse. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1853—66. Oktober. Imperial Inst. Scientific Department.) FRANZ.

E. Ebler und M. Fellner, *Über die Anreicherung und Isolierung radioaktiver Substanzen durch „fraktionierte Adsorption“*. Gewisse Kolloide, wie Kieselsäure, Arsentrisulfid etc. zeigen ein ausgesprochen selektives Adsorptionsvermögen gegenüber radioaktiven Substanzen. Man kann hierauf eine Methode zur Anreicherung u. Isolierung radioaktiver Stoffe gründen, wenn man solche Kolloide benutzt, die, wie die erwähnten (H_2SiO_3 u. As_2S_3), sich leicht wieder verflüchtigen lassen (als Siliciumfluorid, bezw. als Arsenichlorid u. S durch Erhitzen); die adsorbierte radioaktive Substanz, die nach Verflüchtigung des Kolloids im konz. Zustand hinterbleibt, kann dann in Lsg. gebracht und abermals mit Kolloid behandelt werden. Auch die nicht adsorbierten, noch in Lsg. gebliebenen Bestandteile lassen sich beliebig oft mit adsorbierendem Kolloid behandeln, ohne daß die Gefahr besteht, daß die aktive Substanz durch das Kolloid selbst verd. wird, da dieses sich jederzeit ohne Verluste an aktiver Substanz und ohne Rückstand verflüchtigen läßt. Die Adsorption läßt sich also durch abwechselndes u. wiederholtes Adsorbieren und Verflüchtigen zu einer „fraktionierten“ gestalten. Das Verf. hat den Vorteil, daß es sowohl auf ganz verd. Lsgg., die beliebige inaktive Stoffe im Überschuß enthalten dürfen (z. B. Erzaufschlüsse), als auch auf hochaktive, angereicherte Präparate angewandt werden kann.

Die Vff. untersuchten zunächst die Adsorption von Radium, Radioblei (Radium D, E und F [Polonium]), Radiumemanation und von Uran X mittels Kieselsäurehydrat. Sie konnten feststellen, daß die genannten Stoffe außerordentlich stark aus ihren Lsgg. (bezw. bei der Emanation aus Gasgemischen) adsorbiert werden. Da die auf gewöhnlichem Wege, durch Dialyse angesäuorter Natriumsilicatlsgg., hergestellte Kieselsäure bei der Verflüchtigung mit Flußsäure nicht ganz ohne Rückstand vertreibbar ist, muß man die Kieselsäure so darstellen, daß man verd. Siliciumtetrachloriddampf hydrolysiert und das hydrolysierte Prod. nachher dialysiert (vgl. S. 429). Bemerkenswert ist, daß die Radioaktivitätsintervalle zwischen den einzelnen Fraktionen weit größere sind, als bei den bisher bekannten Methoden der Isolierung radioaktiver Substanzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2332—38. 23/9. [19/7.]; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 158—59. Okt.; Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 1—30. 8/11. Heidelberg. Univ. Chem. Lab.)

BUGGE.

L. Marino und V. Squintani, *Über die Existenz eines neuen Typus von Superoxyden (Reaktion zwischen seleniger Säure und Mangansuperoxyd)*. (Gazz. chim. ital. 41. II. 324—31. — C. 1911. II. 266.)

ROTH-Cöthen.

Constantin Zakrzewski, *Über die optischen Eigenschaften der Metalle. II. Mitteilung*. In Fortsetzung seiner früheren Betrachtungen (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 734; C. 1910. I. 1108) diskutiert Vf. die Frage nach der Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten im Inneren eines Metalles, auf den eine veränderliche elektrische Kraft einwirkt, u. wendet die dabei erhaltenen analytischen Ausdrücke auf das optische Verhalten des fl. Quecksilbers an. Auf diesem Wege gelingt es ihm, den Emissions- und Absorptionswert zu berechnen und hieraus die Gesetze der schwarzen Strahlung abzuleiten. Weiter wird die Theorie der Metalle von J. J. THOMSON besprochen u. die Frage nach der eventuellen Beteiligung der polarisierten und gebundenen Elektronen an dem optischen Verhalten der Metalle diskutiert. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe A. 314—29. 12/6. [3/4.])

v. ZAWIDZKI.

W. Ipatjew und W. Werchowski, *Über das Verdrängen der Metalle aus wässrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken. II.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 946—50. — C. 1911. II. 434.)

FRÖHLICH.

Frederick George Donnan und John Smeath Thomas, *Die Löslichkeit von Cuprooxyd in wässrigen Ammoniaklösungen und die Zusammensetzung des Cuproammoniakkomplexes*. Unter völligem Ausschluß von Luft wurden bei 25° gesättigte Lsgg. von Cuprooxyd in wss. NH₃ verschiedener Konzentration dargestellt. Nimmt man nun an, daß in dieser Lsg. ein einziges Cuproammoniakhydroxyd, (Cu·nNH₃)OH, existiert, so erhält man unter Berücksichtigung aller möglichen Gleichgewichte u. nach Einführung passender Vereinfachungen die allgemeine Gleichung:

$$[\text{Cu}]^2 / \{[\text{NH}_3] - n[\text{Cu}]\}^n = \text{konst.},$$

in welcher die eingeklammerten Symbole die Mole per 1000 g Lsg. ausdrücken. Durch Einsetzen zusammengehöriger Werte von [Cu] und [NH₃]

[Cu]	0,0050	0,0090	0,0130	0,0170	0,0210
[NH ₃]	0,28	0,60	1,20	2,04	3,36

die den aus den Analysenergebnissen abgeleiteten Kurven entnommen wurden, findet man dann, daß allein n = 1 zu einer angenäherten Konstanz des Ausdruckes führt. Allerdings zeigt die Konstante einen Gang; es läßt sich aber zeigen, daß das auftretende Maximum dieselben Ursachen hat, die DAWSON (Ztschr. f. physik. Ch. 69. 114; C. 1910. I. 332) für die analoge Erscheinung beim Cuprihydroxyd nachgewiesen hat. Hiernach hat also das Cuproammoniakhydroxyd die Formel (Cu·NH₃)OH. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1788—96. Oktober. Liverpool. Univ. The MUSPRATT Lab. of Phys. and Electrochem.) FRANZ.

Wilhelm Biltz, *Über den Schmelzpunkt und die Atomschwingungszahl des Germaniums*. (Vgl. S. 926.) Erhitzt man regulinisches Germanium in reinem N₂, so zeigt sich oberhalb 750° eine Dampfentw., welche bald nachläßt und von geringen Mengen Germaniumoxydul, entstanden durch adsorbierte Luft, herrührt. Reines Ge ist im N₂ bis ca. 1250° nicht merklich flüchtig. Germaniumoxyd, GeO₂, wird bis 1000° nicht durch Ge reduziert. F. (nach dem Verf. des Vf., Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 274; C. 1908. II. 1094) von (sauerstoffhaltigem) Ge in N₂ 916 ± 5°, von Ge in H₂ 958 ± 5°; Schwingungszahl des Ge-At. 3,7. Geschmolzenes Ge neigt zur Unterkühlung und bläht sich beim Erstarren in unregelmäßiger Weise auf. (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 313—18. 19/10. [28/7.] Clausthal i. H. Chem. Lab. d. Bergakademie.) GROSCHUFF.

E. Take, *Alterungs- und Umwandlungsstudien an Heuslerschen ferromagnetisierbaren Aluminium-Manganbronzen, insbesondere an Schmiedeproben*. (Vorläufige Mitteilung. vgl. Verhandl. der Deutschen Physik. Ges. 12. 1054—84; Ausführliche Mitteilung vergl. Abhandl. d. K. Ges. Wiss. Göttingen, Mathem.-physik. Kl. Neue Folge 8. 2; ferner vgl. Ann. der Physik [4] 20. 849; C. 1906. II. 1479), sowie HEUSLER u. RICHARZ, Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 265; C. 1909. I. 907; HEUSLER, WALLACH-Festschrift 467; C. 1909. II. 1529; ROSS u. GRAY, Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 349; C. 1909. II. 1413.) Vf. untersuchte eingehend die magnetischen Eigenschaften von Mn-Al-Cu-Legierungen (Schmiedebronze mit 14,25% Mn und 10,15% Al, sowie gewöhnliche Gußbronze) und ihre Beeinflussung durch verschiedene thermische Behandlung. Der magnetische Umwandlungspunkt variiert stark mit der Dauer der Abkühlung und lag bei ungealterter abgeschreckter Legierung bei 110°, nach 16-stdg. Abkühlung von 800° ab bei 265°, nach extrem langsamer Abkühlung bei 280°. Die langsame Abkühlung wirkt ähnlich, wie die Alterung. Der Umwandlungspunkt wird durch Alterung um so weniger beeinflusst, je langsamer die Abkühlung ist. Die Alterungstemp. muß unterhalb der oberen Grenze der Umwandlung liegen. Die durch langsame Abkühlung erhaltenen Legierungen

sind magnetisch härter als die nach dem Abschrecken gealterten. Die Annahme, daß die Alterung nur in einer B. ferromagnetischer Elementarmagnete bestehe, reicht zur Erklärung der Änderung der Magnetisierungswerte bei der Alterung nicht aus; es muß noch eine zweite von der ersteren vollständig verschiedene Strukturumlagerung erfolgen, welche mit einer starken Abnahme der freien Richtbarkeit der Elementarmagnete verbunden ist. Als Träger der ferromagnetischen Eigenschaften sieht Vf. mit HEUSLER die chemische Verb. $(AlM_2)_x$ an (M bedeutet Cu, resp. Mn in isomorpher Mischung miteinander), welche bei hoher Temp. in Bruchstücke dissoziiert, die sich event. ihrerseits mit dem Rest der Legierung in fester Lsg. befinden, so daß die magnetische Umwandlung sich als Assoziation, resp. Ausscheidung der Verb. aus fester Lsg. darstellt. Die zweite Konstitutionsänderung faßt Vf. als eine Komplexbildung zwischen den einzelnen Elementarmagneten auf. (Naturw. Rundsch. 26. 505—8. 5/10. 521—24. 12/10. Marburg i. H.)

GROSCHUFF.

G. Urasow, *Bestimmte Verbindungen mit veränderlicher Zusammensetzung der festen Phase. Leitfähigkeit und Härte der Magnesium-Cadmium-Legierungen.* (Ber. d. Polytechn. Inst. St. Petersburg 14. 675; Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 31—47. 8/11. [11/5.] — C. 1911. II. 1428.)

BUSCH.

H. Schirmeister, *Untersuchungen über die mechanischen und chemischen Eigenschaften spezifisch leichter Aluminium-Kobalt-Legierungen.* Vf. stellte sich Aluminium-Legierungen mit einem Co-Gehalt bis 30% durch Eintragen von Kobaltoxyd in geschmolzenes Al her und goß sie in Stäbe, die er analysierte, auf ihre Zerreißfestigkeit und auf ihre Löslichkeit in HNO_3 prüfte. Legierungen mit 9—12% Co (grobkristallinisch; luftbeständiger als Al, aber leichter in HNO_3 l.) waren mechanisch am besten; doch übertraf ihre Zerreißfestigkeit kaum die des reinen Al. Durch Zusatz von wenig Wo wird das Gefüge verfeinert und die Festigkeit (2 bis 3-mal größer als bei Al) erhöht, während mehr als 1,2% Wo die Legierung verschlechtert. Die Härte der wolframarmen Aluminium-Kobaltlegierungen (D. 2,8 bis 2,9; gut bearbeitbar und polierfähig) nimmt mit dem Co-Gehalt zu; der Wo-Gehalt scheint die Widerstandsfähigkeit gegen HNO_3 noch weiter zu verschlechtern, während die Luftbeständigkeit eher verbessert wird. Analog verhalten sich die molybdänhaltigen Aluminium-Kobaltlegierungen. Die Herst. derselben erfolgt am besten über eine nicht zu Mo-reiche Zwischenlegierung, die man durch Eintragen der Oxyde in geschmolzenes Al oder besser nach dem Verf. von GOLDSCHMIDT herstellt; Materialien und Tiegel müssen zur Erzielung reiner Legierungen frei von Kohle und Schwefel sein. (Metallurgie 8. 650—55. 22/10. Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen und Elektromet. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Ernst Jänecke, *Das ternäre System Kupfer-Silber-Gold.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 59. 697; 60. 399; 67. 641. 668; 73. 328; C. 1907. II. 1485. 1486; 1909. II. 1785; 1910. II. 370; Metallurgie 7. 510.) Vf. beschreibt zunächst einen einfachen aus Magnesitsteinen zusammengesetzten elektrischen Kohleofen (Wechselstrom von 110 Volt und ca. 80 Ampère), mit welchem Temp., die den F. des Pt überstiegen, zu erreichen waren, und einen Chromographen. — System Cu-Ag vgl. FRIEDRICH u. LEROUX (Metallurgie 4. 293; C. 1908. I. 1607), KURNAKOW, PUSCHIN u. SENKÓWSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 733; Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 123; C. 1910. II. 1871); System Cu-Au KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 211; Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 149; C. 1907. I. 1729; II. 677). — System Ag-Au. Infolge ungenügender Durchmischung ist das von ROBERTS-AUSTEN und KIRKE-ROSE (Chem. News 87. 1; C. 1903. I. 278) gegebene Schmelzdiagramm unrichtig. Die Schmelzkurve ist nach Vf. (vgl. auch ERHARD u. SCHERTEL,

Jahrb. f. d. Berg- und Hüttenwesen in Sachsen 1879. 164; GAUTIER, Bull. d'Encouragement 1896. 1318) fast gradlinig mit einem geringen Erstarrungsintervall (bis 13°). — Das System *Cu-Ag-Au* zeigt das typische Verhalten isomorpher ternärer Mischungen mit einer Mischungslücke in einem der binären Systeme. Die Mischungslücke des Systems *Cu-Ag* verschwindet bei 42,5 At.-% Cu, 33,5 At.-% Ag, wobei die eutektische Temp. von 778° bis etwa 810° steigt. Der Abhandlung sind mehrere Tabellen, Abbildungen, Diagramme, Mikrophotographien beigegeben. (Metallurgie 8. 597—606. 8/10. [Mai] Hannover. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Rudolf Vogel, *Über Cer-Zinn-Legierungen*. Vf. hat versucht, die Legierungen des Cers mit Magnesium, Blei, Zinn thermisch zu untersuchen. Bei den *Cer-Magnesium-Legierungen* ließen sich infolge ungenügender Mischung u. undeutlicher thermischer Effekte keine bestimmten Schlüsse ziehen. Beim Eintragen von Ce in geschmolzenes Pb bei niedrigen Temp. bildete sich unter Erglühen eine feste, blasige, inhomogene M.; dagegen gelang bei höherer Temp. nach dem bei den Ce-Sn-Legierungen angewandten Verf. die Herst. homogener *Cer-Blei-Legierungen* leicht. Die Zustandsdiagramme Ce-Pb u. Ce-Sn sind sehr ähnlich. Bei beiden sind chemische Verb. vorhanden, die unter großer Wärmeentw. entstehen und durch W. unter Gasentw. zers. werden und deren PF. über den FF. der Komponenten liegen.

Das verwendete Ce (F. 830°; die Wärmetönung ist sehr klein) enthielt nach 3 Bestst. im Mittel 93,5% Ce und außerdem etwas Fe und größere Beimengungen Di u. La. Dem Zusammenschmelzen stellten sich Schwierigkeiten entgegen, da die gebräuchlichen Schutzgase nicht gegen Ce indifferent sind, und beim Schmelzen in einem Kohle-, bezw. glasiertem Porzellanrohr sich harte, schwarze, das Zusammenschmelzen hindernde Krusten bildeten, welche an der Luft unter Geruch nach NH₃ in ein voluminöses Oxydpulver zerfielen und mit W. ein widerwärtig riechendes, mit Luft gemischt explosives Gas lieferten (nicht erhitztes Ce liefert mit W. geruchlosen H₂ u. weißes Cerohydroxyd). Das Zusammenschmelzen gelang erst, als das Ce in ein zuvor auf 1000—1200° erhitztes Kohlerohr geworfen wurde. Bei den Legierungen wurde zuerst die andere Komponente in das vorgeheizte Rohr geworfen und dann das Ce zugegeben; die Vereinigung mit Sn (bezw. Pb) erfolgt unter blendender Lichterscheinung und Erhöhung der Temp. auf schätzungsweise 1600—1700°. Bei höherem Ce-Gehalt wurden die Porzellanschutzhöhen der Thermolemente rasch zerstört.

Ce u. Sn sind fl. unbegrenzt mischbar u. bilden 3 Verb. Ce₂Sn (dunkelgraue Blättchen; F. 1400°), Ce₂Sn₃ (dunkelgraue Blättchen; F. 1165°), CeSn₃ (Blättchen; F. 1135°), welche an der Luft sich zersetzen, hart, und mit Ausnahme der Sn-reichsten pyrophor sind. Das Maximum der Härte (6 der Moßschen Skala) fällt mit dem Maximum der *pyrophoren Eigenschaften* und dem Maximum der Zersetzlichkeit bei der Verb. Ce₂Sn zusammen. Ce₂Sn zerfällt an der Luft in ein schwarzes Pulver, welches sich beim Erhitzen unter Erglühen u. Entw. eines übel riechenden Gases weiter oxydiert; bei Einw. von W. bildet sich ebenfalls eine schwarze M., sowie ein übelriechendes Gas. Eutektikum [Ce + Ce₂Sn] in der Nähe des F. von Ce; [Ce₂Sn + Ce₂Sn₃] bei ca. 50% Sn und 1130°; [Ce₂Sn₃ + CeSn₃] bei ca. 60% Sn und 1102°; [CeSn₃ + Sn] bei ca. 97% Sn und 220°. (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 319—28. 19/10. [1/8.] Göttingen. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

John Norman Pring und Dorian Macefield Fairlie, *Die Synthese von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen*. Um festzustellen, ob bei der Synthese des Methans aus den Elementen (Journ. Chem. Soc. London 97. 489; C. 1910. I. 1695) irgendein anderer KW-stoff als Zwischenprod. auftritt, wurde der Vers. in einem Zirkulationsapp. ausgeführt, in dem die rasch bewegten Gase nach dem Passieren der glühenden Kohle durch ein mit Holzkohle gefülltes u. mit fl. Luft gekühltes Gefäß gingen. Hierbei müßte Acetylen oder irgendein anderer stabiler KW-stoff wenigstens zum Teil durch die Kohle kondensiert werden u. aus dieser zurückgewonnen werden können, da durch besondere Verss. festgestellt wurde, daß von Kohle okkludiertes Acetylen oder Äthylen mit H oder O erst bei 100—200° in Rk. treten. Es ergab sich nun, daß bei 1200° und 10—60 cm Druck Methan und Äthylen, aber keine nachweisbare Menge Acetylen entstehen, wobei Methan ca. 100-mal schneller als C₂H₂ gebildet wird. Würde nun das Methan nur aus C₂H₂ oder C₂H₄ hervorgehen, so wäre zu erwarten, daß bei dem Zirkulationsvers. erhebliche Mengen dieser Gase von der gekühlten Kohle kondensiert werden müßten, und zwar um so mehr, als diese mit H nur relativ langsam reagieren. Will man also nicht irgendeinen hypothetischen KW-stoff als Zwischenprod. annehmen, so muß man sagen, daß Methan direkt aus den Elementen entstehen kann.

Bei höheren Temp. steigt das Verhältnis C₂H₄ : CH₄, bei 1400° beträgt es $\frac{1}{10}$. Jetzt wird natürlich wesentlich mehr CH₄ aus C₂H₄ gebildet, was sich bei der großen Beständigkeit des CH₄ darin äußern müßte, daß mehr CH₄ im Gasgemisch vorhanden ist, als das Gleichgewicht: $C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$ bei der betreffenden Temp. verlangt. Diese Verhältnisse sind noch näher zu untersuchen. Bei 1650° tritt neben CH₄ und C₂H₄ auch C₂H₂ auf. — Um festzustellen, ob in der Rk. zwischen C und H eine Ionisation in der Nähe der glühenden Kohle eine Rolle spielt, wurde der Prozeß in einem starken elektrischen Felde ausgeführt, das jedoch keine Änderung in der Menge des entstehenden CH₄ bewirkte. Eine mögliche Störung ist aber damit gegeben, daß durch Verdampfen oder Abschleudern in kältere Teile des Gefäßes gelangender Kohlenstoff dort mit H reagiert. — Die Erweiterung der Unters. über den Einfluß von Katalysatoren auf die B. von CH₄ ergab, daß Pd sich wie Pt verhält, Si aber ohne Wrkg. bleibt.

Für die analytische Trennung von C₂H₂ und C₂H₄ konnte kein ganz befriedigendes Verf. gefunden werden; es wurde schließlich frische ammoniakal. Ag-Lsg. verwendet, die zwar C₂H₂ vollständig, aber auch C₂H₄ in erheblicher Menge absorbiert; der Rest vom C₂H₄ wurde von Bromwasser aufgenommen. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1796—1811. Oktober. Manchester. Univ. Elektrochem. Lab.)

FRANZ.

Nial Patrick McClelland, *Dimolekularer Glykolaldehyd*. Frische wss. Lsgg. vom festen oder fl. *Glykolaldehyd* (FENTON, Journ. Chem. Soc. London 87. 804; C. 1905. II. 456) enthalten eine dimolekulare Form, die nach kryoskopischen Messungen in monomolekularer Rk., deren Geschwindigkeit mit der Verdünnung zunimmt, dissoziiert. In verd. Lsgg. ist die Dissoziation anscheinend vollständig, doch muß in konz. Lsgg. Assoziation eintreten, da aus diesen Krystalle erhalten werden können. Auch in Eg. oder Ameisensäure erfolgt leicht Dissoziation, schwieriger in Methylalkohol, Acetonitril, A. und Aceton. Der Dampf ist 30° oberhalb F. nicht assoziiert. Hiernach scheint der dimolekulare Zustand auf Assoziation zu beruhen, wengleich es schon auffallend ist, daß die Dissoziation nie unmittelbar eintritt. Andererseits reagieren frische alkoh. Lsgg. des Aldehyds nicht mit Phenylhydrazin,

so daß in der assoziierten Form die CO-Gruppe zu fehlen scheint; auch zeigen beide Formen wesentlich verschiedene Absorption. Berücksichtigt man noch, daß $M_D^{11} = 24,51$ (D.¹¹ 1,393) der flüssigen Form ziemlich gut der Formel: $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \langle (\text{O})_2 \rangle \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ entspricht, so kommt man zu dem Schluß, daß die B. der dimolekularen Form gerade auf der Grenze zwischen Assoziation u. Polymerisation steht. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1827—35. Oktober. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Harry Medforth Dawson und **Harry Ark**, *Die Reaktionsfähigkeit der Ketone gegen Jod und die relativen Tautomerisationsgeschwindigkeiten*. Teil II. In Fortsetzung der früheren Unters. (Journ. Chem. Soc. London 97. 2048; C. 1911. I. 125) wurde die *Tautomerisationsgeschwindigkeit* einiger weiteren *Dialkylketone* u. *Acetophenone* durch die Geschwindigkeit des Jodyverbrauches in Ggw. von 0,1-molarer H_2SO_4 als Katalysator bei 25° gemessen. Die Konzentration der Ketone betrug 0,12—0,18 Mol. per l, die der Acetophenone 0,025 Mol.; im ersteren Falle war die Anfangskonzentration des Jods 0,01, im anderen 0,004 Mol. per l; ein Zusatz von KJ beeinflußt die Rk. im allgemeinen nicht, doch wirken einige Ketone oxydierend, so daß dann kein KJ angewendet werden darf. Als Lösungsmittel diente 40%ig. A.; nur bei p-Jodacetophenon wurde 60%ig. A. verwendet. Aus den erhaltenen Werten für $k \times 10^6$:

Dimethylketon . . .	288	Methylisobutylketon	247	p-Bromacetophenon . . .	90
Diäthylketon . . .	236	Methyl-tert.-butylketon	132	p-Jodacetophenon . . .	90
Dipropylketon . . .	202	Methylhexylketon . . .	306	p-Aminoacetophenon-	
Methylpropylketon . . .	270	Benzylmethylketon . . .	395	sulfat	80
Methylisopropylketon	200	Propiophenon	24	m-Nitroacetophenon . . .	45
Methylbutylketon . . .	318	Acetophenon	108	ω -Bromacetophenon . . .	0

ersieht man zunächst den Einfluß von Größe und Konstitution der Alkyle. Der Vergleich des Dimethylketons mit dem Methyl-tert.-butylketon zeigt, daß der Eintritt des indifferenten Radikals die Konstante auf die Hälfte herabsetzt. Noch stärker wird die Enolisation durch das Phenyl gehemmt, dessen Wirkung durch negative Substituenten weiter erhöht wird, aber doch nur, wenn das Phenyl unmittelbar neben dem $\cdot\text{CO}\cdot$ steht, denn Benzylmethylketon hat die größte der beobachteten Konstanten. Brom im Methyl des Acetophenons verhindert die Tautomerisation praktisch vollständig. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1740—45. Oktober. Leeds. Univ. Phys.-chem. Lab.)

FRANZ.

Ernst Zerner, *Über Äthylierung von Aceton*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 195.) Nachzutragen ist folgendes. Als Ausgangsmaterial diente, da Aceton selbst bei der Einw. von Na-Amid und Bromäthyl fast ausschließlich Kondensationsprodd. liefert, bei deren B. das $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ unbeteiligt ist, Dipropylketon. — *Triäthylisopropylalkohol*, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$, durch Reduktion des Triäthylacetons mittels Na und A., Kp.₁₀ 80—81°. Oxim des *Triäthylacetons*, dargestellt nach dem Verf. von CRISMER, Nadelchen aus Lg., F. 90—91°, sl. in A., Ä. und Bzl., erwies sich als aschehaltig. Ein Semicarbazon war nicht zu erhalten. — s. *Tetraäthylisopropylalkohol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$, Kp.₁₃ 99—101°; Phenylurethan, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}$, Krystalle aus A., F. 72—73°. — *Pentaäthylisopropylalkohol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}$, Kp.₁₈ 125—127°; Phenylurethan, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}$, Krystalle aus verd. A., F. 71—72°. — *Hexaäthylisopropylalkohol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}$, Kp.₁₈ 159—161°, erstarrt in einer Eis-Kochsalzmischung nicht; das Phenylurethan bildet eine butterartige, schwer erstarrende M. — Die den Ketonen entsprechenden Alkohole riechen scharf und pfefferminzartig. (Monatshfte f. Chemie 32. 677—86. 18/10. [22/6.] Paris. Lab. von A. HALLER.)

DÜSTERBEHN.

E. Przewalski, *Die Oxydation der Capronsäure und der Önanthsäure mit verdünnter Permanganatlösung*. Vf. hat die Oxydation von Fettsäuren mit Permanganat in neutraler Lsg. untersucht. — 60 g Capronsäure werden mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht und mit 80 g KMnO_4 -Lsg. (1%ig.) versetzt; nach zwei Wochen war die Lsg. entfärbt. Die wss. Lsg. wurde nach Eindampfen und Ansäuern ausgeäthert u. das aus dem Ä. erhaltene Rohprod. fraktioniert: 1. Buttersäure, Kp. 160—165° und 2. Valeriansäure, Kp. 183—186°. Aus der wss. Mutterlauge konnten noch Oxalsäure und Bernsteinsäure, F. 183—184°, isoliert werden.

77 g Önanthsäure wurden in schwach alkal. Lsg. mit 62,5 g KMnO_4 -Lsg. (1%) oxydiert; die Operation wurde mehrfach wiederholt, da unveränderte Önanthsäure zurückblieb; im ganzen wurden 190 g KMnO_4 -Lsg. verbraucht. — Unter den isolierten Oxydationsprodukten wurden folgende Verb. festgestellt: 1. Oxalsäure, F. 101—102°, Bernsteinsäure, F. 183—184°. 2. Propion-, Butter-, Valeriansäure. 3. Ketosäuren (?), $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$; Semicarbazone, F. 138—140° u. F. 176°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1000—6. 5/9. [6/6.] Moskau. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

G. Calcagni und L. Bernardini, *Basizität von organischen Säuren, die Alkoholhydroxyle enthalten*. Vff. teilen die Ergebnisse ihrer Unters. über die spezifische Leitfähigkeit von Glykolsäure, Milchsäure, α -Oxybuttersäure und Oxyisobuttersäure bei Ggw. von NH_3 mit. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 261—66. 17/9. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

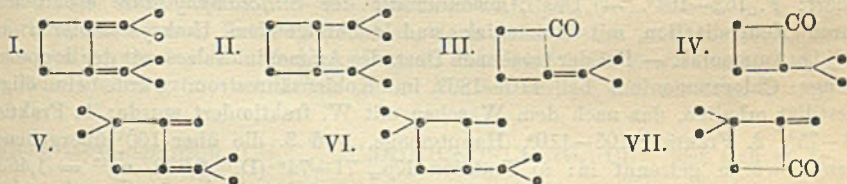
Robert A. Hall, *Die Herstellung neutraler Ammoniumcitratlösungen nach der Leitfähigkeitsmethode*. (Vgl. S. 442.) 370 g reine Citronensäure werden in Ammoniak ($d = 0,9$) gelöst, u. zwar fast neutralisiert (Lakmus als Indicator), 1—2 cem der Lsg. werden mit Ammoniak (1 : 10) bis zur deutlichen alkalischen Rk. titriert. Je 100 cem der Lsg. werden mit der nötigen mittels Titrierens bestimmten Menge Ammoniak (1 : 10) versetzt, mit W. auf 200 cem aufgefüllt und im Thermostaten bei 25°, $\pm 0,1^\circ$, gehalten. Die ermittelte Leitfähigkeit u. die cem NH_3 , im Diagramm zusammengestellt, ergeben im Neutralisationspunkt einen scharfen Knick der Kurve. Die absolut neutrale Lsg. kann mittels Zusatz von W. auf die d von 1,09 bis 20° gebracht werden, u. kann als Reagens für die Düngereanalyse dienen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 559—63. August. [8/5.] Chapel Hill, N. C., Department of Chem. Univ. of North Carolina.) STEINHORST.

David Leonard Chapman und Frank Houghton Gee, *Die photochemische und thermische Reaktion zwischen Chlor und Kohlenmonoxyd*. Die Tatsache, daß die Gase, welche die photochemische Rk. zwischen Cl_2 und H_2 (CHAPMAN, MC MAHON, Journ. Chem. Soc. London 97. 845; C. 1910. II. 135) hemmen, nämlich NO , O_3 , NCl_3 und O_2 , auch die Rk. zwischen Chlor und Kohlenoxyd verzögern, ist eine weitere Bestätigung der früher entwickelten Ansicht, nach welcher das als wirksame Energie absorbierte Licht allmählich weiter verändert wird, wobei die Geschwindigkeit der Abnahme der aktiven Energie durch die Anwesenheit gewisser Verunreinigungen, die in den untersuchten Fällen alle elektronegativer sind, erheblich vergrößert wird. Einen gewissen Halt findet diese Annahme ferner in den Unters. WOODS (Philos. Magazine [6] 21. 261; C. 1911. I. 788) über Resonanzspektren, während WEIGERTS (Ann. der Physik [4] 24. 243; C. 1908. I. 92) hypothetische Reaktionskerne in einigen Fällen wohl auch eine mögliche Erklärung photochemischer Prozesse sein könnten. Die Geschwindigkeit der thermischen Rk. zwischen Chlor und Kohlenoxyd, die bei nicht zu großer Glasoberfläche fast völlig homogen ist, wird durch die Anwesenheit kleiner Mengen der Verunreinigungen, die die photo-

chemische Rk. hemmen, nicht merklich beeinflußt. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1726—39. Oktober. Oxford. Jesus College. Sir LEOLINE JENKINS Labb.) FRANZ.

C. Bongiovanni, *Studium über die elektrische Leitfähigkeit des Systems Eisenchlorid und Rhodanammonium*. Nach MAGNANINI (Gazz. chim. ital. 21. II. 61) entstehen bei der Rk. zwischen *Ferrisäuren* und *Rhodaniden* keine Doppelsalze, sondern das einfache Salz $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. TARUGI nahm hierbei die B. des sauren Salzes $\text{FeHC}_2\text{O}_3\text{N}_3\text{S}_3$ an. Vf. hat schon früher (Gazz. chim. ital. 37. I. 472; 38. II. 5; Boll. Chim. Farm. 48. 483; C. 1907. II. 634; 1908. II. 930; 1909. II. 967) die Anschauung von MAGNANINI bestätigt und berichtet jetzt über Leitfähigkeitsbest. von a) FeCl_3 -Lsgg., b) NH_4CNS -Lsgg. und c) von Lsgg., die gleichzeitig FeCl_3 und NH_4CNS in Konzentrationen wie a) und b) enthielten. Die Leitfähigkeit der das Rhodaneisen enthaltenden Lsgg. entsprach annähernd der Summe der Leitfähigkeit der Lsgg., die Rhodanammonium, bezw. FeCl_3 enthielten. Daraus geht hervor, daß sich bei der Rk. zwischen FeCl_3 und NH_4CNS keine Doppelsalze bilden. (Boll. Chim. Farm. 50. 694—97. Sept. [Juli.] Modena. Chem. Univ.-Lab.) ROTR-Cöthen.

S. Lebedew, *Über Polymerisation von Diolefinen*. 2. Mitteilung. *Polymerisation und Isomerisation von Dimethylallen*. Dimethylallen wurde im Einschmelzrohr bei 100—225° erwärmt, je nach der Temp. 2—20 Tage lang. Durch fraktionierte Dest. des Rohprod. wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. Dimere Verb., $\text{Kp}_{9,5}$ 37—38°; 2. dimere Verb., Kp_9 61—62°; 3. trimere Verb., Kp_8 99—100°. Die gegenseitigen Mengenverhältnisse sind von Dauer und Temp. beim Erhitzen abhängig. Bei gewissen Temp. konnten Isopren und Dipenten erhalten werden.



Diisopropyliden-1,2-cyclobutan (I.), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (obige dimere Verb. vom Kp_9 61 bis 62°), $\text{Kp}_{75,3}$ 179—181°, D_4 0,8541, D_{20} 0,8722, $n_D^{19,7} = 1,50086$, $n_D^{19,7} = 1,50622$, $n_D^{19,7} = 1,51251$, $n_D^{19,7} = 1,52345$; wird an der Luft dickflüssig; gibt mit NaNO_2 in essigsaurer Lsg. eine *Verbindung* (?), F. 141°. — *Diisopropyliden-1,2-cyclobutan* (II.), $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, aus *Diisopropyliden-1,2-cyclobutan* mit Wasserstoff in Ggw. von Platinschwarz bei Zimmertemp. ohne Druck und mit Druck. $\text{Kp}_{7,60}$ 157—158,5°, D_4 0,7901, D_{20} 0,7755, $n_D^{20} = 1,42787$, $n_D^{20} = 1,42565$, $n_D^{20} = 1,43316$, $n_D^{20} = 1,43755$. — Bei der Hydrogenisation nach IPATJEW unter 100 Atmosphären bei 215° während 24 Stdn. wird der Ring gesprengt unter B. von *Dekan*. — Bei der Behandlung von *Diisopropyliden-1,2-cyclobutan* mit Ozon in Chlf.-Lsg. bei —20° entsteht ein zersetzliches *Ozonid*, das nach der Zers. mit W. folgende Prodd. gab: 1. *Bernsteinsäureanhydrid*, F. 117—119°; 2. *Acetonperoxyd*, F. 126—127°, u. *Aceton*; 3. *Isopropyliden-2-cyclobutanon* (III.), $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$, Kp_{11} 57°, $\text{Kp}_{7,60}$ 171°, D_{20} 0,9326, $n_D^{20} = 1,48618$, $n_D^{20} = 1,48182$, $n_D^{20} = 1,49745$, $n_D^{20} = 1,50571$, gelbliche Fl. von chinonartigem Geruch; gibt bei der Oxydation mit HNO_3 *Bernsteinsäure*; *Phenylhydraxon*, zerfließliche Nadeln; *Semicarbazon*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}_3$, F. 241° unter Zers.; Krystalle aus Methylalkohol. — *Isopropyliden-2-cyclobutanon* (IV.), $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, aus *Isopropyliden-2-cyclobutan* mit Wasserstoff in Ggw. von Platinschwarz bei Zimmertemp. $\text{Kp}_{7,70}$ 148—150°, D_{20} 0,8704, $n_D^{20} = 1,42827$, $n_D^{20} = 1,42595$, $n_D^{20} = 1,43376$, $n_D^{20} = 1,43843$; *Semicarbazon*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}_3$, F. 183°, Krystalle aus Methylalkohol. —

Die bei der Polymerisation erhaltene dimere Verb. vom Kp._{0.5} 37—38° ist *Dimethyl-1,1-methylen-2-isopropyliden-3-cyclobutan* (V.), C₁₀H₁₆, Kp.₀ 37—39°, Kp.₇₅₂ 149—150°; gibt mit NaNO₂ in essigsaurer Lsg. eine Verbindung(?) vom F. 100°. — *Trimethyl-1,1,2-isopropyl-3-cyclobutan* (VI.), C₁₀H₂₀, aus Dimethyl-1,1-methylen-2-propyliden-3-cyclobutan mit Wasserstoff bei 35 Atmosphärendruck, Zimmertemp., 36 Stunden Kp.₇₆₀ 145—146,5°, D.₄ 0,7744, D.₂₀ 0,7598, n_D²⁰ = 1,41997, n_C²⁰ = 1,41781, n_F²⁰ = 1,42527, n_G²⁰ = 1,42980. — Mit Ozon in Chloroformlsg. bei -40° entsteht aus Dimethyl-1,1-methylen-2-propyliden-3-cyclobutan ein zersetzliches Ozonid, das mit W. folgende Produkte liefert: 1. *Dimethylbernsteinsäure*, F. 138—139°, Anhydrid, F. 290°; 2. *Ameisensäure*, Aceton, *Acetonperoxyd*; 3. *Methylen-1-dimethyl-2,2-cyclobutanon* (VII.), C₇H₁₀O, Kp.₅₀ 59—60°, D.₄ 0,8854, D.₂₀ 0,8684, n_D²⁰ = 1,44654, n_C²⁰ = 1,44378, n_F²⁰ = 1,45481, n_G²⁰ = 1,46123; oxydiert sich leicht an der Luft, wobei Krystalle vom F. 129° entstehen; gibt bei der Oxydation mit HNO₃ *Dimethylbernsteinsäure*. — *Semicarbazon*, C₈H₁₃ON₃, F. 160—190° unter Zers.; 4. *Verbindung*, Kp._{11.5} 58—65°; Keton? (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 820—35. 15/7. [20/5.] Petersburg. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

I. Kondakow und J. Schindelmeiser, *Zur Chemie des Isolauro lens*. Bei ihren Verss. zur Darst. von Isolauro len beobachteten Vff. folgende neue Tatsachen. Camphersäureanhydrid wird mit H₂SO₄ bei 65—70° 3 Stdn. lang auf dem Wasserbad erwärmt, darauf in die vierfache Menge kalten W. gegossen; die Lsg. wird vom unveränderten Prod. abfiltriert, mehrfach mit Ä. extrahiert und darauf die wss. Lsg. eingedampft bis zur beginnenden Krystallisation. Die in der Kälte ausgeschiedene *Sulfocamphylsäure* wird aus Essigester und W. mehrmals umkrystallisiert: F. 162—164°. — Das *Ammoniumsalz* der *Sulfocamphylsäure* erhält man durch Neutralisation mit Ammoniak und nachfolgendem Umkrystallisieren aus 10%ig. Ammoniak. — Bei der trockenen Dest. des Ammoniumsalzes mit der doppelten Menge Chlorammonium bei 110—180° im Kohlensäurestrom wurde ein öliges Destillat erhalten, das nach dem Waschen mit W. fraktioniert wurde: 1. Fraktion 68—75°, 2. Fraktion 105—110°, Hauptmenge, und 3. die über 160° übergende Menge wurde getrennt in: a) Fraktion Kp.₈ 71—74° (D.¹⁸ 0,939, n_D¹⁸ = 1,4698) und b) Fraktion Kp.₈ 74—77° (D.¹⁸ 0,9376, n_D¹⁸ = 1,4690).

Aus dem vermeintlichen *Keton*, Kp. 103—110°, wurde das Oxim hergestellt, das aber fl. blieb und nur geringe Mengen Krystalle vom F. 116—118° gab. — Eine *Bromverbindung* C₉H₁₁Br₂O wurde durch Zusatz von Brom in der Kälte zu einer Lsg. in PAc. erhalten: F. 76—79°. — Bei der Reduktion des Ketons mit Na in alkoh. Lsg. wurde eine *Verb.* vom Kp. 192—197° erhalten; D.₂₀ 0,937, n_D = 1,46729. — Der im Kolben gebliebene Rest von der trockenen Dest. wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei 2 g eines Öles (I.) neben einer sauren, wss. Lsg. (II.) erhalten wurden. — Das ölige Prod. (I.) wurde fest: F. 126—127°, Krystalle aus A., und ist wohl *p-Xylylsäure* (?), ll. in Laugen, A., Ä. — Aus der sauren, wss. Lsg. (II.) wurde eine *Säure*, C₆H₁₀O₃, vom F. 112—113°, aus A., erhalten (*B-Oxyhexahydroxylylsäure*?). — Die oben erhaltene 1. Fraktion Kp. 68—75° lieferte ein Prod., das wohl *Diisopropenyl*, Kp. 69—70°, darstellt, nur mit anderen Prodd. verunreinigt. — Mit Brom entsteht in einer Lsg. von PAc. ein *Bromid*, F. 138—139°. — Mit HBr entsteht *Tetramethyläthylenbromid*, F. 160°; gibt mit feuchtem Silberoxyd *Pinakon* und *Dimethylisopropenylcarbinol*. — Die entsprechende *Verb.*, aus dem KW-stoff mit rauchender Salzsäure erhalten, siedet bei Kp.₁₁ 46—50°.

Das Schema der Zers. des sulfocamphylsäuren Ammoniums in Ggw. von Chlorammonium ist folgendes: Die Sulfocamphylsäure addiert HCl aus dem Ammoniumchlorid und zerfällt dann nach zwei Richtungen, wobei nach Abspaltung von HCl zwei SS. entstehen: α -Campholinsäure oder β -Campholinsäure, Isolauro lensäure;

die α -Säure isomerisiert sich leicht in die β -Säure; letztere spaltet CO_2 ab und gibt Isolaurolen; beide SS. gehen durch die Chlorhydrate in Campholactone über, sowie ψ -Campholacton; aus dem Lacton entsteht wahrscheinlich das Lacton der cis-Hydroxyhexahydroxylylsäure, die in die entsprechende S. vom F. 113° übergeht oder auch Xylylsäuren gibt; die den Campholactonen entsprechenden Oxyssäuren geben nach mehrfachen Umwandlungen Diisopropenyl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 992—1000. 5/9. [Mai.] Jurjew. Lab. des Pharm. Inst.) FRÖHLICH.

Eng. Bamberger, *Über die Beziehungen zwischen Bisnitrosoverbindungen und Arylnitrosohydroxylaminen*. Die einfachen und die sogenannten „Bis“-C-nitrosoverb. gehören nach PILOTY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3090; C. 1902. II. 1182) derselben Körperklasse an und die einzelnen Glieder, deren Extreme etwa das blaue, monomolekulare 2-Brom-2-nitrosopropan und das farblose, dimolare Bisnitrosocaron bilden, unterscheiden sich nur graduell. Vf. konnte diese Ansicht durch den Nachweis stützen, daß gewisse, als typisch betrachtete, nur in dimolarem, farblosem Zustande bekannte Bisnitrosokörper befähigt sind, in der Hitze farbige, also jedenfalls Einzelmoleküle enthaltende Lsgg. zu bilden, die beim Abkühlen verblassen und bei nochmaligem Erhitzen ihre frühere Farbe wieder annehmen. — *Bisnitrosylbenzol*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO})_2$, löst sich in A., Bzl., Chlf. bei vorsichtigem Erwärmen, in Eg. schon in der Kälte mit schwach blaugrüner Farbe, die offenbar wegen Umlagerung in Benzaldoxim, sehr rasch verblaßt. Unter gewissen Umständen erhält man beim Erhitzen der Krystalle eine grünblaue, rasch in Gelb übergehende Schmelze. Bei Verss. zur Oxydation von salzsaurem β -Benzylhydroxylamin zu Bisnitrosobenzyl mit Chlorkalklsg. erhielt Vf. blaugrüne, chlorhaltige Nadeln, nach dem Waschen mit W. schwach blau, mit Ä. farblos. — *d-Bisnitrosocaron*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON})_2$, l. sich in w. Eg. erst farblos, nach kurzer Zeit hell grünblau, dann beim Stehen gelb, beim Wiedererhitzen hell grasgrün. Die farblose Lsg. in Bzl. wird beim Erwärmen azurblau, dann beim Stehen grün, schließlich gelb. Ähnlich verhält sich die Lsg. in Chlf. und A.

Isosafropseudonitrosit, $\text{CH}_2 < \overset{\text{O}}{\text{O}} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}) \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$, löst sich in Eg. bei schwachem Erwärmen hell bläulichgrün, beim Abkühlen schwach gelb, beim Wiederwärmen wieder grün, ähnlich in Bzl. und Chlf. — *Anetholpseudonitrosit*, $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NO}) \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3]_2$, verhält sich in Eg. wie das Isosafrolderivat; die in der Hitze schwach grünblauen Lsgg. in Bzl. und Chlf. werden beim Abkühlen fast farblos, beim Erhitzen wieder grünblau. — Die Umwandlung des *Bisnitrosylcarons*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO})_2$, in *Caronbisnitrosylsäure*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}) \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{OH}$, deutet Vf. entgegen BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 642; C. 95. I. 922) so, daß zuerst monomolares Nitrosylcaron entsteht; dieses zerfällt mit HCl in Chlorcaron u. Nitroxyl NOH, letzteres vereinigt sich mit einem 2. Mol. Nitrosocaron zu Caronbisnitrosylsäure. Die monomolekularen C-Nitrosoverb. sind auch als Träger der Rkk. der Bisnitrosoverb. zu betrachten; die Annahme einer besonderen „Bisnitrosylgruppe“ ist unnötig. Die Reduzierbarkeit der Bisnitrosokörper zu Hydrazinderivaten läßt sich nicht zugunsten der Annahme einer solchen Gruppe verwerten. GUNDLACHS Argumente (Diss. Erlangen, 1905) lassen sich dahin ergänzen, daß eine wss. Lsg. von β -Benzylhydroxylamin schon bei gewöhnlicher Temp. durch den O der Luft zu Benzalbenzhydrazid und symm. Dibenzoylhydrazin oxydiert wird.

Anhang. Beim Ansäuern einer alkal. *Nitroäthanlsg.* entsteht eine himmelblaue, sehr vergängliche, vielleicht auf vorübergehende B. von Nitrosoäthylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO})(\text{OH})$, zurückzuführende Farbe; ähnlich verhält sich *Acetoxim* bei der Oxydation mit Sulfopersäure. In beiden Fällen entsteht zunächst eine Nitronsäure; die Färbung kann also auch auf Bildung von Pseudonitrolen unter Ab-

spaltung von HNO_2 beruhen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3066—72. 11/11. [17/10.]
Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

Edward Percy Frankland, *Die Einwirkung von Benzylamin auf s-Dibrombernsteinsäure*. Aus einer Lsg. von 6,2 g Dibrombernsteinsäure in 70 ccm A. scheidet sich nach Zusatz von 10 g Benzylamin dibrombernsteinsäures Benzylamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$, aus, Prismen, F. 149°. Dieses Salz verwandelt sich in alkoh. Lsg. in saures brommaleinsäures Benzylamin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NBr}$, prismatische Krystalle aus A., F. 145°, ll. in W., A. und Benzylaminhydrobromid. Erhitzt man aber 5 g Dibrombernsteinsäure in 70 ccm A. mit 8 g Benzylamin, so entsteht saures benzylaminobrombernsteinsäures Benzylamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$, rechtwinklige Tafeln aus A., F. 156—157°, ll. in W., wl. in k. A. Die beiden sauren Salze werden durch Erhitzen ihrer alkoh. Lsgg. mit Benzylamin in das saure dibenzylaminobernsteinsäure Benzylamin, $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_3$, weißer Nd., zers. sich bei 232°, swl. in W., A., verwandelt, das schon als Nebenprod. der beiden Salze erhalten wird. Die Dibenzylaminobernsteinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, erhält man beim Verdünnen der Lsg. des Benzylaminsalzes in konz. HCl oder beim Konzentrieren der Lsg. des Salzes in wss. NH_3 , Aggregate von Prismen, zers. sich bei 251°. Dibenzylaminobernsteinsäuredihydrochlorid, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, Krystalle aus konz. HCl, F. 165° (Zers.), wird durch W. zers. Neutrales dibenzylaminobernsteinsäures Benzylamin, $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4$, Prismen aus wss. Benzylaminlsg., F. 226—227° (Zers.). — In sd. wss. Lsg. entsteht aus symm. Dibrombernsteinsäure und Benzylamin neben Salzen der Dibenzylaminobernsteinsäure das Mesoweinsäuredibenzylamid, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, rhombische Tafeln aus viel A., F. 203—207°, unl. in W., wss. NH_3 , wl. in A.; ist mit dem beim Erhitzen von Mesoweinsäure und Benzylamin entstehenden Prod. identisch, während es mit dem analog synthetisierten *d,l*-Weinsäuredibenzylamid, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, rhombische Tafeln aus A., F. 206—207°, eine erhebliche Schmelzpunktsdepression gibt. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1775—83. Oktober. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

Hans von Halban, *Zur Kinetik der Ammoniumsalze*. Entgegen der Behauptung von WEDEKIND und PASCHKE (S. 274) haben Verss. mit reinen Lösungsmitteln ergeben, daß sich die Lösungsmittel auch für die Zerfallsgeschwindigkeit des Propylmethylbenzylphenylammoniumbromids ebenso wie in früheren Fällen nicht nach ihrer „dissoziierenden Kraft“, sondern danach gruppieren, ob sie hydroxylhaltig sind oder nicht. Die von WEDEKIND und PASCHKE beobachtete Tatsache, daß ein Zusatz inaktiven Nitrats die Geschwindigkeit der Drehungsabnahme eines aktiven Jodids auf einen kleinen Bruchteil herabsetzt, läßt sich mit der Annahme erklären, daß zwei in Lsg. polymerisierte Stoffe miteinander gemischte Doppelmoleküle bilden können. Jedenfalls ließ sich an Verss. mit *d*-Propylbenzylmethylphenylammoniumjodid zeigen, daß sie nicht auf einer entsprechenden Herabsetzung der Zerfallsgeschwindigkeit des Jodids beruht. Auch wurde experimentell gezeigt, daß das Nitrat auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Jodids nur einen verhältnismäßig kleinen Einfluß hat. Einen etwa ebenso großen verzögernden Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit des α -Propylbenzylmethylphenylammoniumjodids übt auch das nicht zerfallende Methyläthylphenylammoniumjodid aus. Man kann wohl annehmen, daß die aus zwei verschiedenen Molen entstehenden Komplexe etwas beständiger sind als die Doppelmole des zerfallenden Salzes.

Der doppelte Umsatz zwischen verschiedenen Salzen, z. B. Jodid und Nitrat, findet auch in Chloroform und Tetrachloräthan sehr rasch statt. Als Temperaturkoeffizient der Ammoniumsalzbildung, Benzyl dimethylphenylammoniumbromid aus Benzylbromid und Dimethylanilin ist anders als WEDEKIND und PASCHKE au-

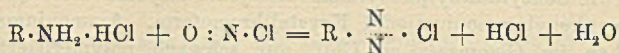
geben, wie in analogen Fällen schon früher beobachtet 1,7. Höhere Ammoniumsalze binden wie Benzyl-diäthylphenylammoniumjodid Krystallchloroform, wie Benzyl-diäthyl-p-bromphenylammoniumjodid Krystallbromoform. Ammoniumsalze sind in Tetrachloräthan im Gegensatz zu Chlf. nur schwach polymerisiert. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 719—34. 6/10. [Juli.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

G. Bianchi und R. Schiff, *Allgemeine Additionsreaktion von Aralkylidenurethanen an β -Dicarbonylverbindungen*. Die von R. SCHIFF und BERTINI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 601; C. 97. I. 910) studierte Rk., die auf Urethane ausgedehnt wurde, scheint allgemeinerer Anwendbarkeit fähig zu sein, wie Verss. mit Aralkylidenurethanen und β -Dicarbonylverb. ergaben.

Experimenteller Teil. *Benzalurethanacetessigester*, $C_{16}H_{21}O_5N = C_6H_5CH(NHCOOC_2H_5)CH(COCH_3)(CO_2C_2H_5)$. B. aus äquimolekularen Mengen von Acetessigester und Äthylurethan mit wenig 95%ig. A. auf Zusatz von Benzaldehyd und etwas konz. HCl zur alkoh. Lsg., wobei als Zwischenprod. *Benzalbisurethan*, $C_6H_5CH(NHCOOC_2H_5)_2$, F. 175—176°, anzunehmen ist. Weißes, mikrokristallinisches Pulver (aus Bzl.), F. 96—97°, ll. in w. A. und Chlf., wl. in Ä., swl. in Lg., CS_2 und W., sehr beständig gegen Mineralsäuren. Färbt bei schwachem Erhitzen konz. H_2SO_4 rot. Mol.-Gew., bestimmt ebulliomtrisch nach W. LANDSBERGER in Bzl., gef. 298, ber. 307. — *Benzalurethanbenzoylessigester*, $C_{21}H_{23}O_5N = C_6H_5CH(NHCO_2C_2H_5)CH(CO_2C_2H_5)(COC_6H_5)$. B. wie der vorher beschriebene Ester bei Anwendung von Benzoylessigester. Weißes, mikrokristallinisches Pulver (aus verd. A.), F. 97°, ll. in Bzl., Chlf., weniger l. in Ä. und CS_2 , swl. in Lg., zum Teil l. in w. W. Mol.-Gew. gef. in Bzl. 369, ber. 369. — *Benzalurethanacetylacetonester*, $C_{15}H_{19}O_4N = C_6H_5CH(NHCO_2C_2H_5)CH(COCH_3)_2$. B. aus Acetylaceton, Urethan und Benzaldehyd bei Ggw. von wenig konz. HCl. Weißes, mikrokristallinisches Pulver (aus Bzl.), F. 101°, ll. in w. A., Bzl., Chlf., weniger l. in Ä., noch weniger l. in CS_2 , swl. in Lg. und in W., beständig gegen SS.; färbt sich in w. alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ rot. Mol.-Gew. gef. in Bzl. 270, ber. 277. — *Cinnamalurethanacetessigester*, $C_{18}H_{23}O_5N = C_6H_5CH : CHCH(NHCO_2C_2H_5)CH(COCH_3)(CO_2C_2H_5)$. B. aus Acetessigester, Urethan, Zimtaldehyd und etwas HCl. Weißes, mikrokristallinisches Pulver (aus verd. A.), F. 92—93°, ll. in w. Bzl. und Chlf., weniger l. in Ä. und CS_2 , swl. in Lg. und W.; färbt sich mit $FeCl_3$ rot. Mol.-Gew. gef. in Bzl. 341, ber. 333. — *Cinnamalurethanacetylacetonester*, $C_{17}H_{21}O_4N = C_6H_5CH : CHCH(NHCO_2C_2H_5)CH(COCH_3)_2$. B. aus äquimolekularen Mengen Acetylaceton, Urethan, Zimtaldehyd bei Ggw. von HCl. Weißes, mikrokristallinisches Pulver (aus verd. A.), F. 107°, ll. in w. Chlf. und Bzl., weit weniger in CS_2 und Ä., swl. in Lg. und W.; färbt sich mit $FeCl_3$ rot. Mol.-Gew. gef. in Bzl. 309, ber. 303. — *Anisalurethanacetylacetonester*, $C_{16}H_{21}O_5N = (CH_3O)C_6H_4CH(NHCO_2C_2H_5)CH(COCH_3)_2$. B. aus äquimolekularen Mengen von Acetylaceton, Urethan und Anisaldehyd in Ggw. von HCl. Weißes, mikrokristallinisches Pulver (aus verd. A.), F. 98°, ll. in w. Bzl., Chlf., weniger l. in Ä. und CS_2 , swl. in Lg. und W.; färbt sich mit $FeCl_3$ rot. Mol.-Gew. gef. in Bzl. 307, ber. 307. — *Salicylidenurethanacetylacetonester*, $C_{15}H_{19}O_5N = (OH)C_6H_4 \cdot CH(NHCO_2C_2H_5)CH(COCH_3)_2$. B. aus äquimolekularen Mengen von Acetylaceton, Urethan und Salicylaldehyd bei Ggw. von etwas HCl. Weißes Krystallpulver (aus A.), frisch bereitet bei 128—130° schm., ll. in w. A., weniger l. in Chlf. und Ä., wl. in Bzl. und CS_2 , swl. in Lg. und W.; färbt sich mit $FeCl_3$ rot. Mol.-Gew. gef. 291, ber. 293. (Gazz. chim. ital. 41. II. 81—93. 19/9. [März.] Pisa. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

M. Struszyński und W. Swientoslawski, *Über die Darstellung fester Diazoniumsalze mittels Nitrosylchlorid*. (Vgl. KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28.

2053; C. 95. II. 818.) Daß die Diazotierung mittels Nitrosylchlorid in wss. Lsgg. im Sinne des Schemas:

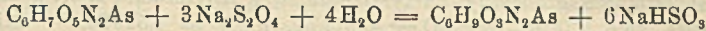


verläuft, geht daraus hervor, daß schon minimale Wassermengen auf das Nitrosylchlorid zerstörend wirken unter B. von HCl und HONO, und somit die Wrkg. des Nitrosylchlorids auf wss. Lsgg. der Amine als ein gewöhnlicher Diazotierungsprozeß erscheint. In nichtwss. Lösungsmitteln, z. B. in absol. A., verläuft dagegen die Rk. zwischen dem dreiwertigen Stickstoffatom desamins u. dem Molekül des Nitrosylchlorids nur dann glatt, wenn statt des reinen A. eine Lsg. von HCl, bezw. H₂SO₄ in absol. A. angewendet wird. In diesem Falle geht das dreiwertige N-Atom desamins glatt in ein fünfwertiges über und ruft dann eine energische Rk. im Sinne obigen Reaktionsschemas hervor. Die Quantität der überschüssigen S. spielt eine große Rolle; Vf. führten deshalb die Sättigung der Amin-Alkohollsg. mit bekannten Mengen von HCl aus, indem sie aus abgewogenen Mengen von NH₄Cl u. H₂SO₄ in einem Würtzschenschen Kolben das HCl-Gas entwickelten und auf 1 Mol. Amin 2,5—3,0 Mol. HCl (bezw. H₂SO₄) anwendeten; auch wurden titrierte Lsgg. von HCl in absol. A. verwendet. Das Nitrosylchlorid wurde nach FRANCESCONI und BRESCIANI (Gazz. chim. ital. 34. II. 13; C. 1904. II. 637) dargestellt und in Toluol bis zur Sättigung (1 Mol. NOCl in 1080 cem) gelöst. — Auf diese Weise wurden folgende Salze dargestellt: *Diazoniumchlorid*, *p-Nitrophenyldiazoniumchlorid* (die erhaltenen Präparate entsprachen der Formel 4NO₂C₆H₄N₂Cl + HCl u. bilden wahrscheinlich eine Mischung von NO₂C₆H₄N₂Cl und 3NO₂C₆H₄N₂Cl + HCl von unbeständiger Zus.), *Phenyldiazoniumsulfat*, *o- u. p-Tolyldiazoniumsulfat*. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe A. 459—63. [3/7.*] Chem.-bakteriol. Inst. von BLUMENTHAL u. Thermisches Lab. von LUGININ in Moskau.) BUSCH.

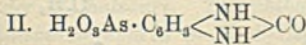
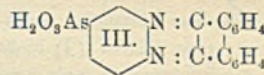
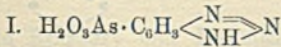
A. Berthelm, Nitro- und Aminoarsanilsäure. Da es vom biologischen Standpunkte aus interessant war, festzustellen, welche Wrkg. eine Anhäufung von Aminogruppen im Molekül der Phenylarsinsäure ausüben würde, wurden die in vorliegender Arbeit beschriebenen Verb. dargestellt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 536; C. 1910. I. 1243). — Während aus Arsanilsäure oder Acetarsanilsäure die reine Mononitroverb. nicht glatt erhalten werden konnte, lieferten andere Acylderivate, z. B. die Oxanilsäure, in sehr glatter Rk. die reine Nitrosäure (vgl. DRP. der FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING Nr. 231969 und 235144; C. 1911. I. 937; II. 115). — *Oxanilsäure*, C₈H₈O₆NaAs = H₂O₃As·C₆H₄·NH·CO·COOH, B. aus 0,1 Mol. Arsanilsäure oder ihrem Na-Salz u. 0,3 Mol. krystallisierte Oxalsäure bei 160°; weißes Krystallpulver, aus 50%ig. Essigsäure, Prismen, u. Mk., schm. oder zers. sich nicht bis 300°; ll. in h. W., Methylalkohol, etwas weniger in A., Eg., unl. in Aceton, Ä., Bzl., wss. Mineralsäuren; enthält 1 Mol. Krystallwasser, das sie bei 95° verliert. — *Mononitroarsanilsäure (4-Amino-3-nitrophenyl-1-arsinsäure)*, C₆H₇O₃N₂As = H₂O₃As·C₆H₃(NO₂)NH₂, B. aus 116 g Oxanilsäure in 300 cem konz. H₂SO₄ mit 26 cem HNO₃ (D. 1,4) + 26 cem konz. H₂SO₄ bei 15—20° und Erhitzen (ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedene Prismen von Nitrooxanilsäure) zum Sieden; gelbe Nadelchen, aus 50%ig. Essigsäure, Prismen, u. Mk., zers. sich oberhalb 300° unter Geprassel und Feuererscheinung; mäßig l. in A., unl. in Ä., KW-stoffen; ll. in Alkalien und konz., nicht in verd. Mineralsäuren. Läßt sich im Gegensatz zu der Angabe von MAMELI (Boll. Chim. Farm. 48. 682; C. 1909. II. 1856) ohne Schwierigkeit diazotieren. — Bei durchgreifender Reduktion (vgl. EHRLICH, BERTHELM, S. 80) liefert die Mononitroarsanil-

säure *Tetraaminoarsenobenzol*, $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{As}:\text{As}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$, das sich zur Diaminophenylarsinsäure oxydieren ließ.

Aminoarsanilsäure, *3,4-Diaminophenyl-I-arsinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2\text{As} = (\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{AsO}_3\text{H}_2$, B. aus Nitroarsanilsäure in wss. NaOH bei -1° mit der nach der Gleichung:



berechneten Menge festen Natriumhydrosulfits, wobei die Temp. auf ca. 28° steigt und dann wieder sinkt; farblose Prismen, aus h. W. (Tierkohle), enthält $\frac{1}{2}$ Mol. W., bräunt sich oberhalb 140° , schm. unter starker Zers. bei $158-159^\circ$; zll. in h., wl. in k. W., ll. in Methylalkohol, Eg., 50%ig. Essigsäure, wl. in A., unl. in Aceton, Ä.; wird aus ihrer Lsg. in Alkalien durch die äquivalente Menge Mineralsäure gefällt, ist aber im Überschuß letzterer ll.; die alkal. Lsgg. färben sich an der Luft gelb bis braun; reduziert TOLLENSsche Silberlsg. in der Kälte; ihre Lsg. in verd. HCl gibt mit einem Tropfen Kaliumbichromat eine tief dunkelviolette, sehr unbeständige Färbung. Die biologische Prüfung ergab, daß auch der Eintritt der zweiten Aminogruppe in das Mol. der Phenylarsinsäure, wie der des ersten NH_2 , eine sehr bedeutende Herabsetzung der Toxizität bewirkt. Nach Verss. von LEUPOLD ist sie bei Mäusen ca. 25-mal ungiftiger als das Atoxyl; sie besitzt auch Heilwert gegenüber Trypanosomiasis, kommt aber als Heilstoff nicht in Frage, da sie in den wirksamen Dosen Nervenaffektionen als Nebenwrkg. auslöst.

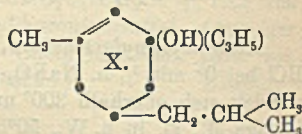
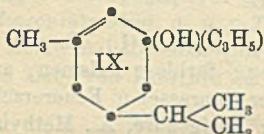
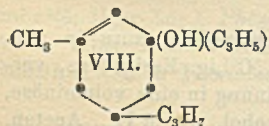
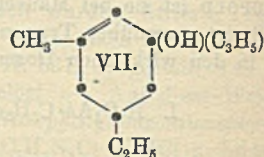
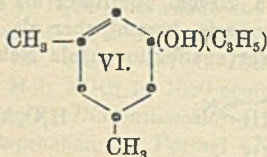
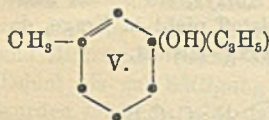
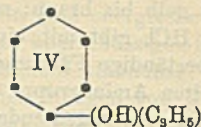
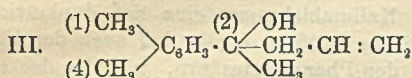
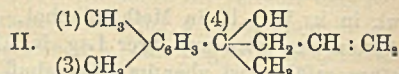
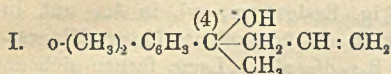


Aziminophenylarsinsäure, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_3\text{As}$ (I.), B. aus Aminoarsanilsäure in wss. HCl bei 0° mit $\frac{3}{1}$ -n. NaNO_2 -Lsg.; farblose Prismen, aus 50%ig. Essigsäure, verwandelt sich oberhalb 300° unter Geprassel u. Feuererscheinung in eine voluminöse, kohlige M.; zl. in h. W., 50%ig. Essigsäure, A., Methylalkohol, wl. in Eg., Aceton, Ä.; l. in Alkalien und konz. Mineralsäuren, nicht in verd. — *o-Phenylharnstoffarsinsäure*, *Benzimidazolonsarsinsäure*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{As}$ (II.), B. aus Aminoarsanilsäure in wss. Sodalsg. bei Eiskühlung mit einer 20%ig. Lsg. von Phosgen in Toluol; Prismen oder Täfelchen, aus Sodalsg. + überschüssiger HCl, verändert sich nicht bis 300° ; wl. in W. und Lösungsmitteln. — *Diphenylenchinoxalinarsinsäure*, *Phenanthrophenazinarsinsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{As}$ (III.), B. aus Aminoarsanilsäure in h. Methylalkohol mit Phenanthrenchinon in h. Eg.; schm. oder zers. sich nicht bis 300° ; l. klar mit hellgelber Farbe in wss. Soda, wird daraus durch SS. in Flocken gefällt; kaum l. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; l. in konz. H_2SO_4 und in HNO_3 (D. 1,4) mit rotoranger Farbe; verwandelt sich beim Verreiben mit rauchender HCl ohne wesentliche Lsg. in eine rote M.; in allen Fällen verschwindet auf Wasserzusatz die intensive Farbe, u. es fällt die ursprüngliche hellgelbe Substanz aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3092—98. 11/11. [23/10.] Frankfurt a/M. Chem. Abt. des GEORG SPEYER-Hauses.) BUSCH.

G. Bargellini, *Über einige Derivate des Oxyhydrochinons*. III. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 41. II. 43—48. — C. 1911. I. 981.) ROTH-Cöthen.

I. Mazurewitsch, *Synthese von tertiären Methylxylylalkoholen und hydroaromatischen Alkoholen*. Alle folgenden Alkohole wurden nach der von JAWORSKI abgeänderten SAITZEW-WAGNERSchen Methode dargestellt: zu angeätztem Magnesiumband unter Äther wird die Mischung von Halogenverb. und Keton zugegeben. — *4-Methylallyl-1,2-xylylcarbinol* (I.), $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$, aus 20 g 4-Methyl-1,2-xylylketon, 19 g

Allylbromid und 3,4 g Mg. Ausbeute 96,4%. Kp._{19,5} 144—144,5°, dickflüssig, D._{21,5}⁴ 0,97258, n_D^{21,5} = 1,52752. — 4-Methylallyl-1,3-xylylcarbinol (II.), C₁₃H₁₈O, aus 20 g 4-Methyl-1,3-xylylketon, 18 g Allylbromid und 3,4 g Mg. Ausbeute 100%, Kp._{14,5} 139—139,5°, D._{21,5}⁴ 0,97675, n_D^{21,5} = 1,52882. — 2-Methylallyl-1,4-xylylcarbinol (III.), C₁₃H₁₈O, aus 20 g 2-Methyl-1,4-xylylketon, 18 g Allylbromid u. 3,4 g Mg. Ausbeute 100%. Kp._{22,5} 138—139°, D._{21,5}⁴ 0,97774, n_D^{21,5} = 1,52925. — Allylcyclohexanol (IV.), C₆H₁₀O, aus 10 g Cyclohexanon, 14 g Allylbromid und 2,5 g Mg. Ausbeute 81%. Kp._{27,5} 95—97°, D.₂₁⁴ 0,93410, n_D²² = 1,47564, campherartig riechend.



1-Allyl-3-methylcyclohexanol (V.), C₁₀H₁₆O, aus 10 g 3-Methyl-Δ²-keto-R-hexen, 13,5 g Allylbromid u. 2,2 g Mg. Ausbeute 92,7%. Kp._{16,5} 99,5—100°, D.₂₁⁴ 0,95510, n_D²² = 1,49923, campherartig riechend. — 1-Allyl-3,5-dimethylcyclohexanol (VI.), C₁₁H₁₈O, aus 15 g 3,5-Dimethyl-Δ²-keto-R-hexen, 16,5 g Allylbromid und 3 g Mg. Ausbeute 95%. Kp._{17,5} 108—108,5°, dickflüssig, campherartig riechend; wird in der Kälte fest, F. 28—31°. — 1-Allyl-3-methyl-5-äthylcyclohexanol (VII.), C₁₂H₂₀O, aus 10 g 3-Methyl-5-äthyl-Δ²-keto-R-hexen, 10,5 g Allylbromid und 1,7 g Mg. Ausbeute 99,2%. Kp._{13,5} 120—122°, D.₂₁⁴ 0,91795, n_D²² = 1,48731; dickflüssig, pfefferminzartig riechend. — Propyliden-bis-acetessigester, aus 100 g Acetessigester, 28 g Aldehyd und 4 g Diäthylamin in der Kälte tropfenweise zugegeben. — 3-Methyl-5-propyl-Δ²-keto-R-hexen (VIII.), C₁₃H₂₂O, aus 14 g 3-Methyl-5-propyl-Δ²-keto-R-hexen, 12,5 g Allylbromid und 2,3 g Mg. Ausbeute 97,1%. Kp.₂₉ 135—136°, D._{12,5}⁴ 0,9225. — 3-Methyl-5-propyl-Δ²-keto-R-hexen, C₁₀H₁₆O, aus Propyliden-bis-acetessigester beim Kochen mit der doppelten Menge 10⁰/₁₀lg. Kalilauge 4 Stdn. lang, Kp.₃₇ 128—129°, Kp. 242—244°, D._{22,5}⁴ 0,9267. — 1-Allyl-3-methyl-5-isopropylcyclohexanol (IX.), C₁₃H₂₂O, aus 10 g 3-Methyl-5-isopropyl-Δ²-keto-R-hexen, 9,5 g Allylbromid und 1,7 g Mg. Ausbeute 91,2%. Kp._{25,5} 127—128°, D._{22,5}⁴ 0,9175, n_D^{22,5} = 1,48905, pfefferminzartig riechend; wird in der Kälte fest, F. 26—29°. — 1-Allyl-3-methyl-5-isobutylcyclohexanol (X.), C₁₄H₂₄O, aus 10,1 g 3-Methyl-5-isobutyl-Δ²-keto-R-hexen, 8 g Allylbromid und 1,5 g Mg. Ausbeute 98%. Kp.₃₈ 140—142°, F. 50—52,5°; II. in den meisten Solvenzen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 973—90. 5/9. [25/4.] Kiew. Univ.-Lab. des Prof. REFORMATZKI.)

FRÖHLICH.

A. Ssemenzow und P. Konjuchow-Dobryna, *Einwirkung eines Gemisches von Allylbromid und Furfurol auf Magnesium*. (Synthese von Allylfurfurylalkohol.)



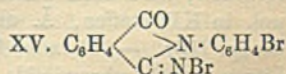
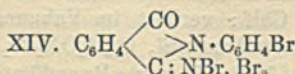
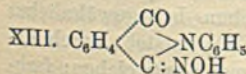
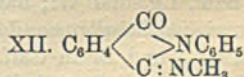
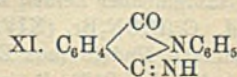
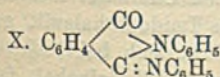
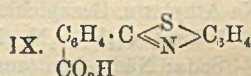
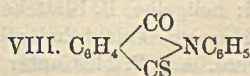
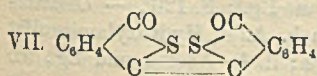
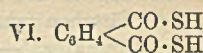
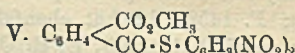
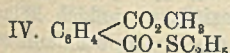
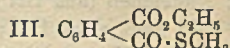
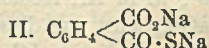
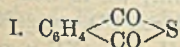
Die Rk. wurde nach JAWORSKI ausgeführt (vgl. vorst. Referat). *Allylfurfurylcarbinol*, $C_8H_{10}O_3$, aus 5,5 g Mg, 20 g Furfurol und 28 g Allylbromid; Ausbeute 78%; das Rohprod. wird mittels Bisulfit von anhaftendem Furfurol gereinigt; Kp_{21} 96—97°, D_{20}^{25} 1,0424, $n_D^{20,5}$ = 1,49192. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 990—92. 5/9. [Mai.] Kiew. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

Ramni Paniker und Edmund Stiasny, *Der Säurecharakter der Gallotanninsäure*. Die Wrkg. verschiedener Reinigungsmethoden, die besonders eine Abtrennung der Gallussäure bezweckten, auf die optische Aktivität und die nach FRÄNKEL (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 202; C. 1907. II. 1688) bestimmte Affinitätskonstante der *Gallotanninsäure* macht es sehr wahrscheinlich, daß letztere ein Gemisch von vielleicht nahe verwandten Stoffen ist. Da man aber bei dem auf der Unlöslichkeit des gallussäuren Na in Essigester beruhenden Reinigungsverf., das bisher allein eine vollständige und auch schnelle Entfernung der Gallussäure ermöglicht, Gallotanninsäure mit ziemlich großer H-Konzentration ($5,8 \times 10^{-5}$) erhält, so dürfte Gallotannin ein Carboxyl besitzen. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1819—27. Oktober. Leeds. Univ.)

FRANZ.

Arnold Reissert und Hermann Holle, *Über schwefel- und stickstoffhaltige Derivate der Phthalsäure*. *Thiophthalsäureanhydrid* (I.) erhält man leicht, wenn man *Phthalsäureanhydrid* in Na_2S -Lsg. auflöst und das so entstandene Dinatriumsalz der Thiophthalsäure (II.) durch SS . zerlegt, wobei die entstandene freie Thio-säure sogleich in W . und ihr Anhydrid zerfällt. Durch Aufspaltung des Thioanhydrids mit Natriumalkoholaten und darauffolgende Behandlung der Na-Salze der sauren Thiophthalsäureester mit Alkylhalogeniden gelangt man zu *isomeren Estern der Thiophthalsäure* von den Formeln III. und IV. Aus Thiophthalsäureanhydrid und Schwefelnatrium erhält man das Dinatriumsalz der *Dithiophthalsäure* (VI.); die freie S. konnte aus dem Salz aber ebensowenig erhalten werden, wie das zweifach geschwefelte Phthalsäureanhydrid, da beim Ansäuern der Lsg. des Na-Salzes sofort H_2S -Abspaltung u. Rückbildung von Thiophthalsäureanhydrid erfolgt. — Im *geschwefelten Phthalanil* (VIII.) läßt sich das Schwefelatom leicht durch die zweiwertigen Reste des Ammoniaks und primärer Aminbasen, sowie durch die Oximinogruppe ersetzen. Durch Oxydation des Thioanils, bezw. der Thioanilsäure läßt sich die *Phenylbenzthiazolcarbonsäure* (IX.) erhalten.



Experimenteller Teil. *Thiophthalsäureanhydrid* (I.); entsteht beim Verreiben von Phthalsäureanhydrid mit kristallisiertem Na_2S ; farblose Nadeln (aus Bzl. oder A.); F. 114°; geht mit Natriumamalgam in Phthalid, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$, über; gibt mit Na-Äthylat u. Äthyljodid *Thiophthalsäurediäthylester* (farblose Fl.; Kp.₁₀ 194°), mit Na-Äthylat und Methyljodid den *Methyläthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (III.); farblose, nach Knoblauch riechende Fl.; Kp.₁₈ 209°; D. 1,1923; gibt bei der Verseifung Phthalsäure, Äthylalkohol und Methylmercaptan. — Aus Na-Methylat, Thiophthalsäureanhydrid und Äthyljodid entsteht der *Äthylmethylester* (IV.); Kp., Geruch und Farbe sind wie die des isomeren Esters; D. 1,1906; spaltet sich bei der Verseifung in Phthalsäure, Methylalkohol und Äthylmercaptan. — *2,4-Dinitrophenylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$ (V.); aus Thiophthalsäureanhydrid, Na-Methylat u. 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol; kleine, gelbe, kompakte Prismen (aus wenig Bzl.); F. 121°; ll. in Chlf., Aceton und Eg., l. in A., Ä. und Methylalkohol, unl. in Lg. Als Nebenprod. entsteht Tetranitrodiphenylsulfid. — *Dithiophthalsäuredimethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ (vgl. VI.); aus Thiophthalsäureanhydrid, Na_2S u. Dimethylsulfat; gelbbraune Blättchen oder Nadelchen (aus Bzn.); F. 124°; ll. in Chlf., Ä., A., unl. in Lg. — *Dithiodiphtalyl*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$ (VII.); entsteht beim Kochen der verd. wss. Lsg. des Na-Salzes der Dithiophthalsäure; Nadelchen (aus Nitrobenzol); F. 335°. — *Phthalanil*; zur Darst. erhitzt man molekulare Mengen von käuflichem Phthalsäureanhydrid und Anilin nicht bis zur Dest., sondern nur bis ein gleichmäßiges Sieden der ganzen Reaktionsmasse eintritt, gießt aus und zerkleinert noch warm; gibt beim Erhitzen mit Xylol, dem etwas Anilin zugesetzt ist, und Phosphorpentasulfid *Thiophthalanil*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ONS}$ (VIII.); rote Nadeln (aus A.); schm. unscharf bei 144°; ll. in Ä., Eg. u. Bzl., l. in Methylalkohol, Bzn. und Lg., unl. in W.; gibt mit Na_2S das Na-Salz der Dithiophthalanilsäure, die sich beim Ansäuern und Kochen unter H_2S -Abspaltung wieder in Thiophthalanil verwandelt. — *Phenylbenzthiazolcarbonsäure (o-Carboxyphenylbenzthiazol)*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$ (IX.); aus Thiophthalanil, NaOH , A. und Ferricyanalkali; prismatische Kryställchen; F. 189°; sl. in Ä., A., Eg., l. in Methylalkohol, Bzl., fast unl. in Bzn., Lg. und W. — NH_4 -Salz (in der Hitze vollständig dissoziierend) und die in W. ll. Alkalisalze sind normal. — $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS})_2$; hellblaue, feinkrystallinische M. — Basisches Ca-Salz, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS} \cdot \text{CaOH}$; büschelförmig vereinigte, asbestähnliche Nadeln. — $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS} \cdot \text{HCl}$; krystallinischer Nd. — Methylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$; ll. Nadeln (aus Lg.) oder Blättchen; F. 73°. Das Ca-Salz geht bei der trocknen Dest. in das schon bekannte Phenylbenzthiazol über.

Phthaldianil, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ (X.); entsteht beim Kochen von Thiophthalanil mit überschüssigem Anilin bis zum Aufhören der H_2S -Entw.; Krystalle (aus A.); F. 150,5°. — *Imidophthalanil*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (XI.); aus Thiophthalanil und Harnstoff bei 140 bis 150°; Nadelchen (aus Bzl.); F. 170°; ll. in A., Aceton und Chlf., wl. in Bzn. und Lg.; l. in ganz verd. HCl ; l. in NaOH , wird aus dieser Lsg. durch CO_2 ausgefällt; gibt mit NaOH und Dimethylsulfat *Methylimidophthalanil*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (XII.); gelbbraune Blättchen (aus Lg.); F. 145°; ll.; hat ebenfalls basischen, jedoch keinen sauren Charakter. — *Benzylimidophthalanil*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ON}_2$; aus Imidophthalanil mit Na-Äthylat u. Benzylechlorid; hellgelbe, ll. Blättchen (aus Lg.); F. 120°. — *Oximino-phthalanil*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (XIII.); aus Thiophthalanil, in b. A. u. Hydroxylaminsulfat + Soda; Nadelchen (aus verd. A.); F. 246° unter Zers.; ll. in Aceton und Eg., wl. in Bzn., Lg. und W.; hat stark sauren, aber keinen basischen Charakter mehr. — *Bromimidophthalbromanildibromid*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Br}_4$ (XIV.); aus Imidophthalanil, gel. in Chlf., und Br in Chlf.; bräunliche Nadeln (aus Eg.); färbt sich bei 180° tief rotbraun, wird dann heller und schm. bei 242°; ll. in A. und Methylalkohol, fast unl. in KW-stoffen, Ä. und Chlf.; verliert im Vakuum schon bei gewöhnlicher Temp. HBr . — *Bromimidophthalbromanil*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Br}_2$ (XV.); entsteht durch Erhitzen des Tetrabromimids auf 180°, bis keine Bromdämpfe mehr entweichen; farb-

lose Blättchen (aus Eg.); F. 242°; ist in Chlf. u. Ä. leichter l. als das Tetrabromid; spaltet mit W. HBr ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3027—40. 11/11. [14/10.] Univ.-Lab. Marburg.)

BLOCH.

Julius Meyer, *Die Polymorphie der Allozimtsäure*. (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2966; s. S. 1689.) Die *kryohydratischen Punkte* der drei Modifikationen liegen bei $-0,066^\circ$, $-0,054^\circ$ und $-0,046^\circ$ und entsprechen den Konzentrationen 5,03 g, 4,26 g und 3,87 g im l, woraus sich für das Mol.-Gew. normale Werte ergaben. Es wurde ferner die *Löslichkeit der Zimtsäure vom F. 133°* bei 18° zu 0,420, bei 25° zu 0,546, bei 35° zu 0,780 und bei 45° zu 1,091 g im l bestimmt. Die *Verbrennungswärme* der Zimtsäure vom F. 133° wurde von W. A. ROTH zu 7017 ± 2 g-cal pro g Substanz gefunden, die der Allozimtsäure vom F. 58° mit großer Genauigkeit zu 7075 g-cal, die der 68°-S. mit etwas geringerer Genauigkeit zu 7036 g-cal. Die *Erstarrungswärme* einer Schmelze von 23° beim Übergang in 58° -S. von 23° ist $27,4 \pm 0,1$ g-cal. Die beiden anderen Modifikationen lieferten ähnliche, etwas weniger genaue Zahlen. Aus den Löslichkeiten wurden die *Lösungswärmen* berechnet und für die gewöhnliche Zimtsäure zu 6546 cal pro Mol. gefunden. Die Lösungswärmen der drei Allozimtsäuren liegen zwischen 5100 und 5200 cal pro Mol.

Zur Bestimmung der Lage des Umwandlungspunktes der verschiedenen Modifikationen wurde thermodynamisch die Formel:

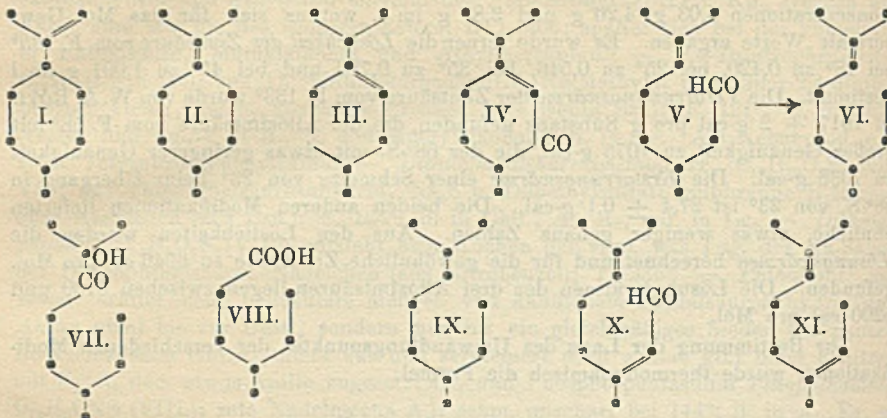
$$\theta = T_1 \cdot T_2 \frac{\ln \frac{c_1' \cdot c_2}{c_1 \cdot c_2'}}{T_1 \cdot \ln \frac{c_1'}{c_1} - T_2 \cdot \ln \frac{c_2'}{c_2}}$$

abgeleitet, in der θ die Umwandlungstemp., c und c' die Löslichkeiten der zwei Modifikationen bei der Temp. T sind. Die Auswertung der Formel ergab keine sicheren Resultate. Es werden die *Krystallisationsgeschwindigkeiten* der drei SS. bei Temp. zwischen 4° und dem F. mitgeteilt. Die spontanen Krystallisationsversuche ergaben, daß die 68°-S. bei 320 Versuchen mit verschiedenen Mengen 282-mal die 42°-S., 18-mal die 58°-S. und 20-mal die 68°-S. lieferte. Bei 320 Versuchen mit der 58°-S. waren die entsprechenden Zahlen 302, 6 u. 12, bei 300 Versuchen mit der 42°-S. aber 290, 2 und 8. Im Gegensatz zu den STOBBSchen Verss. geht hieraus hervor, daß die Schmelzen der drei SS. sich in bezug auf die spontane Krystallisation nicht verschieden verhalten. Es dürfte also die BILLMANNsche Annahme von der Trimorphie der Allozimtsäure zutreffend sein. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 976—84. 15/11. [14/10.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

MEYER.

N. Kishner, *Über katalytische Zersetzung von Alkylidenhydrazinen*. 2. Mitteilung. In Fortsetzung der früheren Arbeit (S. 363) wurde die Zers. von Alkylidenhydrazinen von ketonartigem Charakter in Ggw. von festem KOH untersucht. — Δ^8 -Menthen, $C_{10}H_{18}$ (I.), aus der Dihydrocarvonhydrazinverb., Kp_{750} 170° , D_{20} 0,8142, $n_D = 1,4523$. Verb. $C_{10}H_{18}Br$, aus Δ^8 -Menthen mit rauchender HBr in der Kälte. — $\Delta^{4,8}$ -Menthen, $C_{10}H_{18}$ (II.), aus obigem Bromid, $C_{10}H_{18}Br$, mit Anilin in der Wärme; Kp_{752} $170,5-172,5^\circ$, D_{20} 0,8182, $n_D = 1,4560$; beim Kochen mit 20% ig. H_2SO_4 8 Stdn. lang entstand Δ^3 -Menthen, $C_{10}H_{18}$ (III.), Kp_{766} $170-171,5^\circ$, D_{20} 0,8156, $n_D = 1,4540$; Nitroschlorid; aus Δ^3 -Menthen u. Amylnitrit, F. 129° . — Carvenon (IV.), aus Dihydrocarvenon und rauchender HBr und nachfolgendem Erhitzen des Bromids mit alkoh. KOH, Kp_{750} $233,5-234,5^\circ$, D_{20} 0,9263, $n_D = 1,4828$. — Semicarbazon, F. 201° . — Δ^3 -Menthen, $C_{10}H_{18}$ (III.), aus der Carvenon-

hydrazinverb. mit KOH, Kp₇₅₀ 168,7°, D.₂₀⁰ 0,8130, n_D = 1,4523. — Nitroschlorid, C₁₀H₁₈NOCl, F. 128°. — Citronellalhydrazinverbindung, C₁₀H₁₈:N·NH₂. — Verbindung, C₁₀H₂₀ (VI.), aus der Hydrazinverb.; Kp₇₆₆ 164,5°, D.₂₀⁰ 0,7533, n_D = 1,4304. — Gibt bei der Oxydation mit KMnO₄: 1. Aceton (*p*-Bromphenylhydrazon, F. 93°); 2. Verbindung, C₁₀H₂₀O₂ (VII.), Ketonalkohol(?), Kp₇₅₅ 218°, D.₂₀⁰ 0,9069, n_D = 1,4363, über das Semicarbazon, gereinigt: C₁₁H₂₃O₂N₃, F. 125–126°, Nadeln aus Bzl., [α]_D = +1,78° in Methylalkohol. 3. Amylessigsäure (VIII.), Kp. 211–213°



D.₂₀⁰ 0,9228, n_D = 1,4198, [α]_D = +8,85° in äth. Lsg. — Verbindung C₁₀H₂₁Br, aus dem KW-stoff VI. mit rauchender HBr in der Kälte; D.₂₀⁰ 1,0772, n_D = 1,4578. — Verbindung C₁₀H₂₀, aus dem obigen Bromid mit Anilin in der Wärme, Kp. 163,5–164°, D.₂₀⁰ 0,7515, n_D = 1,4293, [α]_D = +4,39°; gibt bei der Reduktion mit HJ bei 200° 15 Stdn. lang eine Verbindung (IX.), 2,6-Dimethyloctan(?), C₁₀H₂₀, Kp₇₄₈ 159–159,5°, D.₂₀⁰ 0,7313, n_D = 1,4110, [α]_D = +1,75°. — Verbindung C₁₀H₁₈ (XI.), aus der Hydrazinverb. des Citrals (X.), Kp₇₅₅ 164–165°, D.₂₀⁰ 0,7674, n_D = 1,4443. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 951–62. 5/9. [1/5.] Tomsk. Lab. d. Techn. Inst.)
FRÖHLICH.

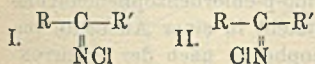
Guido Gusmano, Über den Mechanismus der Öffnung des Piceanringes in den Pinenderivaten. (Gazz. chim. ital. 41. II. 1–8. — C. 1910. II. 883.) ROTH-Cöthen.

Frederick Russell Lankshear und Arthur Lapworth, Die Absorptionsspektren der isomeren Hydrazone und Semicarbazone des Campherchinons. Die spektroskopische Unters. der von FORSTER u. ZIMMERLI (Journ. Chem. Soc. London 99. 478; C. 1911. I. 1418) aufgefundenen isomeren Hydrazone und Semicarbazone des Campherchinons bestätigt zunächst die von diesen Forschern gegebene Zuteilung der einzelnen Verb. zur α- oder β-Gruppe. Darüber hinaus läßt sie aber auch kein Anzeichen dafür erkennen, daß es sich nicht um Stereoisomerie handeln könnte. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1785–87. Oktober. Manchester. Univ. Chem. Lab.)
FRANZ.

Samuel Shrowder Pickles, Zusammensetzung des ätherischen Öles von Myrica gale, L. Bei der Behandlung von Blättern und Zweigen von Myrica gale mit Wasserdampf erhält man ein äth. Öl von folgenden Eigenschaften: Ausbeute 0,076% (0,203%); D.₁₆⁰ 0,915 (0,912); α_D im 100 mm-Rohr –5° 17' (–11° 26'); SZ. 7,0 (4,0); VZ. 31,7 (23,2); EZ. 24,7 (19,2), wobei sich die eingeklammerten Zahlen auf ein im wesentlichen aus Blättern bestehendes Ausgangsmaterial beziehen. Das Öl aus den

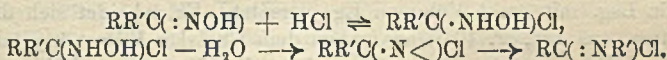
Blättern wurde hauptsächlich zur weiteren Unters. benutzt. In einer Kältemischung beobachtet man die Abscheidung einer festen Substanz, die nach Zusatz von 1 Volumen Methylalkohol gesammelt und mit konz. wss. NaOH behandelt wird; man erhält so Blättchen aus Ä., F. 63—64°, die wahrscheinlich die Zus. $C_{29}H_{60}$ haben, in ca. 0,75% Ausbeute. Nach dem Verjagen des Methylalkohols entzieht wss. Na_2CO_3 dem mit Ä. vermischten Öl fast reine Palmitinsäure (ca. 2,5%). Nun wird das Öl fraktioniert destilliert; eine kleine Fraktion, Kp.₃₅ 76°, enthält *Cineol*, das in Form seiner Verb. mit Tetraiodpyrrol, F. 112—114°, identifiziert wurde; die zweite Fraktion, Kp.₂₀ <110°, Kp. <176°, enthält *Dipenten*, dessen Tetrabromid erhalten wurde. Die höheren Fraktionen wurden mit alkoh. KOH gekocht, wobei höhere Fettsäuren, vielleicht Nonylsäuren, erhalten wurden, und dann wieder fraktioniert. Die kleine Fraktion, Kp. 180—220°, besteht aus einem Terpenalkohol und kleinen Mengen von Terpenen; die Fraktionen, Kp. 258—268° und 268—285°, die zusammen ca. die Hälfte des Öles ausmachen, enthalten ein Sesquiterpen neben einem höheren Alkohol (?). (Journ. Chem. Soc. London 99. 1764—68. Oktober. London. Imperial Institute. Scientific and Technical Department.) FRANZ.

Peter P. Peterson, *Stereoisomere Chloriminoketone*. Die Existenz stereoisomerer Chlorimidoester (vgl. STIEGLITZ, EARLE, Amer. Chem. Journ. 30. 399; C. 1904. I. 238; STIEGLITZ, HILPERT, Amer. Chem. Journ. 40. 36. 150; C. 1908. II. 788. 1174) ließ es wahrscheinlich erscheinen, daß auch den stereoisomeren Ketoximen

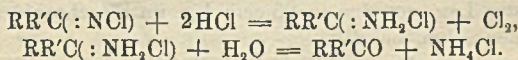


und Hydrazonen vergleichbare stereoisomere *Chlorimidoketone* (I. und II.) existenzfähig sind. Die Isolierung solcher Stereoisomeren ist nicht nur für die Bestätigung der aus der Existenz der isomeren

Chlorimidoester gezogenen Folgerungen von Bedeutung, sondern auch für die Aufklärung der „BECKMANNschen Umlagerung“. Bei der Umlagerung von Ketoximen, $RC(:NOH)R'$, unter dem Einflusse von PCl_5 sind manche Autoren (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3579; C. 1902. II. 1382) geneigt, die B. solcher Chlorimide, $RC(:NCl)R'$, als Zwischenprodd. anzunehmen. Nach einer von STIEGLITZ aufgestellten Theorie (vgl. spätere Veröffentlichungen) treten solche Chlorimide nicht als Zwischenprodd. auf. STIEGLITZ nimmt an, daß das Anhydrierungsvermögen von PCl_5 und anderer umlagernd wirkender Reagenzien die B. eines einwertigen N enthaltenden Zwischenprod. veranlaßt, welches die in Wirklichkeit sich umlagernde Substanz darstellt, z. B.:



Vf. vermochte drei Paare stereoisomerer Chlorimidoketone darzustellen, und zwar: a) *Chlorimido-p-chlorbenzophenone* (I., II., $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_4Cl$), b) *Chlorimido-p-methoxybenzophenone* (I., II., $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_4OCH_3$), c) *Chlorimido-p-chlor-p-methoxybenzophenone* (I., II., $R = C_6H_4Cl$, $R' = C_6H_4OCH_3$). Die Identität der Struktur der α - und β -Formen ergibt sich daraus, daß die bei Einw. von trockenem HCl entstehenden Hydrochloride der entsprechenden Imidobenzophenone bei der Einw. von W. dasselbe Keton geben:



Daß die beiden Formen eines Paares nicht Krystall- oder physikalische Modifikationen sind, geht daraus hervor, daß sie verschiedene Löslichkeit besitzen, und daß jede Modifikation aus ihren Lösungen, sowie nach dem Schmelzen aus der fl. Form unverändert wiedergewonnen wird, auch bei Ggw. eines Krystalles

der anderen Modifikation. Jede Form ist bis gegen 100° beständig, und ein Gemisch annähernd gleicher Mengen beider Formen schm. niedriger, als jede der beiden Formen allein. Daß keine Polymerie vorliegt, wurde durch Mol.-Gew.-Bestst. festgestellt. Es gelang nicht, die beiden Formen künstlich ineinander überzuführen. Beim Chlorimido-*p*-chlorbenzophenon wurde ein spontaner Übergang der niedrig schm. (β)-Form in die höher schm. stabile oder α -Form nach 3-monatlichem Stehen während eines sehr heißen Sommers beobachtet.

Die bisher dargestellten stereoisomeren Chlorimidoketone zeigen nicht die geringste Neigung zur BECKMANNschen Umlagerung, auch nicht bei kurzem Erhitzen auf 100°. Die Annahme, daß bei dieser Umlagerung solche Verbb. als Zwischenprodd. entstehen, ist deshalb nicht haltbar.

Experimentelles. *Chlorimidobenzophenon*, $(C_6H_5)_2C:NCl$. B. Durch Einw. von HOCl auf Imidobenzophenonhydrochlorid (HANTZSCH, KRAFT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3511; C. 92. I. 194). Ausbeute 70% der Theorie. Die beste Ausbeute an Imidobenzophenonhydrochlorid, 42% der Theorie, wurde erhalten bei 3-stdg. Erhitzen von 3 Mol. Urethan u. 1 Mol. Benzophenondichlorid auf 140°. Gelbliche Krystallmasse (aus Chlf. + Lg.), F. 37°. Setzt Jod aus KJ in saurer Lsg. quantitativ in Freiheit entsprechend der Gleichung: $(C_6H_5)_2C:NCl + 2HJ = (C_6H_5)_2C:NH_2Cl + J_2$. Das Chlorimid kann deshalb jodometrisch bestimmt werden. Bei Einw. von trockenem HCl in Lg. wird quantitativ das Imidohydrochlorid zurückgebildet. Bei Einw. von W. entsteht quantitativ Benzophenon. — *Chlorimido-p-chlorbenzophenon*, $C_{13}H_9NCl_2$, entsteht in entsprechender Weise bei Einw. von HOCl auf Imido-*p*-chlorbenzophenonhydrochlorid. — *p-Chlorbenzophenondichlorid* (Kp.₁₂ 192°) entsteht in einer Ausbeute von 88% der Theorie bei Einw. von PCl_5 auf *p*-Chlorbenzophenon nach der OVERTONschen Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 28; C. 93. I. 424). Die Reinigung von Imido-*p*-chlorbenzophenonhydrochlorid geschieht am besten dadurch, daß man es in das Chlorimid überführt u. auf dieses HCl in Lg. einwirken läßt. Ausbeute 42% der Theorie. Zur Darst. der Chlorimide (Vorsicht! da NCl_3 gebildet wird) versetzt man eine Lsg. von 2 Äquivalenten HOCl (dargestellt durch Einw. von 11,5 g Chlor auf eine Lsg. von 17 g trockenem Na_2CO_3 in 250 ccm W.) mit dem festen Imidohydrochlorid, schüttelt 10 Min. stark im Kältegemisch, extrahiert mit sehr wenig Chlf., verdunstet das Chlf. durch einen Luftstrom und extrahiert den halbfesten Rückstand mit w. Lg. Man erhält so eine Lsg. beider Formen des Chlorimids (ca. 80% der Theorie), die man dadurch trennt, daß man die aus dem Lg.-Extrakt beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle in möglichst wenig Chlf. löst und die Lsg. mit ca. 4 Volumen Lg. versetzt. Es scheidet sich die α -Form (dünne Platten, aus Lg., F. 104°) aus. Aus dem Chlf.-Lg.-Filtrat krystallisiert die β -Form (dünne Prismen oder Nadeln, aus Lg., F. 55°) beim Abkühlen auf -10°.

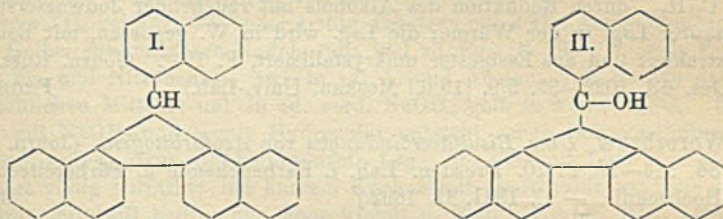
p-Methoxybenzophenon entsteht aus Anisylchlorid und Benzol nach der von GATTERMANN, ENRICHARDT und MAISCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1204) angegebenen Methode nur in geringer Ausbeute, dagegen nahezu quantitativ aus Benzoylchlorid u. Anisol. F. 62° (aus hochsd. Lg.). *Imido-p-methoxybenzophenonhydrochlorid*, $C_{14}H_{14}ONCl$ (über das Chlorimid gereinigt), F. oberhalb 170° unter Zers. — *Chlorimido-p-methoxybenzophenon*, $C_{14}H_{12}ONCl$. α -Form, dünne, sechsseitige Platten (aus Lg.), F. 90°. β -Form, große, asymmetrische Krystalle (bei 2-tägigem Stehen der Lsg. von 1 g in 25 ccm Lg. im Eisschrank), F. 54°. Ein Gemisch beider Formen schm. bei 40°.

p-Chlor-p-methoxybenzophenon, $C_{10}H_7ClO_2$, aus *p*-Chlorbenzoylchlorid und Anisol bei Einw. von $AlCl_3$ in CS_2 . F. 125°. Ausbeute 82% der Theorie. *Imido-p-chlor-p-methoxybenzophenonhydrochlorid*, $C_{14}H_{13}ONCl_2$, konnte auch bei der Einw. von HCl auf das Chlorimid nicht in reiner Form erhalten werden. In unreiner Form entsteht es bei direkter Einw. von trockenem NH_3 auf das Keton-

dichlorid, im Gegensatz zu allen anderen Imidohydrochloriden, die nur bei Anwendung von Urethan (vgl. HANTZSCH, l. c.) erhalten werden konnten. — *Chlorimido-p-chlor-p-methoxybenzophenon*, $C_{14}H_{11}ONCl_2$. Ausbeute an Gemisch beider Formen 70% der Theorie. α -Form, flache Platten (aus sd. Lg.). F. 94,5°. β -Form, groÙe Krystalle (aus langsam verdunstendem Lg.), F. 65°. Ein Gemisch beider Formen schm. bei 50—52°.

Verss. zur Darst. stereoisomerer Chlorimido-p-nitrobenzophenone u. p-Methoxy-o-chlorbenzophenone bereiteten Schwierigkeiten und wurden aufgegeben. *o-Chlor-p-methoxybenzophenon*, $C_{14}H_{11}O_2Cl = ClC_6H_4COC_6H_4OCH_3$, aus o-Chlorbenzoylchlorid und Anisol bei Einw. von $AlCl_3$ in CS_2 . Kp.₃₀ 250°. (Amer. Chem. Journ. 46. 325—44. Okt. Kent. Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.) ALEXANDER.

A. Tschitschibabin, Untersuchung von Verbindungen des Trinaphthylmethantypus. Nach neuesten Unterss. hält Vf. das früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1105; C. 1911. I. 1633) beschriebene α, α, α -Trinaphthylmethan und sein Carbinol nicht dafür, sondern die Formeln derselben sind folgende:



d. h. es wurden erhalten: α -Naphthylidi- α, α -naphthofluoren (I.) und α -Naphthylidi- α, α -naphthofluorylalkohol (II.). — α, α -Dinaphthylketon, aus 43,5 g α, α -Dinaphthylcarbinol in 200 ccm Bzl. durch Oxydation mit 50 g Kaliumbichromat u. Schwefelsäure (44 g konz. H_2SO_4 und 250 ccm W.); das Gemisch wurde bei 22° 8 Stdn. lang geschüttelt und die erhaltene Benzollösung gewaschen, getrocknet und eingedampft; der Rest wird aus wenig Eg. umkrystallisiert; F. 98°; l. in H_2SO_4 mit roter Farbe. Ausbeute 30 g. — α, α, α -Trinaphthylcarbinol, aus 25 g α -Bromnaphthalin in der dreifachen Menge absol. Ä. und 3 g Magnesiumpulver wurde unter Luftabschluß die magnesiumorganische Verbindung hergestellt u. in Portionen 29 g α, α -Dinaphthylketon zugegeben. Nach 1-stdg. Kochen erstarrt das Gemisch zu einer krystallinischen M. Die Zers. mit W. und Essigsäure wird unter Kohlendioxid ausgeführt. Das krystallinische Prod. wird gleichfalls unter Kohlendioxid abfiltriert und über H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 48,8 g. Durch Lösen des Prod. in wenig heißem Benzol und Fällen mit PAe. erhält man 28,3 g der reinen Verb. mit Krystallbenzol, die in CO_2 -Atmosphäre ganz beständig ist und erst nach längerem Stehen gelb wird. Die Analyse des Prod. spricht für die Zus.: $C_{31}H_{22}O \cdot C_6H_6$. — Beim Trocknen der Verb. bei 160° in reiner Wasserstoffatmosphäre erhält man α, α, α -Trinaphthylcarbinol, $C_{31}H_{22}O$. — Das Carbinol kann in großen Prismen erhalten werden beim Umkrystallisieren der Ätherverbindung aus Essigester mit nachfolgendem Zusatz von PAe. in CO_2 -Atmosphäre. F. 140—160° unter Zers. — *Trinaphthyljodmethan*, $C_{31}H_{21}J$, aus Trinaphthylcarbinol in Essigesterlsg. mit HJ; farbloses Pulver, wl. in A., Ä., Aceton, Essigester, Bzl., CS_2 , Lg.; ist verhältnismäßig beständiger als Triphenyljodmethan und kann aus Benzol umkrystallisiert werden; farblose Nadeln vom Zersetzungspunkt 159°. — *Trinaphthylbrommethan*, aus dem Carbinol mit HBr in Essigesterlsg.; farblose Nadeln vom F. 178° unter Zersetzung.

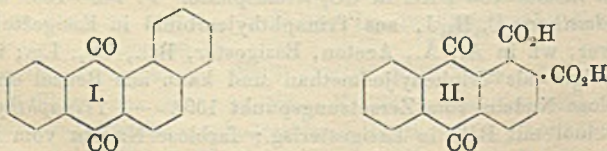
Bei energischerer Behandlung des Carbinols mit konz. HJ-Lsg. entsteht wahr-

scheinlich *Trinaphthylmethan*, ll. in Bzl., Ä., Essigester, CS_2 ; wl. in Essigsäure; wurde noch nicht rein erhalten. — Das Carbinol in Benzollsg. absorbiert beträchtlich Sauerstoff; bei Zimmertemp. wurden 85% des nach der Gleichung nötigen Sauerstoffs verbraucht: $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_6 + \text{O}_2 = \text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$. Aus der Benzollsg. wurde nach Entfernung beigemengter Harze mittels Essigsäure ein krystallinisches Prod. erhalten, welches das „stabile Trinaphthylcarbinol“ nach SCHMIDTLIN und MASSINI darstellt, aber als α -Naphthylidi- α, α -naphthofluorylalkohol anzusprechen ist, $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{O}$; F. 165°. Ausbeute 50–60%. — Größer ist die Ausbeute bei der Oxydation des Carbinols mit KMnO_4 : 5 g der Benzolverb. werden in Benzollsg. mit 2%iger KMnO_4 -Lsg. oxydiert; Ausbeute 3,5 g — Die Verb. konnte nicht ganz farblos erhalten werden; läßt sich aus Eg. gut umkrystallisieren; l. in H_2SO_4 mit roter Farbe; gibt keine Rk. nach TSCHUGAJEW-ZEREWITINOW. — Das Bromid, $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{Br}$, entsteht aus dem Alkohol und dem dreifachen Volumen Essigsäure, die mit Bromwasserstoffsäure gesättigt ist; nach kurzem Erwärmen fällt das wl. Prod. aus; Zers. 215–218°; l. in H_2SO_4 mit blauer Farbe. Kann aus Benzol umkrystallisiert werden: citronengelbe Krystalle. — α -Naphthylidi- α, α -naphthofluoren, $\text{C}_{31}\text{H}_{20}$, durch Reduktion des Alkohols mit rauchender Jodwasserstoffsäure in essigsaurer Lsg. in der Wärme; die Lsg. wird in W. gegossen, mit Benzol das Prod. extrahiert und aus Essigester umkrystallisiert, F. 191°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1022–39. 5/9. [15/6.] Moskau. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

N. Woroschzow, *Über Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 514–28. 21/10. Dresden. Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik der Techn. Hochschule. — C. 1911. II. 1692.) BUSCH.

N. Woroschzow, *Eine neue Synthese des o-Oxyazobenzols*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 529–32. 21/10. — C. 1911. II. 1218.) BUSCH.

Roland Scholl und Emil Schwinger, *Abbau des 1,2-Benzanthrachinons („Naphthanthrachinons“) zur Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure*. Während 1,2-Benzanthrachinon (I.) bei der Oxydation mit KMnO_4 in neutraler Fl. unter Aufspaltung des negativ substituierten Kernes in minimaler Ausbeute *Diphthalylsäure*, $(\text{CO}_2\text{H})^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CO}_2\text{H})^2$ (vgl. GRAEBE, PETER, LIEBIGS Ann. 340. 257; C. 1905. II. 485), und außerdem etwas Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure liefert, verläuft die Rk. bei Ggw. von viel mäßig verd. H_2SO_4 viel glatter unter B. von ca. 75% der Theorie an *Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure* = II.; *Diphthalylsäure* ist unter diesen Bedingungen nicht nachweisbar. — Man löst 30 g 1,2-Benzanthrachinon in 600 g konz. H_2SO_4 , gießt in 1200 g h. W., fügt zu der nahe zum Sd. erhitzten Fl. 120 g KMnO_4 in kleinen Portionen, entfernt den abgeschiedenen Braunstein durch Oxalsäure oder SO_2 und extrahiert den Rückstand mit h. verd. NH_3 . Oxydation von 1,2-Benzanthron in Aceton mit KMnO_4 ergibt nur Spuren von Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure. Verd. HNO_3 (D. 1,15) wirkt bei 135° noch nicht merklich oxydierend; bei 4-stdg. Erhitzen auf 190–195° im Rohr treten ca. 40% des Ausgangsmaterials in Rk., man erhält aber nur 10% Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure.



Zur Reinigung der *Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6$ = II., fällt man

die heiße Lsg. in verd. NH_3 mit HCl . Feine, hellgelbe Nadeln (aus ca. 250 Tln. h. W.) mit 1 Mol. H_2O , F. bei raschem Erhitzen unscharf $267\text{--}268^\circ$ unter Aufschäumen und B. des Anhydrids; im Verhältnis von ca. 1:2200 l. in W. von 20° , bei 100° zehnmal leichter; fast unl. in k. Ä., Lg., Bzl., Nitrobenzol, wl. in k. Eg., zll. in k. A. und Aceton, ll. in h. A., Aceton, Eg., Nitrobenzol. Gelb l. in konz. H_2SO_4 , bei längerem Erhitzen rot. Mit NaOH und Natriumhydrosulfit entsteht eine bräunlichrote, küpenartige Lsg. Das Dinatriumsalz ist ll. in W., wl. in konz. NaOH , das Diammoniumsalz ll. in W. Durch Eindampfen der ammoniakal. Lsg. und Umkrystallisieren des Rückstandes aus h. W. erhält man das Monoammoniumsalz, $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_6$; wl. in W. — Durch Dest. der Säure II. mit Kalk entsteht Anthrachinon. — *Anthrachinon-1,2-dicarbonsäureanhydrid*, $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{O}_6$, aus der S. bei 250° (1 Stde.) dann kurzem Erhitzen auf 300° . Gelbe, rechteckige, stark glänzende Täfelchen (aus sd. Nitrobenzol), oder Säulen und Blätter (durch Sublimieren in CO_2 bei ca. 310°), F. $319\text{--}321^\circ$; wl. in h. A. und Bzl., zll. in sd. Eg., ll. in sd. Nitrobenzol, gelb in konz. H_2SO_4 , bei längerem Erhitzen unter Sulfurierung rot; $\frac{1}{10}$ -n. NaOH l. schon bei gewöhnlicher Temp. unter B. der Dicarbonsäure. — *Anthrachinon-1,2-dicarbonsäureimid*, $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$, aus dem Anhydrid durch $1\frac{1}{2}$ -std. Überleiten von trockenem NH_3 bei $225\text{--}235^\circ$ oder 1-stdg. Erhitzen mit 2 Tln. Ammoniumcarbonat auf 250° . Gelbe, sublimierbare Nadeln (aus viel sd. Eg.), F. 293° ; ll. in h. Pyridin, zll. in sd. Eg. und Nitrobenzol, swl. in sd. A. und Aceton, fast unl. in den übrigen gebräuchlichen Mitteln; unl. in sd. verd. NaOH , gelb in konz. H_2SO_4 . Beim Verküpen mit NaOH und wenig Hydrosulfit entsteht schon bei gewöhnlicher Temp. eine erst grüne, dann dunkelbraunrote Lsg., die sich mit Luft über Hellrot und Gelb fast völlig entfärbt; bei kurzem Kochen mit Hydrosulfit wird die Fl. wieder dunkelrot, mit Luft hellrot und über Violett u. Blau entfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2992—98. 11/11. [9/10.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Arthur George Perkin, *Myricetin*. Teil III. Nach der in Teil II (Journ. Chem. Soc. London. 81. 203; C. 1902. I. 815) aufgestellten Formel des Myricetins, in welcher es als ein Oxyquercetin erscheint, müßte der Myricetinhexaäthyläther bei der Spaltung durch alkoh. KOH Oxyfisetoltriäthyläther neben Gallussäuretriäthyläther liefern, was jetzt durch den Vers. bestätigt werden konnte. Analog erhält man aus dem Hexamethyläther o-Oxyfisetoltrimethyläther, der auch aus Quercetinpentamethyläther entsteht. — Das verwendete *Myricetin* wurde durch salzsaure Hydrolyse des Extraktes von *Myrica nagi* gewonnen und über das *Acetylderivat*, Krystalle aus A. u. Eg., F. $211\text{--}212^\circ$, gereinigt. — *Myricetinhexamethyläther*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2 (\text{OCH}_2)_6$, aus Myricetinpentamethyläther und Methylsulfat in Ggw. von trockenem KOH oder aus Myricetin in Methylalkohol bei Einw. von viel Methylsulfat und KOH , Nadeln aus A., F. $154\text{--}156^\circ$ wl. in k. A.; zerfällt bei 7-stdg. Kochen mit alkoh. KOH in o-Oxyfisetoltrimethyläther, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$, Krystalle aus A., F. $102\text{--}104^\circ$, und Gallussäuretrimethyläther, Nadeln aus W., F. $167\text{--}169^\circ$. — *Myricetinhexaäthyläther*, aus $14,5$ g Myricetin, in 200 ccm A., und 70 ccm Äthyljodid, bei langsamem Eintropfen einer alkohol. Lsg. von 28 g KOH in die sd. Mischung, Krystalle, F. $149\text{--}151^\circ$; liefert beim Kochen mit alkoh. KOH o-Oxyfisetoltriäthyläther, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$, Nadeln aus A., F. $96\text{--}97^\circ$, der aber zum Teil durch das sd. alkoh. KOH weiter hydrolysiert wird. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1721—25. Okt. Leeds. Univ. Clothworkers Research Lab.) FRANZ.

Lad. Leyko und L. Marchlewski, *Über Hämopyrrolin*. Die Vff. haben nun aus dem HCl -Salz des Hämopyrrolindisazobenzols durch Zusatz von Natriumacetatlsg. zur alkohol. Lsg. und Ausäthern die freie Base, das *Hämopyrrolindisazobenzol*, selbst dargestellt, $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{N} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; glänzende Nadelchen (aus h.

verd. A.); F. 171—172^o; II. in Chlf., I. in Bzl. Die äth. Lsg. zeigt zwei charakteristische Absorptionsbanden, I. λ 553,0—532,0, II. λ 513,0—495,0; ferner wurden die Extinktionskoeffizienten für verschiedene Wellenlängen in alkoh. Lsg. bestimmt.

$$\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \text{-----} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$$

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \text{-----} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$$

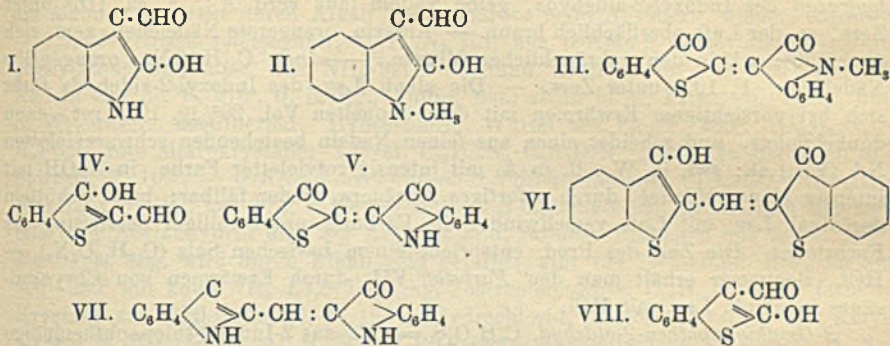
Als Formel nehmen die Vf. die nebenstehende an, welche die kürzlich ausgesprochenen Ansichten von PILOTY über die Stellung der α -Methylgruppe in Berücksichtigung zieht. Die optischen Bestst. an *Pyrrolindisazocumol*, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_5$, und *Pyrrolindisazobenzol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5$, in Chlf. ergeben Unterschiede im Absorptionsspektrum von analogen Hämopyrrolindisazofarbstoffen. Die Pyrrolinverb. sind durch ein einziges Band, die Hämopyrrolinfarbstoffe durch zwei Bänder im sichtbaren Teil des Spektrums charakterisiert. Diese Unterschiede finden ihre Erklärung in einer verschiedenen Konstitution der Moleküle. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe A. 345—49. Mai. [3/4.]*) BLOCH.

P. Friedländer und St. Kielbasinski, *Über die Aldehyde des Oxindols, Indoxyls und Oxythionaphthens*. Analog der B. von *Indoxylaldehyd* neben Anthranilsäure bei der Aufspaltung von Indigo durch KOH (vgl. FRIEDLÄNDER, SCHWENK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1911; C. 1910. II. 390) entsteht der isomere *Oxindolaldehyd* (I.) bei der Einw. von Ätzalkalien auf Thioindigoscharlach R. Ein N-Methylderivat des Oxindolaldehyds (II.) ließ sich nach demselben Spaltungsverf. aus dem Farbstoff (III.) gewinnen, der durch Kondensation von Oxythionaphthen mit N-Methylisatin erhältlich ist. — *Indoxylaldehyd* zeigt die normalen Aldehydrkk., ausgenommen in seinem Verhalten gegen Mineralsäuren, welche ihn bei gelindem Erwärmen in einen intensiv violetten *Farbstoff* verwandeln. Die durch die Zeretzlichkeit des Farbstoffes erschwerte Aufklärung der Rk. gelang durch das Studium der Farbstoffbildung aus dem analog gebauten *3-Oxythionaphthen-2-aldehyd* (IV.), der durch alkal. Spaltung des *2-Thionaphthen-2-indolindigos* (V.) entsteht und durch Erwärmen mit verd. SS. leicht und quantitativ in einen gut krystallisierenden, roten, in Alkalien blauviolett l. Farbstoff übergeht. Die Konstitution dieses *Farbstoffs* (VI.) ergab sich aus seiner B. aus gleichen Molekülen Oxythionaphthen und Oxythionaphthaldehyd; er gehört zu der Gruppe der Thioindogenide aus Oxythionaphthen u. Benzaldehyden (Monatshefte f. Chemie 30. 347; C. 1909. II. 281) u. seine B. aus 2 Mol. Oxythionaphthaldehyd und HCl erfolgt unter Abspaltung einer Aldehydgruppe als Ameisensäure, die auch als solche nachgewiesen werden konnte. Er entsteht auch in geringer Menge bei der Einw. von Luft auf stark alkal. Oxythionaphthenlsgg., beim Erhitzen von *Phenylsulfoxydessigcarbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})^2 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, in einer fl. Mischung von wasserfreiem Kaliumnatriumacetat bei 160—170^o, ferner in etwas größerer Menge beim Erwärmen von alkal. Oxythionaphthalenlsgg. an der Luft nach Zusatz von etwas Formaldehyd oder anderen aliphatischen Aldehyden (z. B. Traubenzucker); wahrscheinlich geht seiner B. aus Oxythionaphthen allein eine vollständige Aufspaltung des Mol. unter B. von Formaldehyd voran.

Der *Farbstoff aus Indoxylaldehyd* hat dementsprechend die Konstitution VII.; andere, ähnlich konstituierte Oxyaldehyde, z. B. Indandionaldehyd, verhalten sich gegen SS. analog. Auch die 3-Aldehyde des Oxindols und 2-Oxythionaphthens zeigen, wenn auch nicht so ausgeprägt, Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren, welche sie beim Kochen allmählich in gelbrote, harzige Kondensationsprodd. verwandeln. *2-Oxythionaphthen-3-aldehyd* (VIII.) entsteht durch Einw. von KOH auf 2-Indol-3-thionaphthenindigo.

Zur Darst. von *Oxindol-3-aldehyd* = I. erwärmt man 2-Thionaphthen-3-indolindigo (Thioindigoscharlach R) mit einer konz. Lsg. des gleichen Gewichtes Na in 95%ig. A. auf dem Wasserbad, bis sich aus der zunächst tiefbraunen Lsg. das

Na-Salz des Aldehyds in hellgrauen Kryställchen abscheidet. Im Filtrat ist Thio-salicylsäure, isolierbar als Äthylester durch Einleiten von HCl und Wasserdampfdest. (fl., daraus durch K_3FeCN_6 Dithiosalicylsäureester, F. 118°). Der freie Aldehyd I. bildet schwach gelbliche Nadeln (aus verd. A.), swl. in Lg., Bzl., k. W., leichter in h. W. u. in Ä., ll. in A. u. Eg. Die wss. Lsg. wird mit $FeCl_3$ dunkelblau. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{13}ON_3$, schwach hellgelbe Nadelchen (aus h. Bzl.), F. 210°; kaum l. in W., ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln beim Erhitzen, violett in H_2SO_4 . Färbt sich, auch in Lsg., am Licht und an der Luft rotbraun. — *Aldazin*, $C_{18}H_{14}O_3N_4 = [(C_6H_6NO) \cdot CH : N]_2$, orangegelbe Nadelchen (aus viel Eg.), F. 239°, swl. selbst in hochsd. Mitteln; orangegelb l. in NaOH, an der Luft oxydabel. — *Oxim*, Warzen (aus A.), F. unscharf 150°, ll. in w. W., A., Eg., wl.



in Bzl. und Lg.; gibt mit sd. verd. Mineralsäuren Skatolgeruch. Hydrochlorid u. Sulfat krystallisieren aus A. — *Anil*, $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_5NO \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, aus dem Aldehyd in verd. alkoh. Lsg. mit Anilin; gelbe Nadeln, F. 246° unter Zers., unl. in W., Alkalien und SS., in der Hitze zll. in den gebräuchlichen Mitteln. — Analoge wl. Anile entstehen mit Benzidin (gelbe Nadeln aus h. A., F. über 300°), p-Toluidin (grün gelbe Blättchen aus h. Bzl., F. 173°), m-Aminobenzoesäure gelbe Nadeln, zll. in A. u. Eg., F. über 290°), p-Phenylendiamin (gelbe Blätter, F. über 300°, swl.). — Acetylierung u. PERKINSche Rk. sind bei Oxindol-3-aldehyd nicht durchführbar.

N-Methylisatin (aus Isatin in 1 Mol. verd. KOH mit etwas mehr als 1 Mol. Dimethylsulfat; rote Krystalle aus h. Bzl.) gibt in h. verd. A. mit Oxythionaphthen und wenig Soda den Farbstoff $C_{17}H_{11}O_2NS = III$. (rote Nadelchen aus Solventnaphtha), der sich beim Erwärmen mit alkoh. KOH auf dem Wasserbad spaltet unter B. des krystallinischen Kaliumsalzes des *N-Methyloxindol-3-aldehyds* = II. Der freie Aldehyd bildet schwach gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F. 186°, ll. in den gebräuchlichen Mitteln; aus der alkal., an der Luft oxydablen Lsg. fällt konz. NaOH das darin wl. Na-Salz. Verd. Lsgg. des Aldehyds färben sich mit wenig $FeCl_3$ bräunlichschwarz unter Abscheidung dunkler Flocken; ammoniakalische Silberlag. wird reduziert. — *Oxim*, gelbe Nadelchen (aus verd. A.), F. 111°. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}ON_3$, breite, schwach gelbe Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 193°, wl. in W. — *Aldazin*, $C_{20}H_{18}O_2N_4$, orangegelbe Nadeln (aus h. Eg.), F. 211°, hellgelb l. in H_2SO_4 ; die hellgelbe alkal. Lsg. ist an der Luft beständig. — *Anil*, $C_{16}H_{14}ON_2$, hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 141°, unl. in Alkalien und SS. — Das Benzidinderivat bildet grün gelbe Nadeln, F. 218°, das p-Toluidinderivat gelbliche Nadeln, F. 150°, die Verb. mit m-Aminobenzoesäure gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 296°, die mit p-Phenylendiamin orangegelbe Nadeln, F. 210° unter Zers.

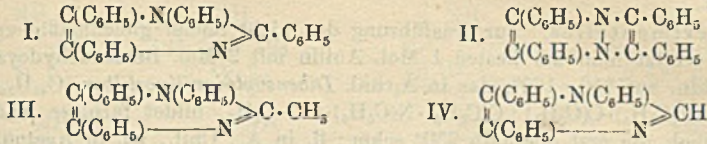
Zur *Alkalisplaltung von Indigo* trägt man 5 g des feinverteilten Farbstoffes in eine h. Lsg. von 50 g KOH in 30–40 g W. und erhitzt unter Rühren rasch auf 100°, bis eine homogene, bräunlichrote Lsg. entstanden ist. Bei der l. c. beschriebenen Methode zur Isolierung der Spaltungsprodd. (Indoxyl-2-aldehyd und Anthranilsäure) läßt sich die B. von Chrysanilsäure nur durch schnelles Arbeiten mit kleinen Mengen u. Verwendung von viel Ä. vermeiden. Besser schüttelt man die alkal. von Indoxyl durch Luft befreite Lsg. in der Kälte mit Essigsäureanhydrid bis zur schwach sauren Rk., wobei sich der acetylierte Aldehyd krystallinisch abscheidet, während Acetantranilsäure in Lsg. bleibt. — *Acetylin-doxyl-2-aldehyd*, $C_{11}H_9O_3N$, farblose Nadeln (aus h. Lg.), F. 145°; swl. in W., ll. in organischen Mitteln; gibt mit sd. NaOH das gelbe Na-Salz des Aldehyds. — *Phenylhydrazon* des Indoxyl-2-aldehyds, gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. ca. 116° unter Zers., an der Luft oberflächlich braun. — Aldazin, orangefarbene Nadelchen, zers. sich über 150°; wl. in den gebräuchlichen Mitteln. — *Anil*, $C_{12}H_{11}ON_2$, orangefarbene Nadelchen, F. 195° unter Zers. — Die alkoh. Lsg. des Indoxyl-2-aldehyds färbt sich bei vorsichtigem Erwärmen mit dem doppelten Vol. 20%ig. HCl rot, dann dunkelviolett, und scheidet einen aus feinen Nadeln bestehenden schwarzvioletten Nd. (VII.) ab; swl. in W., ll. in A. mit intensiv rotvioletter Farbe, in NaOH mit intensiv blauer Nuance, durch sofortiges Ansäuern wieder fällbar; beim Schütteln der alkal. Lsg. mit Luft verschwindet die Färbung unter völliger Zerstörung des Farbstoffes. Die Zus. des Prod. entspricht einem basischen Salz $(C_{17}H_{15}O_2N_2)_2 + HCl$. Bequemer erhält man den *Farbstoff VII.* durch Erwärmen von Chrysanilsäure in alkoh. Lsg. mit HCl.

3-Oxythionaphthen-2-aldehyd, $C_9H_6O_2S$ = IV., aus 2-Indol-2-thionaphthenindigo mit ca. 2 Tln. sehr konz. alkoh. KOH auf dem Wasserbad; gelbliche Nadelchen (aus verd. A.), F. 107°; wl. in W., ll. in organischen Mitteln, ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf mit an Anthranilsäureester erinnerndem Geruch. Gibt in verd. alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine dunkelolivgrüne Färbung, reduziert ammoniakalische Silberlsg., ist l. in Bisulfit. — *Phenylhydrazon*, breite, goldgelbe Nadeln, F. 137°. — *Farbstoff* $C_{17}H_{10}O_2S_2$ = VI., aus 3-Oxythionaphthen-2-aldehyd in A. mit ca. 5%ig. H_2SO_4 (Ausbeute ca. 85%), oder durch Erwärmen einer alkoh. Lsg. gleicher Moleküle 3-Oxythionaphthen und 3-Oxythionaphthen-2-aldehyd mit etwas konz. HCl (Ausbeute fast quantitativ); rote Nadeln (aus viel h. A.), rotviolett l. in h. verd. NaOH, beim Erkalten scheidet sich das Na-Salz, $Na \cdot C_{17}H_9O_2S_2$, vollständig in goldglänzenden Blättchen ab. Es ist ll. in verd. A. u. krystallisiert daraus in goldglänzenden Tafeln. — Dem Farbstoff VI. sehr ähnliche Prodd. entstehen aus Oxythionaphthaldehyd mit 6-Chloroxythionaphthen ($C_{17}H_9O_2ClS_2$, rote Nadelchen aus Solventnaphtha) u. Monobromoxythionaphthen. — *2-Oxythionaphthen-3-aldehyd*, $C_9H_6O_2S$ = VIII., aus 2-Indol-3-thionaphthenindigo mit der 10–15-fachen Menge sd. 20%ig. KOH; weiße Nadelchen (aus W. oder verd. A.), F. 126–127°, swl. in k., zll. in h. W., ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Flüchtig mit Wasserdampf, riecht ähnlich dem isomeren 3-Oxythionaphthen-2-aldehyd; reduziert Silberlsg., färbt sich in verd. alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ dunkelblau. — *Aldazin*, gelbe, fast unl. Nadelchen, F. 203°. — Mit Anthranilsäure entsteht ein swl. Azomethin, gelb, krystallinisch, F. 249°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3098–3108. 11/11. [20/10.]

HÖHN.

Arthur Ernest Everest und Hamilton Mc Combie, *Die Bildung von Glyoxalinen aus Acylderivaten des α -Keto- β -anilino- α,β -diphenyläthans*. Beim Erhitzen von Benzaldehydcyanhydrin mit Anilin (vgl. folgendes Ref.) würden neben anderen Produkten 1,2,4,5-Tetraphenylglyoxalin (I.) und α -Keto- β -anilino- α,β -diphenyläthan, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, erhalten. Es läßt sich nun zeigen, daß das Benzoylderivat des letzteren durch NH_3 in I. übergeführt wird; analog verhalten sich

andere Acylderivate. Als Nebenprod. dieser Glyoxaline beobachtet man 2,3,5,6-Tetraphenylpyrazin (II.), das aus intermediär entstehendem Benzoin gebildet wird.

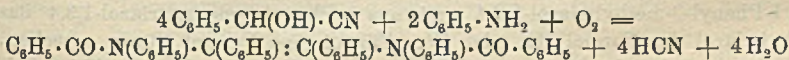


Experimentelles. α -Keto- β -benzoylanilino- α,β -diphenyläthan, $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus α -Keto- β -anilino- α,β -diphenyläthan nach SCHOTTEN-BAUMANN, farblose Blättchen oder Tafeln aus Methylalkohol, F. 149°; die alkoh. Lsg. wird durch Alkali gelb gefärbt, beim Ansäuern wieder entfärbt. — 1,2,4,5-Tetraphenylglyoxalin, $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (I.), aus α -Keto- β -benzoylanilino- α,β -diphenyläthan und konz. wss. NH_3 bei 7–8-stünd. Erhitzen auf 210–220°, farblose Nadeln aus A., F. 215°, ll. in Eg., Anilin, Bzl., zl. in h. A., PAe. swl. in Ä., unl. in W.; unzers. destillierbar. Hydrochlorid, Würfel aus Eg., F. 250°. $(\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, rote Mikrokrystalle. Pikrat, $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, goldgelbe Blättchen aus Spiritus, F. 199°. — α -Keto- β -acetylanilino- α,β -diphenyläthan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, aus 17 g α -Keto- β -anilin- α,β -diphenyläthan bei kurzem Erhitzen mit 15 g Acetanhydrid und 2 g Acetylchlorid, farblose Blättchen aus A., F. 153°; die alkoh. Lsg. wird durch Alkali gelb gefärbt; gibt bei 7–8-stünd. Erhitzen auf 200–230° mit konz. NH_3 1,4,5-Triphenyl-2-methylglyoxalin, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (III.), farblose Krystalle aus Methylalkohol, F. 194°. Hydrochlorid, farblose Krystalle aus Amylalkohol, F. 300° (Zers.). $(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, rotes Krystallpulver. Pikrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, goldgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 180°.

α -Keto- β -formylanilino- α,β -diphenyläthan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CHO}$, aus α -Keto- β -anilino- α,β -diphenyläthan bei 1-stünd. Kochen mit wasserfreier Ameisensäure, farblose Krystalle aus Methylalkohol, F. 105°, sil. in den meisten Fl.; gibt mit Alkali tiefgelbe Färbung, die durch SS. wieder aufgehoben wird. Bei 6–8-stünd. Erhitzen mit konz. NH_3 auf 210–220° entsteht 1,4,5-Triphenylglyoxalin, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (IV.), Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 172°, ll. in den meisten Fl., unzers. destillierbar. $(\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, Krystalle aus verd. Essigsäure. Pikrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, goldgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 215°. 2,3,5,6-Tetraphenylpyrazin (II.), Krystalle aus Amylalkohol, F. 193–195° (Journ. Chem. Soc. London 99. 1746–51. Oktober. Birmingham. Edgbaston. Univ.)

FRANZ.

Arthur Ernest Everest und Hamilton Mc Combie, *Die Einwirkung von Hitze auf ein Gemisch von Benzaldehydcyanhydrin und Anilin*. Erhitzt man ein molekulares Gemisch von Benzaldehydcyanhydrin und Anilin (oder Benzanilin) so, daß die M. gerade eben sd., so entsteht innerhalb der ersten halben Stunde eine erhebliche Menge W.; jetzt läßt sich Anilinophenylacetonitril isolieren. Bei fortgesetztem Erhitzen erhält man nebeneinander Dibenzoylanilinostilben, 1,2,4,5-Tetraphenylglyoxalin (vgl. vorst. Ref.), α -Keto- β -anilino- α,β -diphenyläthan u. Benzanilid. Die B. des Dibenzoyldianilinostilbens kann durch die Gleichung:



erklärt werden. Das durch Hydrolyse von HCN entstehende NH_3 gibt dann mit dem Benzoylderivat des α -Keto- β -anilino- α,β -diphenyläthans 1,2,4,5-Tetraphenylglyoxalin (vgl. vorst. Ref.), während das α -Keto- β -anilino- α,β -diphenyläthan selbst aus Benzoin und Anilin oder aus dem Cyanhydrin u. Phenylanilinoacetonitril oder

endlich aus Benzaldehyd und Benzalanilin entstanden sein kann, denn Benzoesäure und Benzaldehyd und damit auch Benzoin könnten leicht während der Rk. entstehen.

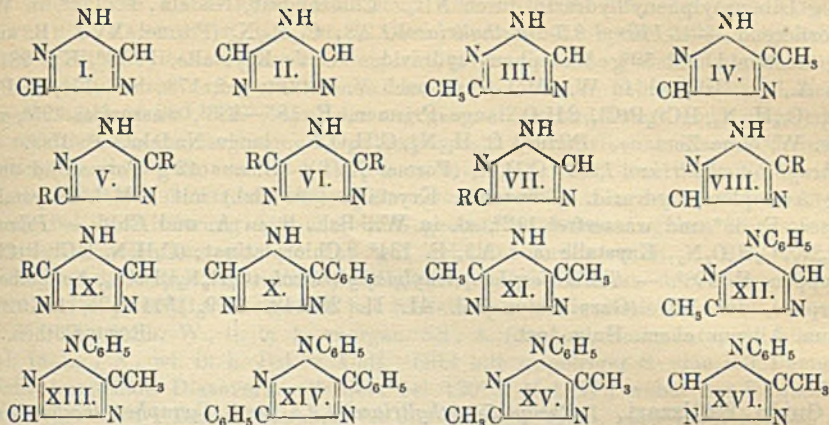
Experimentelles. Zur Ausführung der nicht immer gleichmäßig verlaufenden Rk. erhitzt man am besten 1 Mol. Anilin mit 2 Mol. Benzaldehydcyanhydrin 48—96 Stdn. auf 150—160°; das in Ä. unl. *Dibenzoyldianilinostilben*, $C_{40}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, bildet farblose Nadeln aus Amylalkohol, die erst oberhalb 350° schm.; ll. in A., Chlf., wl. in Aceton, unl. in Ä., Bzl.; vereinigt sich mit CH_3J in A. zu *Dibenzoyldianilinostilbenjodmethylat*, $C_{40}H_{30}O_2N_2 \cdot CH_3J$, farbloses Krystallpulver, schm. nicht unter 350°, unl. in den gewöhnlichen Solvenzien. — *Monobenzoyldianilinostilben*, $C_{33}H_{26}ON_2$, aus der Dibenzoylverb. beim Kochen mit wss. KOH; seine Salze entstehen aus der Dibenzoylverb. bei Einw. von SS.; gelbe Krystalle, F. 212°; beim Eindunsten der alkoh. Lsg. erhält man farblose Krystalle, die bei ca. 160—180° gelb werden und dann bei 212° schm.; die Salze mit SS. haben dieselbe Absorption wie die farblose Base und zeigen wie diese Fluorescenz. Die Konstitution des Monobenzoyldianilinostilbens ergibt sich daraus, daß es in Chlf. durch den Luftsauerstoff zu Benzanilid und Dibenzoylanilin oxydiert wird; beim Erhitzen auf 120—140° verwandelt es sich in Dibenzoyldianilinostilben u. Dianilinostilben, von denen das letztere sofort durch Oxydation in Benzidianil und Benzanilid weiter verwandelt wird. — $(C_{33}H_{26}ON_2)_3 \cdot 4HCl$, farblose Krystalle aus A., F. oberhalb 350°. $(C_{33}H_{26}ON_2)_3 \cdot 2H_2PtCl_6$, Nd. Acetat, $C_{33}H_{26}ON_2 \cdot 2C_2H_4O_2$, farblose Nadeln aus W., F. 335°.

Benzoyldianilinostilben liefert unter Austritt von W. Verb. mit Phenolen. *Verb. mit Pikrinsäure*, $C_{39}H_{27}O_7N_5 = C_{33}H_{26}ON_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, aus den Komponenten in h. A., Nadeln aus A., F. 274,5°; wird durch sd. wss. KOH in die Komponenten gespalten. — *Verb. mit o-Nitrophenol*, $C_{45}H_{34}O_6N_4 = C_{33}H_{26}ON_2 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot OH$, aus den Komponenten beim Schm. bis zum Aufhören der Dampfentw., orangegelbe, hexagonale Tafeln aus wss. Methylalkohol, F. 183° unter B. einer tiefroten Substanz, die wieder fest wird und dann bei 250—300° schm.; dieselbe entsteht beim Krystallisieren der orangegelben Substanz aus Chlf. + PAe.; sie schm. dann oberhalb 350° u. wird durch Krystallisation aus A. in die orangegelbe zurückverwandelt. — *Verb. mit p-Nitrophenol*, $C_{45}H_{34}O_6N_4 = C_{33}H_{26}ON_2 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot OH$, citronengelbe, hexagonale Tafeln aus A., F. 210—212°. — *Verb. mit Phenol*, $C_{31}H_{24}O_3N_2 = C_{33}H_{26}ON_2 \cdot C_6H_5 \cdot 2C_6H_5 \cdot OH$, farblose Krystalle aus A., F. 226°.

1,2,4,5-Tetraphenylglyoxalin, $C_{37}H_{20}N_2$, F. 215°. — *α-Keto-β-anilino-α,β-diphenyläthan*, $C_{20}H_{17}ON$, F. 98°. — *Benzanilid*, F. 160°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1752—64. Okt. Birmingham, Edgbaston. Univ.) FRANZ.

Guido Pellizzari, Triazol und seine Derivate. Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über seine seit 1894 durchgeführten Unterss., die durch die im experimentellen Teil wiedergegebenen Verss. vervollständigt wurden. Ausgehend vom *1-Phenyltriazol-1,2,4* und von *1-Phenyltriazol-1,3,4* gelangt man durch Abspaltung von Phenyl zum gleichen Triazol der Formel I. oder II.; ebenso entsteht aus *1-Phenyl-3-methyltriazol-1,2,4* und aus *1-Phenyl-5-methyltriazol-1,3,4* dasselbe Methyltriazol der Formel III. oder IV. Für die as. Formel würde sprechen, daß das Triazol als Natriumtriazol mit Halogenalkylen Derivate des 1,2,4-Triazols liefert. Gegen diese Auffassung könnte allerdings der Einwand erhoben werden, daß das Natrium nicht die Stellung des H im festen Triazol einzunehmen braucht. Jedenfalls kommt auch jedem C-disubstituierten Triazol eine der Formeln V. oder VI., den C-monosubstituierten Triazolen eine der Formeln VII—IX. zu. Der größeren

Einfachheit halber nimmt Vf. die s. Formeln an, ohne damit aber die anderen ausschließen zu wollen.



Experimenteller Teil. *C-Phenyltriazol* (Formel X.). B. a) aus 30 g Benzoylhydrazid und 10 g Formamid in einem Fraktionierkolben bei 270—290° (Ausbeute 15% der Theorie); b) in geringerer Ausbeute aus äquimolekularen Mengen von Formhydrazid und Benzamid. Das bereits in der Literatur beschriebene *C-Phenyltriazol* wurde noch identifiziert durch sein Chlorhydrat, C₈H₇N₃, HCl, weiße Nadelchen, F. 195°, Pt-Salz, (C₈H₇N₃, HCl)₂, PtCl₄, 2H₂O, gelbe Blättchen, bei 255° sich zers. [YOUNG (Journ. Chem. Soc. London 79. 659) gibt 3 Mol. H₂O an] und Tetrachlorplatinat, (C₈H₇N₃)₂PtCl₄, gelbe, flockige, svl. M. — *C-Dimethyltriazol* (Formel XI.). B. aus 18,5 g Acetylhydrazid und 15 g Acetamid. Weiße Krystalle, F. 141° (vgl. STOLLÉ, Journ. f. prakt. Ch. [2] 69. 153). — *C-Diphenyltriazol*, bereits von PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 977) beschrieben, aus 10 g Benzhydrazid und 10 g Benzanilid (Ausbeute 4 g), Krystalle (aus A.), C₁₄H₁₁N₃ + H₂O. — *1-Phenyl-3-methyltriazol-1,2,4* (Formel XII.). B. aus 50 g Acetophenylhydrazid und 20 g Formamid neben *1-Phenyltriazol-1,2,4*, das durch das Nitrat, C₈H₇N₃, HNO₃, weiße Nadelchen, F. 141°, wl. in k., zl. in w. W., und das *Pikrat*, C₈H₇N₃, C₆H₅O₇N₃, Krystalle (aus W.), F. 159°, charakterisiert wurde. Das bereits von ANDREOCCI 1890/91 beschriebene *1-Phenyl-3-methyltriazol*, C₉H₉N₃, Nadeln (aus W.), F. 86,5°, Kp. 274°, wurde durch sein *Pikrat*, C₉H₉N₃, C₆H₅O₇N₃, hellgelbe, lange Nadeln (aus A.), F. 171°, charakterisiert. In den Mutterlaugen des Triazols fand sich das isomere *1-Phenyl-5-methyltriazol-1,2,4* (Formel XIII.), C₉H₉N₃. Diese Verb., zuerst von BLADIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1544) dargestellt, Öl, Kp. 275° — BAMBERGER und GRUYTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2385) hatten nur den isomeren Körper, das *Cyanphenylacetamidin*, F. 191°, in den Händen (vgl. folgendes Ref.) — wurde außer nach BLADIN durch Erhitzen von 50 g Formylphenylhydrazid und 25 g Acetamid gewonnen. — *Pikrat*, C₉H₉N₃, C₆H₅O₇N₃, kurze prismatische Krystalle (aus A.), F. 146°; Chlorplatinat, (C₉H₉N₃, HCl)₂PtCl₄, 2H₂O, gelbe Blättchen, F. 129° unter Zers. — *Tetrachlorplato-1-phenyl-5-methyltriazol*, (C₉H₉N₃)₂PtCl₄, amorpher, hellgelber Nd. Bei Behandlung mit KMnO₄ nach ANDREOCCI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 8. 459) wurde das von diesem aus dem *1-Phenyl-3-methyltriazol* erhaltene *3-Methyltriazol*, F. 95°, gewonnen, so daß also die Identität des 3- und 5-Methyltriazol und die Existenz von nur einem *C-Methyltriazol* erwiesen ist.

Triphenyltriazol-1,2,4, C₃₀H₁₅N₃ (Formel XIV.), bereits von ENGELHARD (Journ. f. prakt. Ch. [2] 54. 143) beschrieben, weiße Krystalle (aus A.), F. 104—105°, wurde

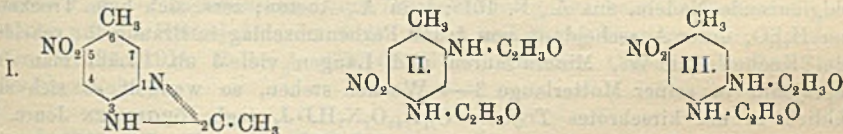
erhalten: a) am besten aus 8 g Benzamid und 13,6 g β -Benzoylphenylhydrazid, weniger glatt aus b) 8 g Benzamid und 14 g α -Benzoylphenylhydrazid und c) aus 13,5 g Dibenzoylphenylhydrazid durch NH_3 . Chlorhydrat, Nadeln, F. 174°, in W. dissoziierend. — *1-Phenyl-3,5-dimethyltriazol-1,2,3*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3$ (Formel XV.). B. aus 40 g Acetamid und 50 g Acetophenylhydrazid. Weiße Krystalle, F. 43°, Kp. 281°, l. in A., Ä., Bzl., wl. in W. Mol.-Gew. nach V. MEYER gef. 173, ber. 171,7. Pt-Salz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, lange Prismen, F. 185—186°, wasserfrei 195°, zl. in w. W. ohne Zers. — *Pikrat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, lange Nadeln, F. 156°. — *1-Phenyl-2-methyltriazol-1,3,4*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$ (Formel XVI.). B. aus 42 g Formanilid und 25 g Acetophenylhydrazid. Glänzende Krystalle (aus Bzl.) mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 68° und wasserfrei 112°, zl. in W., Bzl., ll. in A. und Chlf. — *Pikrat*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, Krystalle (aus A.), F. 134°. Chlorplatinat, $(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, Schuppen, F. 206°. — *Tetrachlorplatophenylmethyltriazol*, $(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{PtCl}_4$, hellgelber, amorpher, unl. Nd. (Gazz. chim. ital. 41. II. 20—42. 19/9. 1911. [25/11. 1910.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Guido Pellizzari, *1-Phenyl-5-methyltriazol-1,2,4* und *Cyanphenylacetamidin*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Das *1-Phenyl-5-methyltriazol-1,2,4* ist zuerst von BLADIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1544) — er bezeichnete es allerdings fälschlich als *1-Phenyl-3-methyltriazol* — als ein Öl, Kp. etwa 250°, beschrieben worden; BAMBERGER und GRUYTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2385) gaben für diese Verb. F. 191° an, und diese Angaben sind in die Literatur übergegangen. Ein so hoher F. für ein Phenylmethyltriazol erschien Vf. verdächtig. Die Synthese des Körpers (vgl. vorstehendes Ref.) ergab auch eher eine Bestätigung der Verss. von BLADIN als von BAMBERGER u. GRUYTER; die von diesen als Triazol angesehene Verb. zeigte nicht die Eigenschaften von Triazolen und erwies sich als das dem *1-Phenyl-5-methyltriazol-1,2,4* isomere *Cyanphenylacetamidin*, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{NHCN}$, das zum Vergleich noch synthetisch aus dem Imidoäther des Acetanilids, dem Äthylisoacetanilid, durch Cyanamid:



dargestellt wurde. Cyanphenylacetamidin liefert mit w. KOH Acetanilid u. Cyanamid, mit HCl *Amidocarboxphenylacetamidin*, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{NHCONH}_2$, das mit W. schließlich zu Anilin, Essigsäure, CO_2 und NH_3 hydrolysiert wird. Dieses Cyanphenylacetamidin entsteht nach Vf. bei der von BLADIN wie von BAMBERGER und GRUYTER benutzten Methode, Zers. der Phenylmethyltriazolcarbonsäure, als Nebenprod. neben dem wahren Phenylmethyltriazol, doch geht dieses, einmal gebildet, nicht in das isomere Cyanphenylacetamidin über. Zur Darst. dieser beiden isomeren Verbb. wird zweckmäßig die nach BLADIN bereitete Phenylmethyltriazolcarbonsäure (je 2 g) bei 170° erwärmt und dann mit Ä. behandelt. Die Ausbeute betrug aus 88 g S. etwa 30 g *1-Phenyl-5-methyltriazol-1,2,4*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$, farbloses Öl, bei —15° noch nicht fest, Kp. 273°. — *Cyanphenylacetamidin*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$, aus dem in Ä. unl. Teil, kleine, weiße Prismen (aus A.), F. 193°, swl. in W., etwas l. in A., l. in k. KOH und daraus durch SS. fällbar. Mol.-Gew. gef. ebullioskop. in A. 163, ber. 159. Spaltet sich in w. KOH in Acetanilid u. Cyanamid (Dicyandiamid). Liefert (5 g) mit 30 ccm konz. HCl und Füllen mit NaOH das *Amidocarboxphenylacetamidin*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_3$, Blättchen (aus A.), F. 180° unter Zers. bei raschem Erhitzen, bei langsamem etwa 166°, wl. in W., etwas l. in A. Zur Synthese des Cyanphenylacetamidins wurden äquimolekulare Mengen von gut getrocknetem Cyanamid und Äthylisoacetanilid im H_2SO_4 -Bade bei 150° 2 Stdn. erhitzt. (Gazz. chim. ital. 41. II. 93—100. 19/9. 1911. [13/12. 1910.] Genua. Allg. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

D. Maron und D. Salzberg, *Konstitution des durch Nitrieren erhältlichen Nitro-2,6-dimethylbenzimidazols*. Vff. haben in vorliegender Arbeit die Konstitution des zuerst von LADENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 677; vgl. auch NIEMENTOWSKY u. BANKIEWICZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 719 u. 21. 2403) dargestellten Nitro-2,6-dimethylbenzimidazols untersucht u. für dasselbe Formel I. bewiesen. — 2,6-Dimethylbenzimidazol erhält man durch 3–4-stünd. Erhitzen von 3-Amino-p-acetoluid auf 200–210°; wird die angegebene Zeit und Temp. nicht eingehalten, so resultiert ein Gemisch von o-Toluyldiamin u. Dimethylbenzimidazol. 3-Amino-acetoluid erhält man aus 3-Nitro-p-acetoluid mit Eisen und S. in Nadeln vom F. 131–132°. — 5-Nitro-2,6-dimethylbenzimidazol erhält man nach NIEMENTOWSKY (l. c.); bei der Nitrierung tritt aber im Gegensatz zu dessen Angaben eine sofortige Temperatursteigerung ein, so daß gut gekühlt werden muß; F. 200–201°. — 5-Amino-2,6-dimethylbenzimidazol, $C_8H_{11}N_3 + 2H_2O$, B. aus der Nitroverb. mit Eisenpulver in 50%ig. Essigsäure bei Siedetemp.; weiße Nadeln, aus h. Wasser, F. 85°; zll. in h. W., ll. in k. anorgan. SS., A., Aceton, Essigsäure, w. Alkalien, unl. in Lg., Ä., wl. in h. Bzl. u. Chlf. Gibt mit salpetriger S. eine mit Phenolen leicht kuppelnde Diazoverb. Verliert bei 120° 2 Mol. W., wobei der F. unseharf und höher wird. Das Chlorhydrat ist oliv gefärbt; schm. noch nicht bei 296°; ll. in W. und konz. HCl. — 5-Acetylamino-2,6-dimethylbenzimidazol, $C_{11}H_{13}ON_3$, B. in Bzl. mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temp.; schwach rosa gefärbte Nadeln, aus h. W., F. scharf bei 263–264°; ll. in k. anorgan. SS., h. W., A., Aceton und Essigsäure; wl. in w. Chlf., unl. in Ä., Bzl., Lg.



5-Aminodiacetyl-m-toluyldiamin, $C_{11}H_{15}O_2N_3$ (entsprechend Formel II.), B. aus Dia cetyl-m-toluyldiamin mit rauchender + gewöhnlicher HNO_3 bei 35–40° und Reduktion der schon von LADENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 1211) erhaltenen Nitroverb. II. (F. 250–251°) mittels Eisen und HCl; aus h. W., F. 252–253°; ll. in anorgan. SS., Alkalien, A., Aceton u. Essigsäure, unl. in Ä., Bzl., Lg. u. Chlf. Gibt mit $NaNO_2$ in salzsaurer Lsg. ein Azimid und hat somit die Aminogruppe in o-Stellung zu $NH \cdot COCH_3$. Beim Erhitzen auf 250° geht die Aminoverb. in Acetaminodimethylbenzimidazol über. — Die Nitrogruppe im Nitrodimehylbenzimidazol kann danach nicht in Stellung 4 stehen. — Diacetyl-3,4-toluyldiamin, B. aus 3-Nitro-p-acetoluid mit Fe und Essigsäure und Acetylieren der Aminoverb. vom F. 131° in Bzl. mit Essigsäureanhydrid; F. 210°; ist identisch mit dem Diacetyl-o-toluyldiamin von BISTRZYCKI und ULFERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1878). Sein Mononitroderivat vom F. 239° (III.) (vgl. BISTRZYCKI u. ULFERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1993; C. 92. II. 321) gibt bei der Reduktion mit Fe und Essigsäure 6-Aminodiacetyl-3,4-toluyldiamin, $C_{11}H_{15}O_2N_3$ (entsprechend Formel III.); schwach gelb gefärbte, harte Nadeln, aus wenig h. W., F. 238°; ll. in anorganischen SS., Essigsäure, etwas l. in A., Aceton, Bzl. in der Wärme, unl. in Alkalien, Ä., Lg. Gibt mit HCl und $NaNO_2$ eine mit Phenolen leicht kuppelnde Diazoverb.; die NH_2 -Gruppe befindet sich also in Stellung 6, denn sonst müßte ein Azimid entstehen. Daß in den beiden isomeren Aminodiacetyltoluyldiaminen vom F. 252 bis 253° und 238° die drei Aminogruppen die gleichen Stellungen einnehmen, ließ sich dadurch beweisen, daß sie bei weiterem Acetylieren in Bzl. mit der 2-fachen Menge Essigsäureanhydrid bei 50–60° ein und dasselbe Triacetyl-3,4,6-triamino-toluol, $C_{13}H_{17}O_3N_3$, gaben; F., aus h. W., 273–274°; l. in anorganischen SS., A.,

Essigsäure, wl. in sd. NaOH, Ammoniak, unl. in Lg., Aceton, Bzl., Chlf., Ä. und Ligroin. — Gleichzeitig ist Formel II. für das Nitrodiacetyl-m-toluyldiamin von LADENBURG, sowie Formel III. für das Nitrodiacetyl-o-toluyldiamin von BISTRZYCKI als maßgebend zu betrachten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2999—3005. 11/11. [10/10.] Genf. Univ.-Lab. Abt. von A. PICTET.) BUSCH.

L. Kranze, *Studien über die Jodderivate des Strychnins, Brucins und einiger anderer Alkaloide*. (Vgl. KOZŃIEWSKI Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 734; C. 1909. II. 989.) Vf. zeigt in vorliegender Arbeit, daß das Strychnin eine Tendenz besitzt, mehrere Perjodidmodifikationen zu bilden (vgl. den experimentellen Teil). Diese Tendenz fehlt gänzlich dem Brucin. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Basen tritt noch deutlicher bei Jodabspaltungsverss. hervor. Vf. hat die von BURACZEWSKI und DZIURZYŃSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 363; C. 1910. II. 1931) aus Dijodstrychnin beim Erwärmen mit wss. Aceton erhaltenen Prodd. näher untersucht. Auf Grund seiner Verss. hält er die neben jodwasserstoffsäurem Strychnin isolierten Körper für ein Strychninjod-acetonylat, den anderen für ein Strychninsäurejodacetonylat. Die Verss., analoge Körper aus anderen Alkaloiden darzustellen, blieben ohne Erfolg.

Experimenteller Teil. *Braunes Strychninheptajodid* $C_{21}H_{22}O_2N_2HJ \cdot J_6$, B. aus 25 g Strychnin in $1\frac{1}{2}$ l sd. 96%ig. A. beim Versetzen mit 32 g J in CS_2 -Lsg. portionsweise, Abfiltrieren des sich ausscheidenden roten Dijodids und Stehenlassen der Mutterlauge oder aus Strychninnitrat in wenig A. mit CS_2 -Jodlösung; weiche, goldglänzende Nadeln, aus A., F. 151° ; l. in A., Aceton; zers. sich beim Trocknen über H_2SO_4 unter Ausscheidung von J und Farbenumschlag in Braungelb; scheidet beim Kochen mit W., Mineralsäuren und Laugen viel J ab. Läßt man das Heptajodid in seiner Mutterlauge 3—4 Wochen stehen, so wandelt es sich allmählich in ein kirschrotes *Trijodid* $C_{21}H_{22}O_2N_2HJ \cdot J_2$ (vgl. JÖRGENSEN Journ. f. prakt. Ch. [2] 2. 334) um; harte Säulen vom F. 252° . Dasselbe Trijodid entsteht beim Erwärmen des Körpers mit wss. Aceton; nach noch längerem Kochen mit Aceton läßt es strychninjodwasserstoffsäures Salz zurück. — *Schwarzes Strychninheptajodid* $C_{21}H_{22}O_2N_2HJ \cdot J_6$, B. beim schnellen Versetzen von 25 g Strychnin in $1\frac{1}{2}$ l sd. 96%ig. A. mit 45 g J. in CS_2 -Lsg., damit die Temp. der Lsg. möglichst hoch erhalten bleibt, aus der Mutterlauge des ausgefallenen Dijodids; stahlschwarze, harte Prismen, F. 176 — 177° ; zll. in A. und Aceton; nach dem Erwärmen der alkoholischen Lsg. fallen nur Trijodidkrystalle nieder; erzeugt beim Kochen mit W. und Mineralsäuren Joddämpfe; spaltet mit alkohol. NaOH J ab unter B. von freiem Strychnin. Diese Modifikation ist beständig und unterliegt bei ziemlich langem Aufbewahren keiner augenscheinlichen Zers.

Bei der Einw. einer konz. Lsg. von J. in A. auf *Strychnindijodid* entsteht ein braunes Prod., das mehr als drei Jodatome im Molekül enthält, das aber ein Gemisch zu sein scheint; es ist fast unl. in A.; färbt sich beim Erwärmen mit Aceton gelb, verändert sich bei weiterem Kochen nicht mehr; die so erhaltene *Verbindung* $C_{21}H_{22}O_2N_2J_2$ ist unl. in W., A. und anderen organ. Lösungsmitteln; F. 201° ; gibt beim Erwärmen mit W. oder Mineralsäure viel J. ab, regeneriert, mit alkoh. Lauge versetzt, freie Strychninbase und verhält sich überhaupt ganz ähnlich wie das rote krystallinische Dijodstrychnin.

Wie KOZŃIEWSKI (l. c.) bei anderen Alkaloiden, so hat Vf. beim Strychnin und Brucin festgestellt, daß die Dijodjodmethylate immer dieselben Eigenschaften besaßen, ob sie aus den Dijodbasen mit CH_3J oder aus den Jodmethylaten der Basen mit CS_2 -Jodlsg. in A. erhalten wurden. — *Dijodstrychninjodmethylat*: Nadeln, aus A., F. 254° , *Dijodbrucinjodmethylat*: F. 193 — 195° .

Strychninjodacetonylat $C_{24}H_{27}O_2N_2J = (C_{21}H_{22}NO_2)N(J)CH_2COCH_3$, B. s. o.;

weiße Nadeln, aus viel W. (0,5 g aus $1\frac{1}{2}$ —2 l), F. 281°; enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das es bei 110° verliert; die wss. Lsg. reagiert weder mit SS. noch mit Alkalien; bräunt sich beim Schütteln mit Silberoxyd und wird stark alkalisch, doch konnte keine freie quarternäre Base gewonnen werden; reduziert FEHLINGsche Lsg. und gibt mit Phenylhydrazin in Essigsäure ein Phenylhydrazon; gibt ein gelbes in W. fast unl., kein J enthaltendes Pikrat, mit neutraler Kaliumdichromatlsg. ein gelbes in W. unl. Dichromat ($C_{24}H_{27}O_3N_2$) $_2$ Cr $_2$ O $_7$; reagiert nicht mit CH $_3$ J; ist optisch inaktiv. — *Strychninsäures Jodacetonylat* C $_{24}$ H $_{20}$ O $_4$ N $_2$ J + H $_2$ O = (COOH)·C $_{30}$ H $_{20}$ O(±NJ·CH $_2$ CO·CH $_3$)(:NH); aus W. F. 271°; verliert bei 110° ein Mol. W. im Vakuum bei 100° noch $\frac{1}{2}$ Mol. W. unter B. einer Verb. (C $_{24}$ H $_{28}$ O $_3$ N $_2$ J) $_2$ O, die stark W. anzieht und wohl eine Anhydrosäure darstellt; die wss. Lsg. des Jodacetonylats reagiert weder mit SS. noch mit Alkalien, bräunt sich und wird stark alkal. beim Versetzen mit feuchtem Silberoxyd; gibt mit Kaliumdichromatlsg. einen gelben Nd. von (C $_{24}$ H $_{20}$ O $_4$ N $_2$) $_2$ Cr $_2$ O $_7$, mit Pikrinsäure ein gelbes Pikrat C $_{30}$ H $_{21}$ O $_{11}$ N $_5$; es reduziert FEHLINGsche Lsg. und gibt ein *Phenylhydrazon*: schwer krystallisierbar, aus A., F. 124°; die saure wss. Lsg. des Jodacetonylats gibt mit NaNO $_2$ -Lsg. einen Nd. von Nitrosaminsulfat; die Verb. ist optisch inaktiv. — *Jodacetonylat der N-Methylstrychninsäure* C $_{25}$ H $_{31}$ O $_4$ N $_2$ J, B. aus Strychninsäurejodacetonylat in Methylalkohol mit 2 Mol. NaOH und 1 Mol. CH $_3$ J; Nadelchen, aus A., F. 248°.

Dijodbrucin gibt beim Erwärmen mit wss. Aceton neben Monojodaceton ein *Trijodderivat* C $_{23}$ H $_{28}$ O $_4$ N $_2$ HJ $_3$; braunrote, harte Säulen, aus Aceton, F. 260°; l. in A., Aceton usw. unverändert, spaltet dagegen beim Erwärmen mit W. und Mineralsäuren J ab. — *Dijodcinchonin* und *Dijodchinidin* gaben beim Erwärmen mit wss. Aceton nur die Hydrojodide der freien Basen und Monojodaceton. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe A. 355—68. [12/6*] Krakau. Chem. Lab. der Staatsgewerbeschule.)

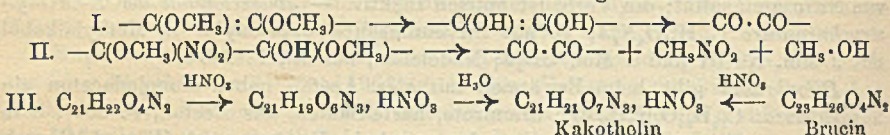
BUSCH.

J. Buraczewski und Z. Zbijewski, *Über die roten Körper des Brucins*. (Vgl. BURACZEWSKI und DZURZYŃSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 333; C. 1909. II. 2083.) Vf. geben zunächst eine Übersicht über die bei verschiedenen Einww. aus Brucin entstehenden roten Körper. In vorliegender Arbeit haben sie durch Einw. von Cl unter Spaltung des Brucinmoleküls zwei Körper erhalten, die sich von den entsprechenden chlorhaltigen Derivaten des Brucins durch den Mindergehalt von 1 resp. 2 CH $_2$ -Gruppen unterscheiden. Durch lange Bromeinw. wird Brucin auf ähnliche Weise verändert und verwandelt sich in ein molekulares Gemisch von zwei Körpern, einem um 1 CH $_2$ und einem um 2 CH $_2$ ärmeren bromhaltigen Brucinhydrat.

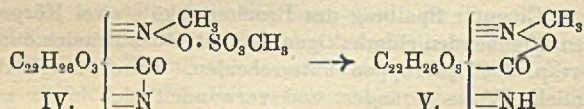
Experimenteller Teil. *Verbindung* C $_{22}$ H $_{22}$ O $_4$ N $_2$ Cl $_2$ ·HCl + 2H $_2$ O, B.: Brucin wird nach der früheren Angabe (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 355; C. 1910. II. 1931) bis zur Entw. von HCl chloriert, das erhaltene Prod. über NaOH gehalten, dann mit A. gekocht, die k., filtrierte rote Lsg. durch Ä. gefällt und der niedergeschlagene rotbraune Körper so lange in A. unter Erwärmen gel. u. mit Ä. gefällt, bis sich aus der alkohol. Lsg. kein Nd. mehr bildet; aus der letzten Fällung wird Ä. verdunsten gelassen, wobei ein rotbraunes, in W. und A. ll. Pulver resultiert; krystallisiert aus A.; gibt beim Füllen in wss. Lsg. mit NH $_3$ und Umkrystallisieren aus wss. A. einen Körper, dessen Zus. und F. mit dem des Brucins fast identisch ist. — War die Brucinbase sehr lange der Einw. des Cl ausgesetzt, so resultiert nach dem Erwärmen des Prod. mit A. und Füllen mit Ä. die *Verbindung* C $_{21}$ H $_{19}$ O $_4$ N $_2$ Cl $_3$ ·HCl + 2H $_2$ O; dunkelgraues Pulver, nicht hygroskopisch, sll. in W., mit roter Farbe; wird bei 110° unter langsamer Wasserabgabe schwarzgrau u. in W. fast unl. — Bei der Einw. von Br in CS $_2$ auf eine alkohol. Lsg. von Brucin, Zufügen von Br, bis eine tiefrote Lsg. entsteht, Ab-

dunstenlassen dieser Lsg., Versetzen des sirupösen Rückstandes mit Ä., Lösen in wenig A. und Fällen mit Ä. resultierte ein rotes Pulver, sl. in W., ll. in A., fast unlöslich in Ä., das anscheinend ein Gemisch von $C_{21}H_{22}O_4N_2Br + 2H_2O$ und $C_{22}H_{24}O_4N_2Br \cdot HBr + H_2O$ darstellt. — Die Einw. von trockenem Cl auf Brucin stellt eine gute Rk. auf dasselbe, auch bei Ggw. anderer Alkaloide dar; das Reaktionsprod. färbt sich bei Ggw. selbst sehr geringer Mengen Brucin beim Kochen mit A. bleibend rot. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe A. 464—69. [3/7.]* Krakau. Chem. Lab. der Staatsgewerbeschule.) BUSCH.

Hermann Leuchs und Rudolf Anderson, *Über Derivate des Bisapomethylbrucins. XII. Mitteilung über Strychnosalkaloide.* (XI. vgl. S. 962.) Das in der vorigen Mitteilung beschriebene Bisapomethylbrucin konnte nicht durch Entmethylierung von Brucin, sondern nur auf die früher beschriebene Art und Weise dargestellt werden. — Die relative Beständigkeit des Nitrats gegen $\frac{1}{1}$ -n. HNO_3 (vgl. den experimentellen Teil) spricht dagegen, daß die so leicht verlaufende oxydative Spaltung des Brucins in Methylnitrit und Chinon nach I. verläuft, sondern man wird sie vielmehr durch eine Art von Chinitrofbildung nach II. erklären müssen.



Mit sehr k. konz. HNO_3 erfolgt dagegen Nitrierung (vgl. III.) und zugleich Aboxydation von zwei Wasserstoffatomen; das so entstehende Salz dieses Nitrokörpers geht sehr leicht in Kakothelin über und dürfte demnach als weiteres Zwischenprod. nach dem Chinon bei der norm. Darst. des Kakothelins aus Brucin anzusehen sein; die B. des Kakothelins erfolgt also nicht unter Aufnahme von 1 At. O, sondern unter Wasseranlagerung nach vorangegangener Entfernung von 2 H-Atomen. Die Rückverwandlung der methyfreien Base in Brucin gelang nicht, wohl aber ihre Überführung in ein Brucindimethylsulfat (IV.), wodurch die Formel des Ausgangsmaterials eine Bestätigung findet; aus diesem konnte das Dimethylsulfat nicht



abgespalten werden, wohl aber die Methylschwefelsäure unter B. eines Betains, des von MOUFANG und TAFEL (LIEBIGS Ann. 304. 42; C. 99. I. 361) untersuchten Methylbrucins (V.). Die von diesen schon sichergestellte Konstitution bestätigten Vff. durch Darst. eines N-Acetylderivats u. einer dem Kakothelin entsprechenden Verb., in der die Betainbindung jedenfalls wieder unter Anlagerung von HNO_3 aufgelöst ist, worauf sich die Säureamidgruppe des Brucins zurückgebildet hat.

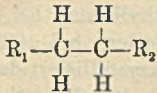
Nitrat des Bisapomethylbrucins, $C_{21}H_{22}O_4N_2, HNO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, B. aus dem rohen Alkaloid bei 2-stdg. Behandlung mit $\frac{1}{1}$ -n. HNO_3 unter Kühlung mit einer Kältemischung; schwach gelb gefärbte Blättchen oder Prismen, aus w. W., verliert das W. bei 78° . — HBr-Salz: $C_{21}H_{22}O_4N_2, HBr + 2H_2O$, B. aus der Base mit HBr (D. 1,49) + W. unter gelindem Erwärmen; farblose Nadeln; gibt das Krystallwasser bei 100° im Vakuum über Pentoxyd ab. — $C_{21}H_{22}O_4N_2, 2HCl, ZnCl_2 + H_2O$, B. aus dem Hydrochlorid in konz. HCl mit $ZnCl_2$ u. $\frac{1}{1}$ -n. HCl; massive Krystalle; verliert im Vakuum über Pentoxyd bei 135° das 1 Mol. W., das an der Luft rasch wieder aufgenommen wird. — *Diacetylbisapomethylbrucin*, $C_{23}H_{26}O_6N_2$, B. aus der Base mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat bei Siedetemp.; Na-

deln, aus Lg., F. im evakuierten Röhrchen 232—233°; sl. in den meisten Mitteln, swl. in Ä. und PAc., wie in W., das sich damit stark rötlich färbt; reagiert stark alkal. und wird deshalb von verd. SS. sofort aufgenommen. — *Nitrobisapomethyldehydrobrucin*nitrat, $C_{31}H_{19}O_6N_3$, $HNO_3 + 3H_2O$, B. aus Apomethylbrucin bei -5° mit konz. HNO_3 ; orangefarbene Nadeln, aus konz. HNO_3 ; verliert bei 100° im Vakuum über P_2O_5 das Krystallwasser; wl. in k. W., ll. in w., krystallisiert daraus in Nadeln oder dünnen Prismen; gibt mit Zinnchlorür oder mit schwefliger S. und HCl eine violette Lsg.; geht durch weitere Einw. von 10%ig. HNO_3 in der Wärme in das Hydrat, das *Kakothelin*, $C_{21}H_{21}O_7N_3$, $HNO_3 + H_2O$, über, das man auch direkt aus Apomethylbrucin durch Lösen des Hydrochlorids unter gelindem Erwärmen in 10%ig. HNO_3 erhält. — *Jodmethylat des Bisapomethylbrucins*, $C_{32}H_{25}O_4N_2J + H_2O$, B. aus dem Alkaloid in Methylalkohol mit CH_3J im Rohr bei 90° ; Nadeln, aus h. Methylalkohol, F. gegen 280° unter Zers.; verliert bei 78° im Vakuum über Pentoxyd 1 Mol. W.; färbt sich am Licht schwach gelb; zl. in h. Methyl-, weniger in Äthylalkohol, kaum l. in anderen organ. Mitteln; ll. in verd. SS. und Alkalien, zwl. in W.; gibt mit HNO_3 die rote Farbenrk. wie das Stammalkaloid selbst; die wss. Lsg. reagiert neutral auf Lackmus; gibt mit Ferrosulfat eine grüne Färbung, mit $FeCl_3$ einen rotbraunen Nd., beim Erwärmen eine dunkelrote Lsg., mit NaOH beim Erhitzen Rotfärbung.

Brucindimethylsulfat, $C_{25}H_{32}O_8N_2S + 2\frac{1}{2}H_2O$ (IV.), B. aus salzsaurem Bisapomethylbrucin in $\frac{2}{5}$ -n. NaOH mit ca. 30 Mol. Dimethylsulfat unter gelegentlichem Kühlen in W.; Nadeln, aus h. absol. A.; aus der übersättigten Lsg. in A. erhält man bisweilen sechseckige Blättchen, die beim Umkrystallisieren oder Impfen mit den Nadeln in diese verwandelt werden können; aus der konz., wss. Lsg. kann man auch eine Abscheidung in zugespitzten Prismen beobachten; verliert bei 100° im Vakuum über P_2O_5 das Krystallwasser; F. 268° (Zers.); sl. in W.; fällt auf Zusatz von Alkali sofort aus, nicht auf Zusatz von SS.; wl. in k. A., zll. in w., sl. in Methylalkohol, kaum l. in anderen neutralen organ. Mitteln; schmeckt stark bitter und gibt die rote Brucinrk. Entsteht auch aus Brucin selbst in Chlf. mit Dimethylsulfat. — *Methylbrucin*, $C_{24}H_{30}O_5N_2 + 5H_2O$ (V.), B. aus Brucindimethylsulfat in W. mit $\frac{2}{5}$ -n. NaOH in der Hitze; Nadeln, aus W. + Aceton, verliert im Vakuum bei 100° 16,5%, bei 135° , anscheinend unter geringer Zersetzung, noch langsam 1% W. (für 5 Mol. 17,44% berechnet) und ist dann äußerst hygroskopisch; F. bei raschem Erhitzen gegen 300° (Zersetzung); die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach alkal.; ist so gut wie geschmacklos; l. in konz. HNO_3 mit hellgelber Farbe, die sich beim Erwärmen nicht ändert, ebenso in k. verd.; hier tritt aber in der Wärme die rote Brucinreaktion ein. — *Acetylderivat*, $C_{26}H_{32}O_6N_2 + 5H_2O$, B. aus Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat bei Siedetemp.; farblose Tafeln, aus Essigester; verliert bei 100° im Vakuum das Krystallwasser; sintert lufttrocken stark gegen 120° , wird wieder fest u. schm. scharf bei $157-158^\circ$; ll. in W., verd. SS. u. Alkalien, A., Chlf., zl. in h. Essigester, wl. in k. u. in Aceton; die wss. Lsg. reagiert auf Lackmus schwach alkal. und schmeckt stark bitter. — *Methylnitrat der Kakothelinbase*, $C_{21}H_{21}O_7N_3$, $CH_3 \cdot NO_3 + 2H_2O$, B. aus Methylbrucin in 10%ig. HNO_3 bei Siedetemp.; orangefarbene Täfelchen, wird beim Erhitzen allmählich dunkel u. scheint gegen 280° , ohne zu schm., völlig zu verkohlen; rasch erwärmt, verpufft es noch leichter als Kakothelin; entsteht auch in geringerer Menge mit stark abgekühlter konz. HNO_3 ; gibt in salzsaurer Lsg. mit SO_2 eine violette Lsg. u. nach einiger Zeit eine Abscheidung violetter Prismen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3040—49. 11/11. [14/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

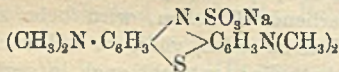
Hermann Leuchs und Walter Geiger, *Über die Isolierung einer vierten Brucinsulfosäure. XIII. Mitteilung über Strychnosalkaloide.* (XII. vgl. vorstehendes

Referat.) Vf. haben in vorliegender Arbeit die Existenz einer vierten isomeren Brucinsulfosäure sichergestellt; infolgedessen muß die erste Formulierung (nebenstehend) als Ausdruck für die reagierende Gruppe angesehen werden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3067; C. 1909. II. 1470). — Die Rk. zwischen Brucin, Braunstein u. SO₂ wurde wie früher ausgeführt. Säure I konnte nicht immer durch Krystallisation aus heißem W. rein erhalten werden,



aber immer durch Umlösen aus 13 Volumteilen 80% ig. A.; bei einem solchen Vers. blieben einige Prozent im h. A. ungel.; diese Menge löste sich erst in 169 Tln. sd. W., bildete daraus an den Ecken abgeschrägte Prismen und stellte eine neue *Brucinsulfosäure IV*, C₂₂H₂₀O₇N₂S + 4H₂O, dar; [α]_D²⁰ = -122,2° (0,0593 g getrocknete Substanz in 2,5 ccm 1/10-n. Lauge; verliert bei 105° im Vakuum über P₂O₅ 4 Mol. H₂O. Auch die Säure II enthält manchmal geringe Mengen der neuen S. — Bei der Verarbeitung von 120 g Brucin entsteht die Säure IV in einer Menge von mindestens 3,6 g. — Folgende Zusammenstellung gibt einen Vergleich der Löslichkeiten in sd. W. u. der Drehung der vier Säuren: Säure I, 1:12; [α]_D²⁰ = -242°. — Säure II, 1:55; [α]_D²⁰ = +29°. — Säure III, 1:55; [α]_D²⁰ = +157°. — Säure IV, 1:170; [α]_D²⁰ = -122°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3049-51. 11/11. 14/10.) Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Busch.

Hugo Weil, Karl Dürrschnabel und Paul Landauer, *Über Einwirkung von schwefliger Säure und von Sulfiten auf Farbstoffe verschiedener Klassen*. (Vgl. DÜRRSCHNABEL, WEIL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3492; C. 1905. II. 1631.) Schweflige Säure entfärbt eine wss. Lsg. von *Methylenblau* bei mehrtägigem Stehen, und es scheiden sich nicht beträchtliche Mengen von gelben Krystallen aus, die aus W. und etwas schwefliger S. umkrystallisiert werden und am besten den Formeln C₃₂H₃₆O₈N₆S₅ + 5H₂O oder 4 1/2 H₂O entsprechen, gleichzeitig sauren und basischen Charakters sind und wohl auf zwei Methylenblaureste drei Sulfogruppen enthalten. Sie sind bemerkenswert beständig gegen schmelzendes Alkali, zers. sich aber schließlich vollständig damit. Bei nicht zu lange dauernder Einw. von Essigsäureanhydrid wurde ein grünliches hygroskopisches Pulver von der Zus. C₃₆H₃₀O₁₁N₆S₅ gebildet, das einmal aus verd. Essigsäure krystallisiert erhalten werden konnte. — Die Einw. von neutralem Sulfit auf Methylenblau vollzieht sich in der Weise, daß Leukomethylenblau, C₁₆H₁₉N₃S, gebildet wird, wobei als Zwischenprod. ein stark gefärbter, bronzeglänzender Nd. beobachtet wurde, der wahrscheinlich aus (aschehaltigem) schwefligsaurem Methylenblau besteht. Beim Erwärmen in der Lsg. entfärbt er sich und gibt Leukoblau. — Natriumdisulfit bewirkt nach einiger Zeit ebenfalls Entfärbung der Methylenblaulsg.; es entsteht zunächst ein mattblau gefärbter Nd., welcher rasch beim Erwärmen in eine gelbe krystallisierte Ausscheidung von *Leukomethylenblausulfosäure*, C₁₆H₁₉O₅N₃S₂ + 2H₂O (gelb, krystallinisch, l. in NH₃ und SS.), übergeht. Dunstet man die Mutterlauge bei niedriger Temp. vorsichtig ein, so erhält man silberglänzende Blättchen von großer Löslichkeit, die sich an der Luft augenblicklich blau färben und vielleicht eine Sulfaminsäure von nebenstehender Konstitution vorstellen, die beim Erwärmen teils in Sulfosäure übergeht, teils unter B. von Leukoblau gespalten wird.



Aus *Methylen grün* (*Nitromethylenblau*) und schwefliger Säure bildet sich keine dem Methylenblauerivat ähnliche Verb., sondern es entsteht *Nitroleukomethylenblausulfosäure*, C₁₆H₁₈O₅N₄S₂; dunkelbräunliche Krystalle; l. in Alkalien u. verd. Mineralsäuren; die Substanz von ausgesprochen sauren Eigenschaften läßt sich zu einem grünen Farbstoff oxydieren. In der schwefligsauren Mutterlauge

befinden sich basische Körper, die sich rein blau oxydieren u. vermutlich Aminoverbb. sind. Reduziert man die fertige Nitroleukosäure mit Zn u. HCl, so erhält man das gelbe, krystallinische *Zinksalz einer Aminoleukomethylenblausulfosäure*, $\text{Zn} \cdot \text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{N}_8\text{S}_4$, welches ein rein blaues Oxydationsprod. liefert.

Meldolablau (Neublau) läßt sich durch schweflige Säure rasch entfärben; aus der Lsg. kann man ein schön krystallisiertes Prod. gewinnen, das trotz seiner geringen Löslichkeit in Alkalien eine *Leukomeldolablaumonosulfosäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$, vorstellt; braune, im reinen Zustand fast farblose Krystalle mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (aus viel W. und etwas Disulfit); wl. in W., A. und Alkalien.

Indamine mit freien Aminogruppen geben mit schwefliger Säure, bezw. Disulfit Leukodisulfosäuren. Das tetramethylierte Indamin liefert glatt eine Monosulfosäure. Die erstgenannten Indamine werden durch SO_2 nicht glatt reduziert, vermutlich weil diese S., sowie die entstehende Schwefelsäure auch spaltend wirken; die Reduktion erfolgt glatt mit Disulfit. — *Leukophenylindamindisulfosäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}_2$; Blättchen (aus h., disulfithaltigem W.); ll. in Alkalien; beschrieben wird auch die B. von Leukotolyindamindisulfosäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}_2$, und Leukophenyltolylindamindisulfosäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}_2$. *Tetramethylphenylindamin*; entsteht beim Zusammenoxydieren von salzsaurem Aminodimethylanilin, Dimethylanilin und Chromatlg.; das Chlorzinkdoppelsalz bildet kupferglänzende Krystalle. Die *Leukomonosulfosäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$, bildet Krystalle, die ll. sind in verd. Mineralsäuren.

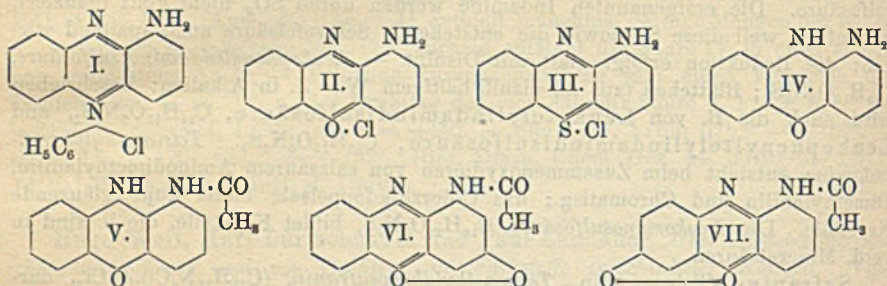
Safranine (Tolusafranin, *Tetramethylphenosafranin*, $(\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{Cl})_2\text{ZnCl}_2$, dargestellt aus dem Chlorzinkdoppelsalz des Tetramethylindamins mit salzsaurem Anilin und Na_2CrO_4 ; beständige Krystalle), Induline u. Rhodamine werden durch schweflige Säure nicht einmal spurenweise entfärbt; nach einiger Zeit scheiden sich wl. stark gefärbte Salze ab, die stets schweflige S. enthalten, in trockenem Zustand aber nie frei von Sulfaten zu erhalten waren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3172—79. 11/11. [4/10.] Chem. Lab. H. WEIL München.) BLOCH.

F. Kehrman und L. Löwy, *Über 1-Aminophenazoxonium*. In der früheren Arbeit von KEHRMANN und RIERA y PUNTI (S. 1458) wurde 1-Aminophenylphenazonium (I.) aus 1,3-Diaminophenylphenazonium durch Entfernung der in 3 befindlichen Aminogruppe erhalten. Die entsprechenden Verbb. 1-Aminophenazoxonium (II.) u. 1-Aminophenazthionium in analoger Weise darzustellen, gelang nicht wegen der großen Unbeständigkeit dieser beiden Verbb. Dagegen erhält man sie recht gut durch Reduktion und Oxydation der 1-Nitroderivate des Phenazoxins und Phentiazins. — *1-Aminophenazoxin* (IV.); das Chlorhydrat wird gewonnen durch Behandeln von Nitrophenazoxin in A. mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$; schwach rosa gefärbte Nadelchen aus sd. W. durch konz. HCl; wl. in k. W. und verd. HCl; sd. W. löst reichlich, doch oxydiert sich die Lsg. ziemlich schnell und wird trüb violett. — *Monoacetylderivat* (V.), durch Erwärmen des Chlorhydrats mit Acetanhydrid und Na-Acetat + einer Spur Zinkstaub; farblose, glänzende Nadeln aus A.; schm. gegen 197° unter Zers.; ll. in A. und Eg., besonders in der Wärme; unl. in W. Liefert bei der Oxydation mit FeCl_3 zuerst Acetaminophenazoxonium, welches sehr unbeständig ist und sich äußerst schnell durch weitere Oxydation in ein Gemisch zweier Acetaminophenazoxone verwandelt.

Salze des 1-Aminophenazoxoniums (II.); das Chlorid entsteht, wenn man Aminophenazoxinchlorhydrat in W. mit FeCl_3 behandelt und mit NaCl aussalzt; grünschwarze, glitzernde Kryställchen. Löst sich, frisch dargestellt, in W. anfangs unverändert mit grüner Farbe; nach wenigen Minuten, viel schneller in der Wärme, tritt Zers. ein unter Ausscheidung eines violettbraunen, flockigen Nd. Enthält die wss. Lsg. viel Chlorionen in Form von NaCl oder HCl, so ist sie haltbarer, immerhin

nicht länger als einige Stdn. Auch die grüne Lsg. in A. wird unter Zers. bald mißfarbig. Die violettrote Lsg. des Chlorids in k., konz. H_2SO_4 wird durch viel Eis grün. — Nitrat, durch Fällung mit $NaNO_3$; glänzende, schwarzgrüne Nadelchen; scheint im trocknen Zustande längere Zeit haltbar zu sein. — Liefert mit Platinchlorwasserstoff das Pt-Doppelsalz, $(C_{12}H_{10}ON_2Cl)_2PtCl_4$; blauglänzende, fast schwarze Kryställchen; in k. W. mit grüner Farbe merklich l. Löst sich in konz. H_2SO_4 orangerot, offenbar unter Veränderung; durch Eis wird die Lsg. erst gelbgrün, dann bläulichgrün. — Bromid ist schwerer l. als das Chlorid, sonst diesem analog. — Jodid, in W. fast unl., dunkelgrüne, mkr. Kryställchen.

Acetaminophenazoxone (VI. und VII.), durch Behandeln von 1-Acetaminophenazoxin in A. mit $FeCl_3$ -Lsg.; man erhält zuerst glänzend rote Nadeln. Durch

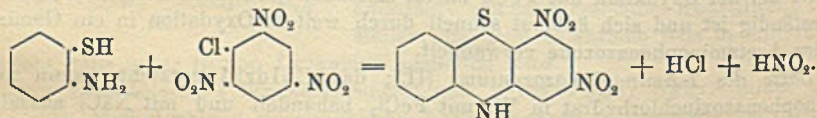


Fraktionieren aus sd. W. läßt sich das Prod. in zwei Substanzen zerlegen: Flache, gelblichrote Nadeln und glitzernde, dunkelrote Körnchen; beide schm. unscharf bei ca. 215° , zeigen jedoch verschiedene Farbrkk. mit H_2SO_4 ; die gelbrote Lsg. wird durch Eis braunrot, bezw. schmutzig violett, durch viel W.

werden beide wieder gelbrot. (Nur die Nadeln wurden analysiert.) Durch w. verd. H_2SO_4 werden beide Körper verseift. — *1-Acetamino-3-aminophenazoxonium* (VIII.). Das $ZnCl_2$ -Doppelsalz erhält man aus dem Chlorid des 1,3-Diaminophenazoxoniums, Acetanhydrid u. $ZnCl_2$; glänzende, schwarze Kryställchen. Durch $NH_4Cl + NH_3$ wird hieraus die Base gewonnen; citronengelbe, verzifelte Nadelchen aus der Lsg. des Chlorids in A. $+ NH_3$; F. 185 bis 190° unter Zersetzung; wird beim Erhitzen der alkoh. Lsg. zers. — Chlorid, $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl + H_2O$, schwach metallisch grünlänzende, dunkelrote Prismen aus h. W. durch $NaCl$; das H_2O entweicht nicht bei 110° . — $(C_{14}H_{12}O_2N_3Cl)_2PtCl_4$, braunrotes, krystallinisches Pulver; in W. so gut wie unl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3006—11, 11/11. [11/10.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.)

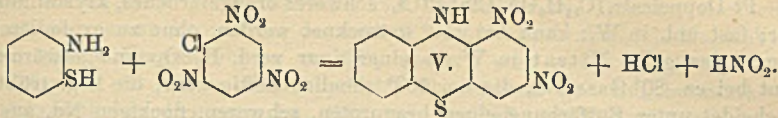
JOST.

F. Kehrmann und J. Steinberg, Über einige Derivate des 1,3-Diaminophenazthioniums. Nach MITSUGI, BEYSCHLAG, MÖHLAU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 927; C. 1910. I. 1725) vollzieht sich die Einw. von *o*-Aminothiophenol auf Pikrylchlorid folgendermaßen:



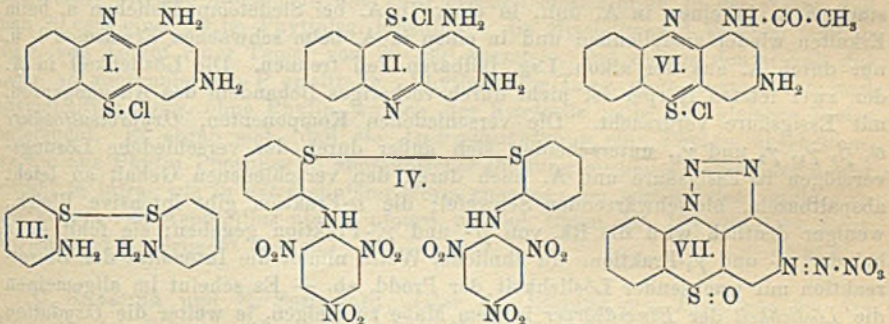
Wäre diese Ansicht richtig, so müßte die Formel des 1,3-Diaminophenazthioniums (I.) in die des 2,4-Diaminophenazthioniums (II.) umgewandelt werden. Vf. haben nun den bestimmten Beweis erbracht, daß obige Anschauung falsch ist, und daß

die Rk. so verläuft, wie es KEHRMANN, SCHILD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2605) angegeben hatten:



Mit dem Disulfid des o-Aminothiophenols (III.) kondensiert sich Pikrylchlorid in n. Weise unter B. des Dipikrylderivats (IV.), welches durch vorsichtige Reduktion mit Schwefelnatrium in 2 Mol. Pikrylaminothiophenol zerfällt. Da nun dieses mit dem direkten Einwirkungsprod. des Pikrylchlorids auf Aminothiophenol identisch ist, so sind auch die aus ihm durch weitere Umwandlung gewonnenen Körper mit den früher beschriebenen identisch.

Dipikryldiaminodiphenyldisulfid (IV.), aus Pikrylchlorid und o-Diaminodiphenyldisulfidchlorhydrat in h. A. + krystall. Na-Acetat; Krystalle aus sd. Xylol. — Liefert in A. mit Schwefelnatrium zunächst Pikrylaminothiophenolnatrium, welches dann beim Erwärmen mit NaOH 1,3-Dinitrophenanthiazin übergeht; Krystalle aus A.; ist identisch mit dem früher aus o-Aminothiophenol u. Pikrylchlorid direkt erhaltenen



Prod. — 1-Acetamino-3-aminophenazthionium (VI.), aus 1,3-Diaminophenazthioniumchlorid u. Essigsäureanhydrid + $ZnCl_2$; das zunächst entstehende $ZnCl_2$ -Doppelsalz (schweres, violetschwarzes Krystallpulver) wird durch Behandeln mit NH_4Cl + NH_3 , dann mit HCl in das Chlorid übergeführt; lange, feine Nadeln mit violetter Metallglanz aus A.; ll. in W., etwas weniger l. in A. Die Lsgg. zeigen Dichroismus; sie sind bei durchfallendem Licht in dünner Schicht schmutzig grün, in dicker purpurrot in W., violett in A. NH_3 und $NaOH$ fällen die Base vollständig als ziegelroten, flockig-krystallinischen Nd.; ziegelrote, verfilzte Nadelchen aus der Lsg. des Chlorids in 50%ig. A. durch NH_3 ; l. in A. und Ä. (orangerot); unl. in W.; zieht CO_2 aus der Luft an und zers. sich beim Kochen der alkoh. Lsg. Es ist zweifelhaft, ob das n. Anhydrid $C_{14}H_{11}ON_3S$ vorliegt. — Nitrat, in W. fast unl. Nadelchen; l. in sd. W. — Jodid, dunkelgrüne Flocken; l. in sd. W. — Chloroplatinat, $(C_{14}H_{12}ON_3ClS)_2PtCl_4$, grünschwarzer, feinkrystallinischer Nd.; so gut wie unl. in W. — Aurochlorat, $(C_{14}H_{12}ON_3ClS)AuCl_4$, brauner, unl., krystallinischer Nd. — Dichromat, grüne Flocken; unl. in W.

Einw. von HNO_2 auf 1,3-Diaminophenazthionium. Löst man Diaminophenazthioniumchlorid in k., verd. H_2SO_4 und behandelt mit $NaNO_2$ -Lsg., dann mit A., so bilden sich schwarze, krystallinische Krusten, die sich in lauwarmem W. + wenig verd. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe lösen. Beim Aussalzen mit $NaNO_3$ gewinnt man ein Nitrat (VII.); braungelbe Nadelchen; wl. in k. W., leichter in w. W. mit orange-gelber Farbe. Erhitzt man die Lsg. zum Sieden, so trübt sie sich

unter Gasentw. und Ausscheidung eines dunkelroten Nd. Bei einem Vers., das trockne Salz zu zerreiben, verpuffte es unter Feuererscheinung mit ziemlicher Heftigkeit. — Pt-Doppelsalz, $(C_{12}H_9ON_3ClS)_2PtCl_4$, schweres orangefarbenes, krystallinisches Pulver; fast unl. in W.; kann bei 110° getrocknet werden, ohne zu explodieren. — Löst man das gelbe Nitrat in W. + einer Spur verd. H_2SO_4 und erwärmt, so beginnt bei ca. 80° Gasentw., die bei 100° ziemlich heftig wird; die Lsg. trübt sich und scheidet unter Entfärbung einen braunroten, schweren, flockigen Nd. aus, der durch Umlösen nicht in krystallisierten Zustand übergeführt werden konnte. Die Analyse ergab die Zus. $C_{12}H_9ON_3S$. Die Verb. enthält fast 1 Atom O weniger, als sich ergeben müßte, wenn die Diazogruppe durch OH ersetzt worden wäre; das verloren gegangene O-Atom dürfte das an S gebundene der Sulfoxydgruppe sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3011—17. 11/11. [11/10.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.)
JOST.

J. Buraczewski und L. Krauze, *Über Oxyprotosulfosäure. I. Mitteilung.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 153; C. 1911. I. 1367.) Der aus der h. Eisessiglsg. beim Erkalten ausfallende Nd. ist nicht identisch mit dem aus der essigsäuren Lsg. durch Ä. fällbaren Teil. Der aus Ä. fällbare Teil läßt sich durch Kochen mit starkem A. in einen in A. unl., in einen in A. bei Siedetemp. löslichen u. beim Erkalten wieder ausfallenden und in einen in A. beim schwachen Erwärmen l. u. nur durch Ä. aus der alkoh. Lsg. fällbaren Teil trennen. Die Löslichkeit in A. der zwei letzten Körper ist nicht durch vorheriges Behandeln des Ausgangsprod. mit Essigsäure verursacht. Die verschiedenen Komponenten, *Oxyprotosulfosäure* α , β , γ_1 , γ_2 und γ_3 , unterscheiden sich außer durch das verschiedene Lösungsvermögen in Essigsäure und A. auch durch den verschiedenen Gehalt an leicht abspaltbarem, bleischwärenden Schwefel; die α -Fraktion gibt intensive Bleirk., weniger deutlich wird die Rk. von β - und γ_1 -Fraktion gegeben; sie fehlt ganz bei der γ_2 - und γ_3 -Fraktion. In ähnlicher Weise nimmt die Intensität der Biuretreaktion mit wachsender Löslichkeit der Prodd. ab. — Es scheint im allgemeinen die Löslichkeit der Eiweißkörper in dem Maße zu steigen, je weiter die Oxydation fortgeschritten ist, wenn man im Sinken des Gehaltes an leicht abspaltbarem Schwefel den Maßstab der Oxydation erblickt. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe A. 425—31. Juni. [3/7.*])
BLOCH.

Physiologische Chemie.

J. Buraczewski, L. Krauze und A. Krzemecki, *Über Diastase.* (Vorläufige Mitteilung.) Vff. haben bei der Einw. von Br, resp. J auf Diastase (Diastase absolut Ph. japon. III von E. MERCK) in methylalkoh. Suspension 6,23% Br, resp. 9,0% J enthaltende Körper isoliert. Beim Erwärmen dieser Körper auf dem Wasserbade mit W., Abfiltrieren von dem ungel., grauweißen Teil, der den Charakter eines brom-, resp. jodhaltigen Proteinstoffes besitzt, und Fällen des Filtrats mit größeren Mengen von absol. A. wurden Körper erhalten, die den Charakter eines Kohlenhydrats besitzen, das in seinem Verhalten gegen Jodjodkaliumlsg. vollkommen der gewöhnlichen Stärke ähnlich ist; die ursprüngliche Handelsdiastase dagegen gibt mit Jodjodkaliumlsg. keine Blaufärbung. Bei der Einw. der unveränderten Diastase oder beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren wird dieses Kohlenhydrat über dextrinartige Prodd. verzuckert; es gibt eine Orcinreaktion, und aus verzuckerten Prodd. konnte mit Phenylhydrazin ein Osazon vom F. 156—157° erhalten werden. Die nach kurzem Kochen der Handelsdiastase mit sehr verd.

Mineralsäuren (ca. 2%) erhaltene Lsg. gibt ebenfalls Blaufärbung mit Jodjodkaliumlsg.

Auf Grund dieser Verss. schließen Vff. folgendes: Die Diastase ist nicht als ein Proteinkörper zu betrachten, der nach WRÓBLEWSKI Araban, ein Kohlenhydrat, nur als stetige Verunreinigung enthält, sondern eine wenig stabile Verb. eines Proteinkörpers mit einem Kohlenhydrat. Ob letzteres gewöhnliche Stärke oder ein stärkeähnliches Pentosan ist, läßt sich vorläufig nicht bestimmt behaupten. Das nach WRÓBLEWSKI die Diastase stets begleitende Araban muß nach Verss. der Vff. schon ein dextrinartiges Umwandlungsprod. des Kohlenhydrats sein. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe A. 369—70. [12/6.*] Krakau. Chem. Lab. der Staatsgewerbeschule.)
BUSCH.

Arthur W. Dox und Ross Golden, *Phytase in niederen Pilzen*. (Vgl. S. 1042.) RAULINSCHÉ Nährlsg., deren Zus. in der Weise abgeändert war, daß sie nur 0,02% saures NH_4 -Phosphat und nur die Hälfte der vorgeschriebenen Menge Weinsäure enthielt, wurde aus Reinkulturen von *Aspergillus niger*, *Aspergillus fumigatus* und *Aspergillus clavatus* inokuliert. Nachdem die Kulturen eine oder 2 Wochen alt geworden waren, wurden Mycel und das filtrierte Kulturmedium gesondert auf die Ggw. einer Phytase untersucht, und zwar geschah diese Unters. in der Weise, daß man 20 ccm einer 1%ig. Phytinlsg. hinzufügte, die Mischungen 2 Wochen lang in Ggw. von Toluol einer Temp. von 28—30° aussetzte, und sodann den Gehalt der Lsgg. an anorganischem P ermittelte. Phytinhaltige Lsgg. ohne Enzymzusatz und enzymhaltige Lsgg. ohne Phytin wurden der Kontrolle halber in gleicher Weise untersucht. Es ergab sich, daß die *Aspergilluskulturen* eine *Phytase* abscheiden, welche aus Phytin Phosphor in anorganischer Bindung abspaltet. Das Enzym war sowohl in intra- wie in extracellulärer Form zugegen; am wirksamsten zeigte sich das Enzym von *Aspergillus niger*. (Journ. of Biol. Chem. 10. 183—86. Okt. Iowa Agricultural Experiment Station.)
HENLE.

C. Ravenna und M. Zamorani, *Über die Bildung von Blausäure bei der Keimung der Samen*. (Gazz. chim. ital. 41. II. 74—81. — C. 1910. II. 1935.)
ROTH-Cöthen.

Julius Bauer, *Über die Quellbarkeit von Nervengewebe*. Bekanntlich wird die sog. „Hirnschwellung“ neuerdings auf eine erhöhte Quellbarkeit der Kolloide des Zentralnervensystems und diese letztere wiederum auf eine Anhäufung von Milchsäure, Nucleinsäure und anderen SS. zurückgeführt. Um nun festzustellen, ob erhöhte Säuerung überhaupt eine erhöhte Quellbarkeit der Hirnkolloide verursacht, wurde die Quellung von Rückenmarks- und Gehirnstückchen sowie von isolierter weißer und grauer Hirnsubstanz unter dem Einfluß verschiedener SS. studiert. Dabei zeigte sich, daß das Nervengewebe sich bei der Quellung anders verhält als die bisher untersuchten Organgewebe und eiweißartigen Kolloide (Fibrin, Gelatine, Leim, Agar, Muskel): SS. wirken entquellend auf Nervengewebe. Unter diesen Umständen ist die Kolloidtheorie des Ödems für das Nervengewebe einstweilen abzulehnen, und es kann überhaupt der kolloidchemische Gesichtspunkt nicht als der für die Entstehung des Ödems einzig maßgebende betrachtet werden. Vielmehr dürfte eine Schädigung und abnorme Durchlässigkeit der Gefäßwände nach wie vor als Hauptursache des Ödems anzusehen sein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 112—16. Sept. Wien. Neurolog. Inst. d. Univ.)
HENLE.

Lafayette B. Mendel und William C. Rose, *Experimentelle Studien über Kreatin und Kreatinin. I. Die Rolle der Kohlenhydrate beim Kreatin-Kreatininstoffwechsel*. Nachdem festgestellt worden war, daß Kaninchen normalerweise

Kreatin im Harn nicht ausscheiden, ließ man 4 Kaninchen mehrere Tage hindurch fasten, und untersuchte ihren Harn täglich auf seinen Gehalt an Gesamt-N, NH_3 , Kreatin und Kreatinin. Bereits am zweiten Fasttage trat Kreatin im Harn auf, und die Menge desselben nahm bis zum Tode der Tiere ziemlich gleichmäßig zu, wogegen die Kreatininausscheidung verhältnismäßig konstant blieb. Alsdann wurde der Einfluß einer Kohlenhydratdiät auf die Kreatinausscheidung in der Weise untersucht, daß man Kaninchen, die im übrigen keine Nahrung erhielten, eine völlig N- und fettfreie Kohlenhydratkost, und zwar in der Regel 1. Stärke verabfolgte, und wiederum den Gehalt des Harns an Gesamt-N, Kreatin u. Kreatinin ermittelte. Es zeigte sich, daß unter der Einw. der Kohlenhydratfütterung die Kreatinausscheidung nachließ, u. bei hinreichender Kohlenhydratzufuhr vollständig aufhörte. Verfütterung von Fett oder von Fett und Eiweiß hatte dagegen auf die Kreatinausscheidung der fastenden Kaninchen keinen Einfluß. — Ein fastender Hund, welchem zwecks Entfernung des Glykogens aus der Leber wiederholt Phlorrhizin injiziert wurde, schied unter der Einw. dieser Behandlung gleichfalls beträchtliche Mengen Kreatin aus; ebenso verhielt sich ein zweiter Hund, welchem man, um die Leberzellen zur Degeneration zu bringen, Phosphoröl injiziert hatte. — Die Verss. lassen den Schluß zu, daß Ausscheidung von Kreatin im Harn von Säugetieren im wesentlichen auf einer Störung des Kohlenhydratstoffwechsels beruht. (Journ. of Biol. Chem. 10. 213—53. Oktober. New Haven, Connecticut. YALE Univ.)

HENLE.

Lafayette B. Mendel und **William C. Rose**, *Experimentelle Studien über Kreatin und Kreatinin. II. Der Kreatingehalt des Muskels im Hungerzustand.* Es wurde der Kreatingehalt der Muskeln hungernder Kaninchen u. Hühner bestimmt und verglichen mit dem normaler Versuchstiere. Fast stets war der Kreatingehalt der Muskeln der Hungertiere beträchtlich höher als der der Muskeln der Kontrolltiere. Man muß demnach annehmen, daß im Hungerzustand eine gesteigerte B. von Kreatin im Organismus statthat. (Journ. of Biol. Chem. 10. 255—64. Oktober. New Haven, Connecticut. YALE Univ.)

HENLE.

William C. Rose, *Experimentelle Studien über Kreatin und Kreatinin. III. Die Kreatinausscheidung im Säuglingsalter und während der Kindheit.* 39 Muster Harn, die von Kindern und jungen Leuten im Alter von 1—21 Jahren stammten, wurden auf ihren Gehalt an Kreatin untersucht. In fast allen Harnmustern von Kindern unter 15 Jahren war Kreatin zugegen. — Die Unters. der Muskeln eines neugeborenen Kindes ergab die Ggw. von 0,19% Kreatin (auf feuchten Muskel berechnet). (Journ. of Biol. Chem. 10. 265—70. Oktober. New Haven, Connecticut. YALE University.)

HENLE.

Frank P. Underhill und **Morris S. Fine**, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. Teil II. Die Verhinderung und Hemmung des Pankreasdiabetes.* (Forts. von S. 1702.) Zwei Hunde, denen das Pankreas vollständig extirpiert wurde, schieden bereits 2 Stdn. nach der Operation Zucker im Harn aus. Hunde, denen vor Ausführung der Pankreasektomie subcutan Hydrazin injiziert worden war, zeigten dagegen keine Glucosurie; in der Regel genügte zur Verhinderung derselben eine einzige Injektion von 0,05 g Hydrazinsulfat pro kg Körpergewicht, und diese wirkte für 2—4 Tage. Der Zuckergehalt des Blutes der mit Hydrazin behandelten und des Pankreas beraubten Tiere war subnormal. Wurde Hunden, die bereits an Pankreasdiabetes litten, subcutan Hydrazinsulfat injiziert, so hörte die Zuckerausscheidung im Harn auf. — Die Ggw. von Adrenalin in den Nebennieren

ließ sich auch nach der Hydrazinbehandlung noch deutlich nachweisen. (Journ of Biol. Chem. 10. 271—85. Oktober. New Haven, Connecticut. YALE University.)

HENLE.

F. W. Pavy und W. Godden, *Einige neuerdings festgestellte Tatsachen bezüglich Kohlenhydratstoffwechsel und Glucosurie*. Glucosurie kann durch 2 hauptsächlich Ursachen veranlaßt werden, 1. durch eine mangelhafte Einverleibung des aufgenommenen Zuckers in das Bioplasma (Lymphocyten oder Leukocyten des Blutes), 2. durch eine Dissociation des in das Bioplasma aufgenommenen Zuckers. Die Arbeit der Vff. befaßt sich mit dem ersteren Phänomen. Während bei oraler Administration von Glucose — bis zum Auftreten der alimentären Glucosurie nach excessiver Zuckerezufuhr — eine völlige Fixierung der eingegebenen Glucose erfolgt, tritt bei direkter rasch erfolgender Infusion von Zucker in die Blutbahn, schon in kleineren Dosen (1 g Dextrose pro kg Kaninchen) Glucosurie als Zeichen mangelhafter Fixation auf. Erfolgt die Infusion langsam, so kann hingegen sämtlicher Zucker fixiert werden, es erfolgt keine Glucosurie. In dieser Weise konnten innerhalb einem Zeitraum von 23 Minuten 2 Injektionen von 1 g pro kg gemacht werden, ohne daß Glucosurie auftrat. Das *Fixationsvermögen des Plasmas für Glucose* ist keine unveränderliche Größe. Durch gleichzeitige Injektion von 5%_{ig}. NaCl-Lsg. wird es bedeutend herabgesetzt. In derselben Weise können physiologische oder pathologische Ursachen einen modifizierenden Einfluß ausüben. (Journ. of Physiol. 43. 199—208. 20/10. London. Physiol. Lab. d. Univ.). GUGGENHEIM.

J. N. Langley, *Die Wirkung verschiedener Gifte auf die Effekte der Nervenreizung hauptsächlich in Beziehung zur Blase*. Aus den Veränderungen der elektrischen Reizbarkeit der die Blase innervierenden Nervenstämmen nach Injektion von Curare, Pilocarpin, Atropin, Nikotin werden Schlüsse auf die speziellen Vorgänge bei den Kontraktions- und Hemmungsvorgängen gezogen. Details vgl. Original. (Journ. of Physiol. 43. 125—81. 20/10. Cambridge. Physiol. Lab. d. Univ.). GUGGENHEIM.

N. Mutch und M. S. Pembrey, *Der Einfluß von Tetrahydro- β -naphthylamin auf die Temperatur und den Respirationsstoffwechsel*. Die Beobachtungen beziehen sich namentlich auf den Zusammenhang zwischen *Temperaturerhöhung und Muskel-tätigkeit nach Injektion von Tetrahydro- β -naphthylamin* (1—3 ccm einer 3%_{ig}. Lsg. pro kg Kaninchen). Durch eine Wrkg. auf das zentrale Nervensystem wird eine vermehrte Reizbarkeit erzeugt, welche von vermehrter Muskelbewegung oder Krämpfen begleitet ist. Dieser vermehrten Muskeltätigkeit entspricht eine Zunahme der O-Aufnahme und CO₂-Abgabe. Die Anästhetica (Chloral, Chlf.) haben einen deutlichen antagonistischen Effekt auf die durch Tetrahydronaphthylamin verursachte Temperatursteigerung und umgekehrt ist diese Base imstande die Chloralnarkose zu verhindern. Neben den, von zentraler Stelle ausgehenden Wrkgg. lassen sich Effekte (Kontraktion der Gefäße des Ohres, Pupillenerweiterung) beobachten, die wahrscheinlich durch Reizung des sympathischen Systems bedingt sind. (Journ. of Physiol. 43. 109—24. 20/10. Guy's Hospital. Physiol. Lab.). GUGGENHEIM.

H. H. Dale und P. P. Laidlaw, *Weitere Bemerkungen über die Wirkung von β -Imidazolyläthylamin*. Die blutgefäßerweiternde Wirkung des β -Imidazolyläthylamins (vgl. Journ. of Physiol. 41. 318; C. 1911. I. 579) konnte auch am Affen und am Huhn beobachtet werden. Sie ist eine direkte Wrkg. der Base und nicht durch sekundäres Freiwerden von Vasodilatin im Organismus veranlaßt (vgl. POPIELSKI Zentralblatt f. Physiol. 24. 1102; C. 1911. I. 1145). Die Vasodilation ist unabhängig von der Integrität der peripheren sympathischen Neurone, aber sie ist

nicht durch direkte Wrkg. auf die kontraktile Elemente des glatten Muskels bedingt. Nach intravenöser Injektion wird die Coagulationsgeschwindigkeit des Blutes leicht vermindert, die Ausflußgeschwindigkeit der Lymphe aus dem ductus thoracicus vergrößert. Auch in subletalen Dosen wird ein rascher und tiefer Temperaturfall erzeugt. Alle diese Effekte lassen enge Beziehungen zwischen Vorkommen von Histidinderivaten und wirksamen Organextrakten vermuten. — *Agmatin* (vgl. ENGLAND, KUTSCHER, Zentralblatt f. Physiol. 24. 479; C. 1910. II. 1395) hat auf den überlebenden Uterus der Katze eine relativ geringe kontrahierende Wrkg. Auf den Meerschweinchenuterus ist es in der Konzentration 1 : 2500 ohne Wrkg. (Journ. of Physiol. 43. 182—195. 20/10. London. Herne Bill. Physiol. Research Laboratories).

GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Charles B. Lipman, *Stickstofffixierung durch Hefen und andere Pilze*. Sieben Saccharomycesarten, 6 Varietäten von Pseudohefe, eine Mycodermaspezies (*Mycoderma vini*) u. 3 Schimmelpilze (*Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger* u. *Botrytis cinerea*) wurden auf ihre Fähigkeit, N zu fixieren, untersucht. Die Unters. geschah in der Weise, daß man aus 15—20 g Mannit, Dextrose, Maltose, Lactose oder Saccharose, 0,2 g K_2HPO_4 , 0,2 g $MgSO_4$, 0,02 g $CaCl_2$, 3 Tropfen einer 10%ig. Lsg. von $FeCl_3$ und 1000 ccm Leitungswasser oder destillierten W. eine Nährlsg. herstellte, dieselbe mit NaOH schwach alkal. machte, aus einer Reinkultur des zu untersuchenden Organismus inokulierte, nach 1-monatlicher Inkubation bei 26—28° den N-Gehalt der Lsg. bestimmte und denselben verglich mit dem einer sterilen Kontrollsg. Die sämtlichen untersuchten Organismen erwiesen sich als fähig, atmosphärischen N zu assimilieren. (Journ. of Biol. Chem. 10. 169—82. Oktober. University of California.)

HENLE.

H. C. Hamilton, *Seifen aus verschiedenen Glyceriden*. — Ihre bakterien- und insektentötenden Eigenschaften allein und in Gemeinschaft mit aktiven Agenzien. Der Bac. thyphosus ist gegen KOH sehr empfindlich. Seife vermehrt den bakterien tötenden Wert verschiedener aktiver Agenzien. Die Natur der Glyceride übt einen wesentlichen Einfluß auf die aus ihnen hergestellte Seife ein. Die tötende Wrkg. des Alkalis wird durch Zusatz von Kresol und Seife nicht vermehrt, im ersteren Falle beträgt sie nur $\frac{1}{3}$. Unsere gegenwärtigen Kenntnisse über die Bakterien und Insekten tötende Wirkung läßt keine Schlüsse, a priori zu. Die Laboratoriumsvorschriften für die Unterss. müssen sehr genau festgelegt u. befolgt werden, da kleinste Abänderungen bereits größere Differenzen verursachen. Der Arbeit sind eine Reihe von Tabellen sowie eine Literaturzusammenstellung beigegeben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 582—84. August. [1/4.] Detroit, Mich., Research Lab. of PARKE, DAVID & Co.)

STEINHORST.

James N. Currie, *Ein Studium der durch Bacillus bulgaricus erzeugten optischen Formen der Milchsäure*. Man ließ Reinkulturen von *Bacillus bulgaricus*, welche aus menschlichem Speichel, menschlichen Faeces, Malz, Sauerkraut, Cheddarkäse, saurer Milch, Kuhfaeces u. Pferdefaeces gewonnen waren, 3—6 Wochen lang bei 38° auf sterile Milch, welcher etwas $CaCO_3$ zugesetzt war, einwirken; die dabei gebildete Milchsäure wurde in das Zn-Salz verwandelt, und es wurde untersucht, ob man es mit dem Zn-Salz der d-, l- oder i-Milchsäure oder mit einem Gemisch zu tun hatte. Die aus menschlichem Speichel, menschlichen Faeces, Malz u. Sauerkraut isolierten Kulturen produzierten nur d-Milchsäure; die aus Kuh- und Pferdefaeces stammenden nur i-Milchsäure. Aus saurer Milch wurden Kulturen erhalten,

die ein Gemisch von l- u. i-Säure erzeugten, und aus Cheddarkäse sowohl solche, die nur l-Säure, wie solche, die nur d-Säure, wie solche, die nur i-Säure, und endlich auch solche, die Gemische produzierten. — Die im menschlichen Speichel u. in menschlichen Faeces auftretenden Bacillen vom Typus des *Bacillus bulgaricus* erwiesen sich als identisch. — In einigen Fällen wurde außer Milchsäure auch *Bernsteinsäure* in der Kulturfl. nachgewiesen. (Journ. of Biol. Chem. 10. 201—11. Oktober. University of Wisconsin. Agrikulturchem. Lab.) HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie,

August Thienemann, *Die Einwirkung von bei der Papierfabrikation verwendeten Farbstoffen auf die Tierwelt des Wassers.* Von den Farbstoffen, die von Papierfabriken verwendet werden, wirken Viktoriablau, Methylviolett, Kohlschwarz und Diamantgrün B. noch in so starker Verdünnung für Süßwasserorganismen tödlich, daß Abwässer, die diese Farben enthalten, die Fischerei in den Vorflutern sehr wohl schädigen können, sei es, daß sie unmittelbar Fischsterben verursachen oder die niederen Tiere des W. und damit die Nahrungsquelle der Fische vernichten oder vermindern. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 22. 465—68. 15/10. [15/7.] Münster i/W. Hydrobiolog. Abt. d. Landwirtsch. Vers.-Stat.) RÜHLE.

G. Magini, *Über den Nährwert der Büffelmilch und der Kuhmilch.* (Chemische Untersuchungen.) I. Mitteilung. (Vergl. S. 1054.) Kuhmilch ist flüssiger als Büffelmilch. Von dieser gibt Vf. unter Beifügung der von ihm gefundenen Mittelzahlen für Kuhmischmilch die folgenden Durchschnittszahlen, die ebenfalls Büffelmischmilch betreffen:

	D. ¹⁵	W.	Fett	Casein + Albumin	Lactose	Salze
Kuhmilch } (10 Proben)	1,028—1,030	86,2—86,4	3,54—3,66	3,48—3,56	4,80—4,90	0,7—0,8
Büffelmilch	1,033—1,0335	81,25—81,58	8,2—8,28	3,65—3,90	5,06—5,20	0,8—0,98.

Die Best. der D. geschah mit dem Lactodensimeter von QUEVENNE, die Best. des Trockenrückstandes und des W. einmal indirekt, dann aber auch direkt. Das Fett wurde mit dem Lactobutyrometer von MARCHAND, modifiziert von SALLERON, die Eiweißstoffe wurden berechnet, der Zucker mit FEHLINGScher Lsg. nach der PASTEURSchen Formel bestimmt. Aus seinen Unterss. folgert Vf. einen höheren Wert für Büffelmilch gegenüber Kuhmilch, da die erstere weniger W. als letztere enthält, ferner reicher an Fett, Eiweißstoffen und Lactose ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 20. II. 267—73. 17/9. Rom. Histolog. und Allgem. Physiolog. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

K. Lendrich, E. Koch und L. Schwarz, *Über Hydnocarpusfett.* I. K. Lendrich und E. Koch. Chemischer Teil. Die Massenerkrankungen infolge Genusses von Margarine konnten auf *Kardamonöl*, das zur Herst. solcher Margarine mit gedient hatte, zurückgeführt werden. Die Unterss. der Vff. ergeben, daß die giftigen Eigenschaften des Fettes in seiner chemischen Konstitution zu suchen sind; ferner konnte der Nachweis seiner Übereinstimmung mit dem „Marattiöl“ geführt werden; für die Abstammung dieser Fette kommen nur *Hydnocarpus Wightiana* und *venenata* (inebrians) in Betracht. — 8 Proben aus einer großen Sendung Kardamonöl zeigten folgende Schwankungen für: Refraktometer-

zahl bei 25° 78,6—81,3, bei 40° 70,1—72,6; D. 0,9549—0,9560; F. 23,3—23,8°; Jodzähl 92,4—96,9; VZ. 202,6—205,8; Säuregrad 16,6—36,7; SZ. 9,3—20,5; $[\alpha]_D^{20} = +54,0$ bis $+56,55$, im Mittel $+55,02$. Bei 1 Probe war: E. 18,0°; HEHNERSche Zahl 95,5; Acetylzahl 7,6; Acetylsäurezahl 209,3; REICHERT-MEISZLSche Zahl 0,86; Phytosterin F. 136°. Diese Befunde entsprechen im allgemeinen den von LITTERSCHEID, sowie von REINSCH (Chem.-Ztg. 35. 9 u. 77; C. 1911. I. 675 u. 748) und PLÜCKER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 257; C. 1911. I. 1312) angegebenen. Marattiöl u. das aus Marattisamenkernen gewonnene Fett stimmten in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem vorstehend untersuchten Kardamonöl gut überein. Aus den aus dem Kardamonöl gewonnenen Fettsäuren gelang es durch fraktionierte Krystallisation aus A. *Chaulmugrasäure* (F. 69,0°, $[\alpha]_D^{20} = +61,8$) und *Hydnocarpussäure* (F. 60,4°, $[\alpha]_D^{20} = +70,0$) darzustellen; Palmitinsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Da nach POWER und GORNALL (Journ. Chem. Soc. London 85. 838; C. 1904. II. 603) und POWER und BARROWCLIFF (Journ. Chem. Soc. London 87. 884; C. 1905. II. 338) in dem Fett der Samen von *Taraktogenos Kurzii* und *Hydnocarpus anthelmintica* neben Chaulmugrasäure und Hydnocarpussäure auch Palmitinsäure enthalten ist, so kann das Kardamonöl nicht von diesen beiden Hydnocarpusarten stammen, sondern nur von *H. Wightiana*, deren Fett nach POWER, GORNALL und BARROWCLIFF (l. c.) keine Palmitinsäure enthält, oder von *H. venenata* (inebrians); wahrscheinlich ist *H. Wightiana* die Stammpflanze des Kardamonöles.

Vff. weisen noch darauf hin, daß das Fett von *Gynocardia odorata* R. u. Br., das im Handel zuweilen als Chaulmugraöl vorkommen soll, sich durch den Mangel an optischer Aktivität von dem echten Chaulmugraöl von *Taraktogenos Kurzii* King unterscheidet, abgesehen von den chemischen Konstanten, die gefunden wurden zu: Refraktometerzahl bei 25° 79,0; Säuregrad 91,2; SZ. 51,07; VZ. 191,7; Jodzähl 132,0; spezifische Drehung 0. Nicht nur das Kardamonfett, sondern auch die daraus dargestellten Fettsäuren neigen bei höherer Temp. an der Luft leicht zur Oxydation. Durch Oxydation der Fettsäuren mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. in der Kälte wurden optisch inaktive, gesättigte Fettsäuren (F. 61,5°) erhalten, die ohne Wrkg. auf den Tierkörper waren; auch die durch Bromieren des Fettes u. der Fettsäuren erhaltenen Prodd. waren optisch inaktiv und ohne Giftwrkg. Die physiologische Wrkg. des „Kardamonöles“ scheint demnach mit der Ggw. einer Äthylenbindung in der Struktur seiner optisch-aktiven Fettsäuren in Verbindung zu stehen.

II. L. SCHWARZ, Tierversuche. Die Symptome der Hydnocarpusfettvergiftung sind bei Hunden ein- bis oftmaliges Erbrechen infolge Magenschleimhautreizung. Zuweilen treten auch Krämpfe ein. Die Neigung des Kardamonöles u. seiner Fettsäuren, in gesättigte Verbb. überzugehen, und deren Ungiftigkeit lassen vermuten, daß die Reizwrkgg. auf Sauerstoffentziehung beruhen können.

Nachtrag. Zu der Arbeit von THOMS und MÜLLER (S. 1163) wird bemerkt, daß THOMS nicht angibt, wie die Palmitinsäure nachgewiesen wurde, deren Nachweis Vff. nicht gelang; auch werden nähere Angaben über Konstanten u. elementare Zus. der Hydnocarpussäure vermißt. — Gegenüber KERP (Ärztliche Sachverständigen-Zeitung 1911. Nr. 13) wird bemerkt, daß LENDRICH u. SCHWARZ die Chaulmugrasäure u. Hydnocarpussäure als erste als Träger der Giftwrkg. genannt haben. — Das Fett von *Hydnocarpus alpina* (vgl. GRIMME, S. 368) ist butterschmalzartig, hellgraugelb; im geschmolzenen Zustande geruchlos, goldgelb; HCN nicht nachweisbar. Refraktometerzahl bei 25° 76,2, bei 40° 67,5; Säuregrad 10,0; SZ. 5,6; VZ. 209,06; Jodzähl 84,5; $[\alpha]_D^{20} = +49,0$. Es besaß ebenso wie das Fett von *H. anthelmintica* die gleiche Giftwrkg. wie das Fett der anderen Hydnocarpusarten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 441—58. 15/10. [17/9.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)

RÜHLE.

Costantino Gorini, *Das Verhalten der säurelabfällenden Bakterien des Käses bei niederen Temperaturen in Beziehung zu ihrer Rolle bei der Käse- reifung.* (Vgl. S. 384 u. 633.) Vf. folgert aus seinen Unterss.: Die säurelabfällenden Käse- bakterien und besonders einige Kokken können sich auch bei Temp. unter 10° entwickeln, so daß sie, zum Unterschiede von den eigentlichen sogenannten Milchfermenten, auch während der Überwinterungszeit der Käse, besonders der langreifenden Käse (Granakäse u. dgl.), wirken können. Die proteolytischen Enzyme dieser säurelab- fällenden Bakterien vermögen sogar bei noch niederen Temp., unter 5°, zu wirken, wenn das Mikrobenleben im allgemeinen aufgehört hat. Man kann also, in Über- einstimmung mit Ansichten amerikanischer Forscher, Käse in Kühlmagazinen aus- reifen lassen. Bei der Unabhängigkeit der Wirksamkeit der proteolytischen Enzyme der säurelabfällenden Bakterien von dem Leben dieser selbst brauchen diese Bak- terien nicht während aller einzelner Phasen der Käse- reifung fortzubestehen; es genügt vielmehr, daß diese Bakterien in der Anfangsphase eine üppige Entw. gehabt haben, worauf dann die von ihnen intra- u. extracellular erzeugten Enzyme fort- wirken. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 284—88. 17/9. Mailand. Bakteriolog. Lab. d. R. Scuola super. di agricoltura.) ROTH-Cöthen.

A. M. Wright, *Über gewisse Veränderungen in der Zusammensetzung der stick- stoffhaltigen Bestandteile von Fleischextrakten.* Vf. hat die Veränderungen verfolgt, die die N-haltigen Bestandteile wss. Fleischauszüge beim Eindampfen in offener Schale oder im luftverdünnten Raume erleiden. Während im letzteren Falle die N-haltigen Bestandteile eine wesentliche Änderung nicht erleiden, werden im ersteren Falle erhebliche Mengen peptonähnlicher Körper und Polypeptide gebildet (8,69% gegen 0 im wss. Auszuge). Werden die Ergebnisse der Unterss. des wss. Auszuges u. der beiden daraus erhaltenen Extrakte auf Extrakte mit 20% W. um- gerechnet, so ergeben sich:

	Wss. Auszug	Konzentriert	
		in offener Schale	in luftverd. Raume
Feuchtigkeit	20,00 %	20,00 %	20,00 %
Organische Substanz	65,60 "	60,48 "	63,04 "
Salze	14,40 "	19,52 "	16,96 "
Säure als Milchsäure	8,00 "	10,30 "	8,20 "
Gesamt-N	7,82 "	7,92 "	7,86 "
Unlösliche und koagulierbare Proteide	2,65 "	1,16 "	2,63 "
Proteosen	13,34 "	12,37 "	13,08 "
Peptonähnliche Körper und Polypeptide	0 "	8,69 "	0,31 "
Fleischbasen	14,19 "	12,53 "	13,76 "
NH ₃	0,85 "	0,80 "	1,08 "

(Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1197—98. 31/10. [19/7.*])

RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

L. Rosenthaler, *Die vegetabilischen Drogen Süddeutschlands.* Kurzer Bericht über die Fundstellen wildwachsender Drogen, den Anbau von Drogen, den Drogen- handel und den Wert desselben in Süddeutschland. (Apoth.-Ztg. 26. 885—89. 25/10. Straßburg. Pharm Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Francesco da Bella, *Über die Unverträglichkeit des Hg₂Cl₂ mit NaCl.* Da die Anwesenheit von NaCl eine größere Löslichkeit des Kalomels bedingen kann,

hält Vf. die Einnahme von NaCl nach Kalomeladministration mit Hinblick auf eine mögliche Vergiftung für unratsam. (Boll. Chim. Farm. 50. 657—59. 30/8. [Juni] S. LUCIDO.) GUGGENHEIM.

Giuseppe Bressanin, *Bemerkungen über einige neuerdings in die Therapie eingeführte organische Arsenderivate*. Die von der italienischen Pharmakopöe vorgeschriebene Prüfung von Natriumkakodylat durch Titration der gegen Phenolphthalein neutralen Lsg. mit $\frac{1}{10}$ n-HCl gegen Methylorange gibt falsche Resultate bei Anwesenheit von Substanzen, die wie das Kakodylat gegen Phenolphthalein neutral, gegen Methylorange alkal. reagieren, z. B. bei Anwesenheit von NaHCO_3 . Eine derartige Beimengung läßt sich jedoch feststellen, wenn die gegen Methylorange neutralisierte Lsg. aufgeköcht und mit $\frac{1}{10}$ n-Alkali gegen Phenolphthalein zurücktitriert wird. Ein Minderverbrauch von Alkali zeigt dann eine Verunreinigung durch NaHCO_3 an. — Vf. weist ferner auf den verschiedenen *Krystallwassergehalt des Atoxyls* hin. Dieser wurde von den verschiedenen Autoren (vgl. EERLICH, BERTHEIM Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3292; C. 1908. I. 998. FOURNEAU Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 332; C. 1907. I. 1806. ZERNICK Apoth.-Ztg. 23. 68; C. 1908. I. 1203) bezw. zu $3\frac{1}{2}$ —4, 5 und 3,37 Mol. H_2O bestimmt. Vf. fand im Atoxyl Poulenc freres 5,5 Mol. Die mannigfachen Schwankungen lassen zur Erzielung einer genauen Dosierung eine Verwendung im wasserfreien Zustand angebracht erscheinen. (Boll. Chim. Farm. 50. 655—57. 31/8.) GUGGENHEIM.

Eugen Seel, *Die Notwendigkeit der Untersuchung pharmazeutischer Präparate in chemischen Laboratorien*. Vf. teilt als Beleg für die Notwendigkeit der Unters. pharmazeutischer Präparate in chemischen Laboratorien aus dem ihm zur Verfügung stehenden Material die Untersuchungsergebnisse von 25 einfachen und 25 zus. Arzneimitteln mit. Neu ist die Analyse eines billigen Ersatzes des Extr. Hydrastis fluid., des *Liquor Sedans*, welcher 0,12% Hydrastinin enthalten soll. Die Unters. ergab 37,67% Trockenextrakt, 24,33% A., 0,35% Asche und 0,05% Hydrastinin. Möglicherweise beeinträchtigen die in dem Präparat enthaltenen anderen Stoffe die Best. des Hydrastinins nach den üblichen Methoden. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1997—2006. 20/10. 2054—59. 27/10. [2/8.] Stuttgart.) DÜSTERBEHN.

Eugen Seel und Albert Friederich, *Über Arzneitabletten mit besonderer Berücksichtigung ihrer Untersuchung*. Vff. geben in längerer Arbeit, die sich nicht im Rahmen eines kurzen Referates wiedergeben läßt, eine Aufzählung der Vorzüge u. Nachteile der Einführung der Tabletten in den Arzneischatz, sowie eine Anleitung zur Prüfung der wichtigsten Arzneitabletten. (Pharm. Zentralhalle 52. 991—98. 21/9.; 1055—62. 5/10.; 1087—91. 12/10.; 1115—21. 19/10. Stuttgart.) GRIMME.

Jos. Kalb, *Zur Chemie und Geschichte der Anästhetica*. Zusammenfassende Darst. der Chemie und Geschichte der allgemeinen und der Lokalanästhetica. — Vf. ist der Meinung, daß ein vollgültiger Ersatz für das *Cocain* noch nicht gefunden worden ist. (Pharmaz. Ztg. 56. 880—81. 1/11. Berlin.) BUSCH.

Lamberto Corridi, *Beitrag zum Studium der Absorptionsprodukte des Jodes*. Vf. untersucht das Verhalten des aus verschiedenen Lösungsmitteln (A., Ä., Chlf., CS_2) und direkt in Dampfform an Tierkohle absorbierten Jods, welche Absorptionsverb. als „Jodantraco“ von SABBATANI für die Jodtherapie vorgeschlagen worden waren. Das absorbierte Jod wird von der Kohle mit verschiedener Leichtigkeit an die verschiedenen J-Solventien abgegeben, am leichtesten an das Lösungsmittel, aus dem es bei der Darst. der Absorptionsverb. aufgenommen worden war. Von

W. wird es spärlich gelöst, von SS. noch weniger, am meisten von Alkalien. Diese Löslichkeitsverhältnisse werden für eine therapeutische Verwertbarkeit dieser Absorptionsverb. günstig erachtet. (Arch. d. Pharmacol. experim. 12. 265—75. 15/9. Florenz. Med. Lab. d. Kgl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

W. Jörß, *Die Entstehungsgeschichte des Salvarsans und chemisch-pharmazeutisch Wissenswertes über seine Anwendungsformen.* Vf. schildert eingehend die Entstehungsgeschichte des Salvarsans, seine Eigenschaften u. Anwendung. Gebraucht wird hauptsächlich die alkal. Lsg. Das Salvarsan des Handels ist das zweifach salzsaure Salz u. braucht zu seiner Lsg. 4 Moleküle NaOH. Bei Anwendung von offizineller 15%ig. NaOH sind also nötig:

Salvarsan g	Offizinelle NaOH (15%ig.) ccm	entsprechend Tropfen etwa	Salvarsan g	Offizinelle NaOH (15%ig.) ccm	entsprechend Tropfen etwa
0,1	0,19	4	0,4	0,76	15—16
0,2	0,38	8	0,5	0,95	19—20
0,3	0,57	12	0,6	1,14	23—24

Zur sterilen Injektion empfiehlt Vf. den App. (Fig. 59) nach HAUPTMANN (erhältlich bei KRAUT, Hamburg, Gänsemarkt). Er ist ganz aus Glas und besteht im wesentlichen aus einem Wechselhahn, der mit zwei kommunizierenden Zylindern *a* und *b* versehen ist. — Nach vorschriftsmäßiger Sterilisation wird *b* mit 30—40 ccm sterilem, frisch destilliertem W. u. einigen Glasperlen beschickt und die nötige Menge Salvarsan aufgeschichtet. Lösen durch kräftiges Schütteln u. Zugeben der gegebenen Anzahl Tropfen NaOH. Wird die Fl. bei kräftigem Umschütteln nicht klar, so gibt man noch einige Tropfen NaOH hinzu. Bis zur vorgeschriebenen Menge mit steriler NaCl-Lsg. auffüllen. *a* wird mit NaCl-Lsg. gefüllt. Das Ausflußende des Hahnes ist mit einem 1 m langen Schlauch verbunden, der am unteren Ende ein Stück Glasrohr mit der Nadel trägt. Nach Einstechen der Nadel läßt man etwas NaCl-Lsg. aus *a* einfließen, dreht dann den Hahn und läßt aus *b* die Salvarsanlsg. einfließen, und dann aus *a* zum Schluß wieder NaCl-Lsg. In 6—10 Min. werden so 200 bis 300 ccm eingespritzt. — Vf. bespricht dann die NaCl-Lsg. Es soll nur chemisch reines NaCl verwandt werden, und zwar 5 g auf 1000 ccm frisch destilliertes, steriles W. (Pharm. Zentralhalle 52. 1079—87. 12/10. Hamburg. Eppendorfer Krankenhaus.) GRIMME.

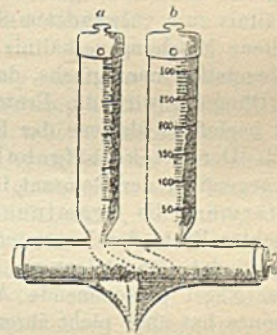


Fig. 59.

Agrikulturchemie.

Kurt L. Hartwell und F. R. Pember, *Über die Verwertbarkeit des unlöslichen Stickstoffs in gewissen Handelsdüngern.* Die Vff. haben eine Reihe von in W. unl. Stickstoffdüngern mittels der Topfversuche untersucht und beurteilen u. a. Fleisch-, Knochen-, Horn- und Ledermehl. In einer Tabelle sind die Resultate von einer Reihe verschiedener Dünger zusammengestellt. Die meisten Dünger enthielten meist viel Stickstoff u. eigneten sich zur Verwendung als Kartoffel-Gemüsedünger. Die Trockenrückstände werden nach dem Auslaugen mit h. W. auf Stickstoff unter-

sucht und mit getrocknetem Blut und NaNO_3 in ihrer Wirkung auf Weizen und Hirse verglichen. Kalk, Kali, sowie Phosphor waren für jede Ernte in reichlicher Menge vorgesehen und ein leichter, fast ganz stickstofffreier Boden gewählt. Setzt man den Düngewert von $\text{NaNO}_3 = 100$, so ergibt sich für getrocknetes Blut, sowie die meisten viel Stickstoff enthaltenden Dünger 80. Die Topfvers. auf die Wirksamkeit stimmen mit den chemischen Prüfungen nach der alkalischen Permanganatmethode gut überein. Differenzen von 10% bei beiden Methoden ohne Benutzung von Standardbedingungen sind nicht besonders hoch. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 584—86. August. [19/6.*] Kingston. R. I. Agricultural Experiment Station of the Rhode Island State College.)

STEINHORST.

Ferdinand Pilz, *Leguminosen und Gramineen in Rein- und in Mengsaaten mit besonderer Berücksichtigung der Stickstoffausnutzung*. Durch Gefäß- u. Freilandversuche suchte Vf. die Frage zu entscheiden, ob die der Nachfrucht so günstige Wrkg. der Leguminosen nicht auch bei der gleichzeitig wachsenden Graminee auftreten kann, wenn man Leguminosen und Gramineen im Gemenge baut, d. h. ob unter diesen Umständen die Graminee aus der stickstoffansammelnden Wrkg. der Leguminose für den eigenen N-Bedarf Nutzen ziehen kann. Von Gramineen wurden für die Verss. verwendet: Gerste, Hafer u. Mais, von Leguminosen: Erbsen, Wicken und Pferdebohnen. Folgende Schlußfolgerungen lassen sich aus diesen Verss. ziehen: 1. Die Ernten an Trockensubstanz der Mengsaaten sind in bezug auf die Fläche größer als die Summe der jeweiligen Reinsaatenernten, im Verhältnis zum verwendeten Saatquantum dagegen kleiner. Das in der Saat eingehaltene Mischungsverhältnis zwischen Leguminose u. Graminee erleidet während der Vegetation mannigfache, durch lokale Einflüsse bedingte Verschiebungen. Durch eine Düngung wird die Ernte an Trockensubstanz bei den Mengsaaten weniger stark beeinflußt als jene der Reinsaat.

2. Der Stickstoffgehalt der Ernteprodukte ändert sich bei der Mengsaat gegenüber der Reinsaat in der Regel derart, daß die Leguminosen stickstoffärmer, die Gramineen stickstoffreicher werden; nur bei besonders schlechter Ernte der Leguminosen im Gemenge und genügenden Nitratmengen im Boden findet eine Steigerung im N-Gehalt auch bei den Leguminosen statt. Die in der Regel vorkommende Anreicherung an N der im Gemenge gewachsenen Graminee hat aber nicht ihren Grund in einem von den Leguminosen gezogenen Vorteil, sondern läßt sich zwanglos durch die geringere Massenentwicklung u. dadurch N-Anhäufung in der Graminee erklären. Das Fallen des N-Gehaltes der im Gemenge gewachsenen Leguminosen findet in der durch Raumangel bedingten minder üppigen Entw. derselben u. der dadurch bewirkten Beeinträchtigung einer genügenden Wurzelsymbiose seine Erklärung. Die jeweils gegebene Düngung hatte auf den N-Gehalt der Gramineen einen deutlicheren Einfluß ausgeübt als auf jenen der Leguminosen. — Die Stickstoffproduktion pro Flächeneinheit war bei den Mengsaaten größer als die Summe der Stickstoffproduktion der entsprechenden Reinsaat und wurde durch die jeweilige Düngung bei den Reinsaat stärker beeinflußt als bei den Gemengsaaten. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 1150—1210. Okt.)

KEMPE.

Josef Seissl und N. Westermeier, *Fütterungsversuch mit Nigerkuchen bei Melkvieh*. Der mit 6 Kühen angestellte Vers. sollte nicht nur im besonderen Auskunft über den Nährwert der Nigerkuchen (bei Bereitung des Ramtilla- oder Werinnuaöles aus der tropischen Composite *Guizotia oleifera*, richtiger *abyssinica* gewonnenes Nebenprodukt) geben, sondern auch allgemein zeigen, wie sich bei verschiedenen Tieren eine Steigerung der Nährstoffmenge auf die Milchergiebigkeit

und den Fettgehalt der Milch äußere, und ob schließlich bei einer reichlicheren Fütterung die Kosten durch den Mehrertrag gedeckt werden oder nicht. Aus den Unterss. geht hervor, daß der Nickerkuchen weder hinsichtlich der Milchmenge, noch bezüglich des Fettgehaltes der erzeugten Milch den gleichen Einfluß gewährt wie die mit ihm verglichenen Kraftfuttermittel. Durch besondere Steigerung der Futtergaben, selbst mit anderen Kraftfuttermitteln, wurde weder bei der Menge der ermolkenen Milch, noch bei deren Fettgehalt ein Erfolg erzielt. Es ist danach vor versuchsloser und ungeprüfter Verabfolgung von oft sehr beträchtlichen Kraftfuttermitteln zu warnen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 1211—23. Oktober. Tetschen-Liebwerd. Landw. Akad.)

KEMPE.

A. Scheunert, A. Schattke und E. Lötsch, *CaO-, MgO-, P₂O₅-Gehalt von Heu und Hafer, nach deren Verfütterung Pferde an Osteomalacie erkrankten*. Die von den Vf. mitgeteilten Analyseergebnisse sind im Original tabellarisch zusammengestellt. Die Unterss. zeigen, daß, während dem eingelieferten Hafer eine durchaus normale Beschaffenheit bezüglich seines Gehaltes an den fraglichen Mineralbestandteilen zugesprochen werden muß, die an die an Osteomalacie erkrankten Pferde verfütterten Heusorten durchweg einen außerordentlich geringen Kalkgehalt besaßen. (Biochem. Ztschr. 36. 240—44. 6/10. [5/8.] Dresden. Physiologisch-chem. Versuchsstation d. tierärztl. Hochschule.)

RONA.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Wernadski, *Bemerkungen über die Verbreitung chemischer Elemente in der Erdrinde*. V. Mitteilung. (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg 1911. 187; C. 1911. I. 971.) Mit B. Lindener u. E. Rewitskaja hatte Vf. weitere Beobachtungen über die Verbreitung der Verbb. des Cs, Rb, Tl u. In in verschiedenen Mineralien angestellt, die folgendes ergeben haben: *Indium* wurde gefunden in einer Zinkblende aus Nertschinsk; *Caesium* in Beryll aus Tsilaisiana (Madagaskar), in Amblygoniten, in Kalisalpeter aus Kislowodsk (Kaukasus), in den Ndd. kaukasischer Mineralwässer und in Dysodyl; *Rubidium* in Mikroklinen, im Kalisalpeter aus Kislowodsk u. in Ndd. kaukasischer Mineralwässer; *Lithium* ständig in Vesuvianen, Waluwiten, Mikroklinen, Skapolithen, Margariten, Orthiten, Gadoliniten, Äschyniten, Pyrochloren, Columbiten, Xenotimen usw.; *Bor* im Diaspor (aus Ural), in Vesuvianen und in Auswitterungen von Schlammvulkanen; *Strontium* in Waluwiten, im Gadolinit u. im Kalisalpeter. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1911. 1007—18. 23/10. Moskau. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

Wilhelm Biltz und E. Marcus, *Über die Verbreitung von borsäuren Salzen in den Kaliumsälzlagerstätten*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 183; 64. 215. 236; 68. 91; C. 1909. II. 470. 1689. 2192; 1910. II. 1403.) Vf. prüften typische Proben aus dem deutschen Kaligebiet qualitativ nach BERTRAND u. AGULHON (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 90; C. 1910. I. 1382; die Curcunaprobe ist genauer als die Flammeerk.), quantitativ nach WHERRY u. CHAPIN (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1687; C. 1909. I. 574) auf *Borsäure*. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Tabellen des Originals verwiesen werden. In den älteren, bzw. descendanten Kalisalzen kommt Borsäure auch dort vor, wo eine Anreicherung in Gestalt von Boracitknollen fehlt, während sie sich in jüngeren oder posthunen Gebilden, sowie örtlichen Neubildungen kaum oder nicht findet. Das Bor kann daher als Leitelement für die Unterscheidung dieser Schichten herangezogen werden. Im übrigen ließ sich hinsichtlich der Verteilung der Borsäure keine bestimmte Regel auf-

stellen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 302—12. 19/10. [28/7.] Clausthal i. H. Kgl. Betriebslab.) GROSCHUFF.

A. Koss, Über die Anwesenheit von Cholesterin in javanischem Naphtha. Vf. benutzte als Bestimmungsmethode für die Anwesenheit von Cholesterin in Naphtha seine Fällungsreaktion mit Digonin, wobei festgestellt wurde, daß die Linksdrehung der Naphtha nicht durch Cholesterin hervorgerufen wird, obgleich es vorhanden sein kann, sondern vermutlich durch Pflanzenstoffe. — Digonin wurde in 95%ig. Alkohol gel. im Verhältnis 1:100; im „Digonincholesterid“ ist das Verhältnis beider wie 5:2; bei Zugabe der Digoninlsg. zur Cholesterin enthaltenden Naphthafraktion entsteht sofort ein Nd., der sich als Digonincholesterid erweist; dickfl. Fraktionen werden vorher in Lg. gel. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 697—707. 15/7. 1911. [1910.] Karlsruhe-Warschau. Polytechn. Inst.) FRÖHLICH.

E. Ebler und M. Fellner, Zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen. Von den in Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. Versammlungsber. des oberrh. geol. Vereins 1910. 25; C. 1910. I. 1987) erhaltenen neuen Ergebnissen der Unters. der Radioaktivität der Dürkheimer Mineralquellen seien folgende erwähnt: Das Quellgas der Maxquelle, das verhältnismäßig große Mengen eines in KOH und in alkal. Pyrogallol nicht absorbierbaren Gasrestes (neben N Edelgase und KW-stoffe Wasserstoff) enthält, besitzt einen Emanationsgehalt von $6,1 \times 10^{-9}$ cmm pro l, d. h. $103,8 \times 10^{-10}$ Curie. Die Abklingung der aus der Emanation des Gases entstehenden aktiven Beschläge stimmt mit der bei Ggw. von Radiumemanation zu erwartenden überein. Die Aktivität der Quellsedimente ist sehr schwankend. Beim Erwärmen der Sedimentproben erfolgt eine Abnahme der Aktivität von rund 50%; eine Erhöhung tritt dann nicht mehr ein. Dies rührt wohl daher, daß die sich entwickelnden Emanationen von der im Sediment enthaltenen Kieselsäure zurückgehalten werden, und daß durch das Glühen die Kieselsäure die Eigenschaft verliert, die Emanationen zurückzuhalten. Neben Radium, bzw. Radiumemanation sind in den Sedimenten auch Thoriumprodd. enthalten. Da sich Thorium auf chemisch-analytischem Wege nicht nachweisen läßt, so stammt die durch die Zers. der aktiven Beschläge nachgewiesene Thoriumemanation aus Mesothorium 1, bzw. Radiothorium. Bestst. des Radiumgehaltes der Sedimente ergaben Werte, die, da die Maxquelle jährlich ca. 7000 kg Trockensediment liefert, einer ungefähren Jahresproduktion von 2×10^{-3} g metallischem Radium entsprechen. Der Nachweis, daß wirklich Radium vorlag, wurde durch Best. der Zersetzungsgeschwindigkeit der Emanation erbracht. Interessant ist die Ermittlung eines geringen Bleigehaltes der Sedimente. Das Verhältnis von Kalium: Natrium kehrt sich in den Sedimenten im Vergleich zum Quellwasser um; im ersteren Falle überwiegt das Kalium. Das in den Sedimenten enthaltene Radium verhält sich analytisch so abnorm, daß es auf dem gewöhnlichen chemischen Wege nicht direkt nachgewiesen werden kann.

Über die Adsorption des Ra, bzw. der Emanation durch Kieselsäure siehe das Ref. S. 1908; bei der Aufarbeitung der Sedimente bleibt die Hauptmenge des Ra in den Kieselsäurerückständen. Bezüglich der Verteilung der Radioaktivität auf die übrigen Komponenten der Sedimente muß auf das Original verwiesen werden. Das frische Quellwasser enthält pro l $1,7 \times 10^{-9}$ cmm ($28,3 \times 10^{-10}$ Curie) Radiumemanation. Die nicht unerhebliche u. dauernde Radioaktivität der Dürkheimer Mutterlaugen wird zum größten Teil durch Radium bedingt. Die aus der Sole und aus den Sedimenten abgeschiedenen Kaliumsalze zeigen in bezug auf ihre Radioaktivität, sowohl unter sich als auch mit anderen

K-Salzen verglichen, keine erheblichen Unterschiede. (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 233—301. 19/10.)

BUGGE.

T. U. Walton, *Bildung von Stalagmiten aus Magnesia in Seewasser*. NH_3 aus einem Refrigerator wurde durch ein Röhrensystem, das sich in einem Tank befand, geleitet und dabei mittels Seewasser gekühlt. An den Stellen, an denen infolge Undichtigkeiten NH_3 aus den Röhren austreten konnte, wurde Magnesia gefällt, die sich zum Teil auf der Röhre festsetzte und durch Hinzutreten weiterer Ndd. Anlaß zur B. solcher Stalagmiten gab, die eine Länge bis zu 14 Zoll bei einem Durchmesser von 2—3 Zoll erreichten. Die Zus. war: 44% W. (bei 100° getrocknet), in der Trockensubstanz: 88% $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 8% CaCO_3 , 0,9% CaSO_4 , 2,8% NaCl . (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1198. 31/10. [19/7.*])

RÜHLE.

Analytische Chemie.

B. Weinberg, *Zur Methodik der Dichtebestimmungen fester Stoffe*. Die betreffende Methode zur schnellen Dichtebest. fester Stoffe beruht auf folgender Beziehung: Bedeutet D die Dichte des zu untersuchenden festen Stoffes, δ diejenige der Luft, d die Dichte der hydrostatischen Fl., s das Gewicht des Stoffes in Luft und s_1 dasselbe in der Fl., so hat man:
$$\frac{D - \delta}{d - \delta} = \frac{s}{s - s_1}$$
, und falls d wenig

verschieden von D ist: $D = d + \frac{s_1}{s} (d - \delta)$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. Physik. Teil. 338—39. 1/11. Tomsk.)

v. ZAWIDZKI.

Ernst Murmann, *Eine Vereinfachung der Gewichtsanalyse*. Um bei der gewichtsanalytischen Best. das Filtrieren und Trocknen der Ndd. zu beschleunigen, empfiehlt Vf. die Anwendung eines an den Siebboden eines Porzellantrichters glatt anliegenden Filters von der Größe des Siebbodens, auf das man, um das Durchgehen feiner Ndd. zu verhindern, noch etwas aufgeschwemmte Papiermasse bringt. Zum Trocknen wird der Trichter in einen Ring des Wasserbades gehängt. — Wenn das Filtrat gebraucht wird, empfiehlt Vf., unter einer Glocke in eine Schale zu filtrieren. Zwischen Trichter und Glocke wird ein Zwischenstück eingeschaltet, bestehend aus einer langen Röhre, in deren obere zylindrische Erweiterung der Trichter mittels eines Kautschukstopfens eingesetzt ist. Die Röhre muß sichelförmig gebogen sein und an der äußeren Seite an jener Stelle, wo das Filtrat auf tropft, innere Buckel besitzen, um Spritzen zu vermeiden; weiter muß sie sich im Stopfen leicht auf und ab schieben lassen und am unteren Ende abgeschrägt sein. Die Glocke besitzt seitwärts einen Tubus mit Glashahn und muß so dicht auf eine Glasplatte aufgeschliffen sein, daß ein Vakuum ohne W. oder Fett tagelang hält. — Die für die einzelnen Ndd. besten Behandlungsweisen sind aus dem Original zu ersehen. — Der *Apparat für diese Filtriermethode* wird von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N, geliefert. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 742—47. 20/10. Pilsen.)

BUSCH.

Edward Percy Frankland, *Ein Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen*. Die ursprünglich für die Wasseranalyse vorgeschlagene Vakuumverbrennung von FRANKLAND-ARMSTRONG ist auch für größere Substanzmengen brauchbar und eignet sich besonders für Orientierungsanalysen, da man aus den Zahlen für C und N meistens mehr als aus den für C und H ersehen kann. Zur Ausführung der Analyse bringt man die mit feinem

Kupferoxyd gemischte Substanz in ein einseitig geschlossenes Verbrennungsrohr, das mit grobem CuO aufgefüllt, nach dem Einbringen der reduzierten Cu-Spirale ausgezogen und mittels einer Sprengelpumpe evakuiert wird. Das bei der Verbrennung entstehende Gas wird über Hg aufgefangen; nach dem Ablesen des Gesamtvolumens läßt man das CO₂ durch konz. KOH absorbieren und findet dann den N, der zweckmäßig vor der Ablesung in ein kleineres Maßgefäß übergeführt wird. Das Verf. ist im allgemeinen genauer als die gewöhnliche C-H-Best. u. von der Anwesenheit von Halogen ganz unabhängig. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1783—85. Oktober. Birmingham, Edgbaston. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

A. G. Blakeley und E. M. Chance, *Eine genaue technische Bestimmung des Heizwertes von Anthrazit*. Einen hohen Aschengehalt besitzender Anthrazit pflegt in dem Atwatercalorimeter nicht völlig zu verbrennen. PALMENBURGS (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 404; C. 1911. I. 845) Vorschlag, Anthrazit mit Weichkohle zu vermischen, ist schwierig durchführbar. Vff. schlagen folgendes Verf. vor. Ausgeglühten weißen Asbestfaden preßt man in einer Verbrennungsschale aus Ni zu einer 2 mm dicken konkaven Asbestschale. 1 g des durch ein Sieb von 31 bis 32 Maschen auf 1 cm gehenden Anthrazits bringt man in die Asbestschale u. verbrennt ihn mit O von 25 At. Aus den spez. Wärmen der Kohlen berechnet man nach PARR u. WHEELER (Bull. 37, Univ. of Illinois, Engineering Experiment Station) den Heizwert für 1 Pfd. Kohleneinheit; die Werte nähern sich alle einem Mittelwert, sofern die Anthrazite mit den verschiedensten Aschengehalten demselben Revier angehörten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 557—59. August. [25/5.] Pottsville, Pa. Lab. of the Philadelphia and Reading Coal and Iron Comp.)

STEINHORST,

Paul Dutoit und Gottfried von Weisse, *Physikochemische Volumetrie*. III. *Füllungen auf Grund von Potentialdifferenzen*. (I. u. II. Abh. vgl. Journ. de Chim. physique 8. 12. 27; C. 1910. I. 1638. 1639.) Da der Potentialsprung an einer Elektrode von der Konzentration der entsprechenden Ionen in der Lsg. abhängt, so kann man durch Beobachtung dieses Potentialsprunges den Punkt angeben, in dem diese Ionen durch ein allmählich hinzugefügtes Reagens aus der Lsg. ausgefällt sind. Im Einklang mit der NERNSTschen Theorie wird der Potentialsprung an einer Ag-Elektrode z. B., die in eine AgNO₃-Lsg. taucht, beim allmählichen Hinzufügen einer Chloridlsg. erst wenig, dann sehr schnell u. schließlich wieder sehr wenig wachsen. Man erhält so für die Potentialkurve als Funktion der Konzentration des Fällungsmittels eine S-förmige Kurve, deren Wendepunkt dem titrimetrischen Endpunkt der Rk. entspricht. Diese Titrationsen mit dem Elektrometer sind einfach auszuführen, dauern nur wenige Minuten und können auch bei gefärbten Lsgg. angewendet werden. Bei Anwendung von II. Metallen, wie Cu, Zn, Cd, als Elektroden müssen diese durch einen Hilfsstrom polarisiert werden, wobei die Lsg. energisch zu rühren ist. Die Apparatur ist im Original nachzusehen.

Die *Titrationsen mit dem Elektrometer als Indicator* sind einer größeren Anzahl von Fehlerquellen ausgesetzt, die den Wendepunkt der Fällungskurve verschieben können. Für jeden besonderen Fall müssen daher die in der Lsg. noch anwesenden fremden Stoffe auf ihre Beeinflussung des Wendepunktes hin untersucht werden. Ferner muß das Dichteminimum des Hilfsstromes festgestellt werden, mit dem man noch eine gute Wendung erzielen kann, u. die Stromdichte, durch welche der Wendepunkt bereits verschoben wird. Ebenso sind die günstigsten Konzentrationen zu erforschen, bei denen die Ergebnisse am genauesten werden. Von der Rührgeschwindigkeit hängt die Lage des Wendepunktes nicht ab. Je größer die Absorptionsfähigkeit des entstehenden Nd. ist, desto empfindlicher ist die Titration gegen Änderungen der Versuchsbedingungen. Die folgenden Ndd. sind nach fallen-

der Absorptionsfähigkeit geordnet: Kupferferrocyanid, Silberferrocyanid, Silberjodid, Silberchlorid, Zinksulfid, Kupfersulfid u. Silberbromid. (Journ. de Chim. physique 9. 578—607. 28/10.)
MEYER.

Paul Dutoit und Gottfried von Weisse, *Physikochemische Volumetrie*. IV. *Bestimmungen von Kupfer und von Silber* (s. vorst. Ref.). Zur Fällung von Cu- und Ag-Salzen unter Anwendung des Elektrometers als Indicator eignen sich neben den Alkalien und Ferrocyaniden vor allem die Alkalisulfide. Indessen zeigte sich, daß ein- u. dieselbe K_2S -Lsg., die durch Einleiten von H_2S in eine KOH -Lsg. bis fast zur Sättigung hergestellt worden war, gegen Cu-Salze einen anderen Titer besaß als gegen Ag-Salze, u. daß diese Unterschiede mit dem Alter der K_2S -Lsg. immer größer wurden. Besser eignet sich eine Lsg. von sehr reinem, kristallisiertem K_2 zur Titration. Jedoch muß der Titer sowohl für die Cu- als auch für die Ag Titration empirisch gegen eine bekannte Cu-, bezw. Ag-Lsg. bestimmt werden.

Mit Hilfe des Elektrometers kann der Endpunkt der Fällung sehr genau bestimmt werden, wenn im Liter der Lsg. mindestens 0,02 g Cu oder Ag enthalten sind. Ferner muß die zu titrierende Lsg. zuerst mit Soda neutralisiert und dann mit Essigsäure angesäuert werden. Die Intensität des Hilfsstromes muß kleiner als 10^{-4} Amp. sein. Unter geeigneten Versuchsbedingungen lassen sich sehr verd. Cu- und Ag-Lsgg. bestimmen. (Journ. de Chim. physique 9. 608—29. 28/10.)
MEYER.

Paul Dutoit und Gottfried von Weisse, *Physikochemische Volumetrie*. V. *Bestimmung und Trennung der Halogene* (s. vorst. Ref.). Die Halogene werden unter energischer Rührung, um das Ausfallen von Mischungen der drei Silberhalogenide zu verhindern, mit Silberlsg. unter Anwendung des Elektrometers als Indicator gefällt. Da die Löslichkeiten des $AgCl$, $AgBr$, AgJ verschieden sind, so ergibt jedes Silbersalz ein anderes Potential, und zwar sind die Potentialsprünge gegen eine 0,1-n. $AgNO_3$ -Lsg. für die drei Salze 0,226, 0,296 u. 0,701 Volt bei 25°. Die Kurve der EMKK. muß bei Anwesenheit der verschiedenen Halogenide bei Zusatz von wachsenden Mengen $AgNO_3$ -Lsg. mehrere Wendepunkte zeigen, welche dem Ende der Fällung des *Cl*, *Br* und *J* entsprechen. Die Titrationsen sind sehr genau, selbst wenn es sich nur um 10—20 mg Chlorid oder noch weniger Bromid oder Jodid im Liter handelt. Bei Titrationsen der Gemische erhält man zwei Punkte. Der erste entspricht der Jodfällung, der zweite der Fällung aller Halogenide. Es ist möglich, mit großer Genauigkeit Jodide selbst bei einem sehr großen Überschuß von Chlorid und Bromid zu bestimmen. Die Methode läßt sich zur Best. von Jodiden im Harn u. von Chloriden im Chlorat anwenden. (Journ. de Chim. physique 9. 630—40. 28/10.)
MEYER.

Raphael Ed. Liesegang, *Die Kolloidchemie der histologischen Silberfärbungen*. (Vgl. S. 1004.) Die CAJALSche Silberfärbung des Zentralnervensystems läßt sich mit gleichen Reagenzien auch an Schnitten ausführen, wenn man behufs Vermeidung von größeren Silberndd. dem Entwickler als Schutzkolloid etwas Gummi arabicum zusetzt. Die physikalischen, chemischen u. besonders auch die kolloidchemischen Vorgänge lassen sich dann leichter studieren. Auch bei den Schnitten muß der Entw. eine im Verhältnis zu deren Dünnheit unerwartet lange Vorbehandlung mit Silbernitrat vorausgehen. Diese „Bekeimung“ kann mit der Belichtung einer photographischen Platte verglichen werden. Einzelne Teile des Schnittes (argento-phile Stellen) versilbern sich dabei schwach, indem sie das $AgNO_3$ reduzieren. Die „Entwicklung“ ist im chemischen Sinn keine Fortsetzung der ersten Silberwrkg. Das noch unveränderte oder neu zugesetzte $AgNO_3$ wird durch Hydrochinon oder andere Entwickler reduziert; das hierbei entstehende Ag schlägt sich hauptsächlich

auf den bereits vorhandenen Ag-Keimen nieder. Einen Nd. an anderen Stellen muß man möglichst vermeiden, weil er diffuse Färbungen, ähnlich den dichroitischen Schleiern der photographischen Platte, gibt. Derartige diffuse Färbungen, wie auch überentwickelte Schnitte können mit „Abschwächern“ (HNO_3 , FARMERScher Abschwächer, Bleichungsmittel, z. B. FeCl_3) verbessert werden. Bleichungsmittel haben den Vorteil, daß ihre Wrkg. wieder aufgehoben werden kann, indem man die Schnitte von neuem entwickelt. Auf diese Weise sind histologische Differenzierungskunststücke möglich. Mit „Goldtonung“ kann man sowohl abschwächende (bei Halbtönen) als auch verstärkende (bei dunklen Stellen) Wrkkg. erzielen. Als Verstärkung für unterentwickelte Schnitte kommt hauptsächlich die physikalische Entw. in Betracht. Die Bekeimung von Schnitten (nicht von Blöcken) kann auch mit kolloidalen Silber- oder Goldlsgg. geschehen.

Die Schnitte sind zuvor mit Formol zu behandeln; dieses wirkt wahrscheinlich auch als Beize für das Silbernitrat. Im Notfall kann man nach dem Formol noch A. anwenden; dieser übt ebenfalls verschiedene Funktionen aus.

Nach der Entw. kann das Ag eine ausgesprochene Polychromie (gelbe, rote, braune, schwarze Töne) zeigen, die durch die Größe der einzelnen Ag-Teilchen bedingt ist. Auch das Au tritt bei einem analogen Verf. in zwei Modifikationen (rot u. blau) auf. Zwischen Oberfläche u. Tiefe der Schnitte treten, insbesondere infolge Diffusionshemmungen durch die Lipide, starke Unterschiede auf. Die Kompliziertheit des histologischen Materials gestattet noch keine völlig sichere Behandlung der Silberfärbung. Fehlende Zellen können durch nachträgliche Färbung mit Methylenblau usw. herausgeholt werden. (Kolloidchem. Beihefte 3. 1—46. 10/10. [23/6.] Frankfurt a. M. Neurolog. Inst.) GROSCHUFF.

Giuseppe Bressanin, *Methode zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung von Arsen und Antimon*. Die Methode von BLATTNER und BRASSEUR (Chem.-Ztg. 28. 211; C. 1904. I. 1173) zur Best. geringer Mengen von Arsen in HCl u. H_2SO_4 liefert nach Vf. keine genauen Resultate; bei konz. HCl kann der Verlust bis zu 2% betragen. In H_2SO_4 von 45° Bé. erhielt Vf. richtige Werte, auch bei Ggw. von HCl , deren Menge jedoch nicht mehr als $\frac{1}{3}$ der H_2SO_4 betragen darf. Das Waschen des Nd. des AsJ_3 mit KJ enthaltender HCl ist eher schädlich, weil leicht Jod freigemacht wird; auch empfiehlt sich, statt der von BLATTNER und BRASSEUR angegebenen 5 ccm, 2,5 ccm und noch weniger der KJ -Lsg. anzuwenden. Zur Best. von As in HCl mischt Vf. 1 Teil dieser S. mit 2 Tln. reiner H_2SO_4 von 45° Bé.; H_2SO_4 fällt Vf. bei Abwesenheit von Pb oder Sn ohne Zusatz von HCl ; zu Handelschwefelsäure fügt Vf. $\frac{1}{3}$ HCl , nachdem die Säure auf eine Konzentration von 45° Bé. gebracht ist. Enthält die H_2SO_4 Nitrosoverbb., so muß man sie durch Zusatz von Harnstoff entfernen. Zunn Waschen verwendet Vf. ein Gemisch von 2 Tln. H_2SO_4 , 45° Bé. + 1 Tl. HCl . H_2SO_4 kann bei der Unters. auch über 45° Bé., z. B. 50° Bé., zeigen. In dieser modifizierten Form lieferte die Methode gute Resultate. Analoge Verss. mit Antimon ergaben die Löslichkeit des Antimonjodürs in konz. HCl , so daß eine Best. des Sb nur in H_2SO_4 auf diesem Wege möglich ist. Übrigens lassen sich diese Rkk. auch u. Mk. verfolgen, wobei sich die gelben, hexagonalen Täfelchen des AsJ_3 deutlich von den ebenso geformten granatroten Krystallen des SbJ_3 unterscheiden. Behufs der quantitativen Best. von Arsen und Antimon löst Vf. die Probe in H_2SO_4 von 50° Bé., bringt mit derselben Säure auf ein bestimmtes Volumen, fällt in einem aliquoten Teil ohne Zusatz von HCl SbJ_3 + AsJ_3 und titriert den Nd., wodurch man die Menge der beiden Jodüre erfährt. Man fällt dann in einem anderen Teile, nach Zusatz von $\frac{1}{3}$ HCl , wäscht den Nd. dreimal in gewohnter Weise, löst, neutralisiert, titriert und erfährt so die Menge des AsJ_3 ; aus der Differenz berechnet man dann das SbJ_3 . Analog lassen sich auch Arseniate

und Antimoniate bestimmen. (Boll. Chim. Farm. 50. 691—94. September; Atti del Reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti 70. II. 951—56. 18/6.* [30/5.] Padua. Chem.-pharmazeut. und toxikolog. Univ.-Inst.) ROTR-Cöthen.

Giuseppe Bressanin, *Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Arsen in organischen Verbindungen*. Das im vorstehenden Ref. beschriebene Verf. versuchte Vf. zur Best. des Arsens in *Natriumkakodylat*, *Arrhenal*, *Atoxyl* u. *Salvarsan* zu benutzen. Die genannten Verbb. ergaben auch, abgesehen vom Salvarsan, mit KJ in H_2SO_4 von 45° Bé. selbst in starker Verdünnung charakteristische, verschieden gefärbte Ndd. Im Fall des Kakodylats trat immer Kakodylgeruch auf. Behufs quantitativer Best. erhitzt Vf. die betreffende Verb. (2—4 dg) in einem langhalsigen Jenaer Kolben vorsichtig mit 10 ccm konz. H_2SO_4 etwa 2 Stdn., leitet dann behufs Verjagung von SO_2 einen starken Luftstrom durch, gießt dann in einen 100 ccm-Kolben, wäscht wiederholt mit H_2SO_4 von 45° Bé. und füllt mit dieser Säure auf. In einem aliquoten Teil bestimmt man dann das Arsen in der im vorstehenden Ref. beschriebenen Weise. Vf. erhielt so mit den theoretischen Werten gut übereinstimmende Zahlen für Natriumkakodylat mit 29,6% W., für Arrhenal mit $6H_2O$, für Atoxyl mit 29,31% W. und für Salvarsan mit 8,6% W. Über *Salvarsan* macht Vf. noch folgende Mitteilung: Hellgelbes, mikrokristallinisches Pulver, bei 175° sich zers., in W. mit Gelbfärbung und stark saurer Rk. l. Fällt in H_2SO_4 von 45° Bé., entgegen anderen organischen Arsenverbb., nicht mit KJ. Reagiert heftig mit H_2SO_4 , D. 1,84, unter SO_2 -Entw.; dann auf H_2SO_4 von 45° Bé. verd., fällt es mit KJ. Gibt mit $AgNO_3$ k. eine Gelbfärbung, dann einen gelatinösen Nd., beim Erhitzen ein schwarzes Pulver, l. in verd. HNO_3 . Liefert mit k. $HgCl_2$ einen hellgelben Nd., der beim Erhitzen in ein weißes Pulver übergeht. Bildet mit Nickelsalzen einen grünen, mit Kobaltsalzen einen rosagefärbten, mit Kupfersalzen einen blauen, mit Bleisalzen, ebenso mit Magnesiamischung einen weißen, mit Pikrinsäure einen gelben Nd. Mit Ferrocyanid entsteht ein grüner Nd., in der Wärme entwickelt sich HCN ; mit Ferricyanid wird ein braungrüner Nd. gebildet, in der Wärme tritt Reduktion zu Ferrocyanid ein. $K_2Cr_2O_7$ bildet in neutraler Lsg. einen braungrünen Nd., in schwefelsaurer Lsg. eine rote Färbung. (Boll. Chim. Farm. 50. 727—30. Sept.; Atti del Reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti 70. II. 957—62. 18/6.* [30/5.] Padua. Chem.-pharmazeut. u. toxikolog. Univ.-Inst.) ROTR-Cöthen.

Francis H. Mc Crudden, *Die Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Magnesium und von Phosphaten. Die Bestimmung von Calcium im Harn*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 8. 83; C. 1910. I. 1291). Das folgende verbesserte Verf. wird empfohlen, wenn es sich handelt um die Best. von Ca in Lsgg., die außer Ca noch Mg, Phosphate und kleine Mengen Fe enthalten, oder um die Best. von Ca in der Asche von Nahrungsmitteln oder von Faeces. Man verd. die zu untersuchende Lsg. auf 75—150 ccm, fügt konz. NH_3 -Lsg. hinzu, bis eben alkal. Rk. eintritt, versetzt mit konz. HCl, bis die Rk. eben wieder sauer geworden ist, fügt noch 10 Tropfen konz. HCl (D. 1,2) und 10 ccm einer 2,5%ig. Oxalsäurelsg. hinzu, schüttelt 10 Min. lang kräftig durch, versetzt mit überschüssigem 3%ig. NH_4 -Oxalat, läßt erkalten, fügt 8—15 ccm einer 20%ig. Lsg. von Na-Acetat hinzu, schüttelt nochmals 10 Min. lang, filtrirt das Ca-Oxalat ab, wäscht mit 0,5%ig. NH_4 -Oxalatlsg. nach, trocknet den Nd., glüht ihn und wägt; oder man wäscht den Nd. 3mal mit k. W., spült ihn in einen Kolben hinein, bringt das Volum der Fl. auf ca. 50 ccm, fügt 10 ccm konz. H_2SO_4 hinzu und titrirt das Oxalat mit $KMnO_4$. — Die Best. von Ca im Harn geschieht wie folgt. Man versetzt 200 ccm des, wenn nötig, schwach angesäuerten und filtrierten Harns mit 10 Tropfen konz. HCl (D. 1,2), 10 ccm 2,5%ig. Oxalsäure und 8 ccm 20%ig. Na-Acetalsg., läßt über

Nacht stehen oder schüttelt 10 Min. lang kräftig durch, filtriert das Ca-Oxalat ab, wäscht mit 0,5%ig. NH_4 -Oxalatlsg. nach, trocknet den Nd., glüht ihn und wägt; oder man wäscht ihn dreimal mit W. und bestimmt seinen Gehalt an Ca-Oxalat durch Titration wie oben beschrieben. (Journ. of Biol. Chem. 10. 187—99. Okt. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) HENLE.

M. Wunder und B. Jeanneret, *Über die Trennung des Zirkoniums von Eisen und Aluminium, sowie eine neue Methode der Analyse für Ferrozirkone*. (Vgl. S. 352, 391). Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß reines Zirkonoxyd gegen schm. Soda und verd. h. HCl völlig beständig ist. Man schm. die Oxyde von Fe, Al und Zr mit etwa 6 g Soda in Pt-Tiegel, nimmt die Schmelze mit W. auf, kocht nach Zusatz von ca. 1 g Soda einige Minuten und filtriert. Auf dem Filter ist das gesamte Fe und Zr; bei Ggw. von viel Al (u. ev. Cr) wird das Filter verascht und das Schmelzen wiederholt. Aus dem Filtrat fällt man das Al durch überschüssiges Ammoniumnitrat. Der Nd. von Fe + Zr wird mit h. verd. HCl (1 + 1) behandelt, wobei das Fe quantitativ in Lsg. geht, die zurückbleibende Zirkonerde wird direkt im Pt-Tiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht und zur Wägung gebracht. — Analyse der Ferrozirkone. Bei dieser Legierung hat man es mit Fe, Si u. Zr zu tun. Die Best. des Kohlenstoffs erfolgt in üblicher Weise. Die Ggw. von Al stört den Gang nicht. Die Legierung wird mit Brom und HCl auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Zr u. Fe in Lsg. gehen, während das Si in SiO_2 verwandelt wird. Nach völliger Zers. dampft man zur Trockne, erhitzt im Luftbade auf 110° , nimmt mit verd. HCl auf, filtriert die SiO_2 ab, fällt aus dem Filtrat das Fe u. Zr durch NH_3 aus und behandelt den Nd. weiter wie oben. Das gewogene SiO_2 wird mit HF u. H_2SO_4 behandelt, wobei etwa mitgerissenes ZrO_2 zurückbleibt und gewogen werden kann. — Am besten verjagt man das Brom vor dem Eindampfen durch Zusatz von HNO_3 . (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 733—35. [Juni]. Genf.) DÜSTERBEHN.

Robert A. Cooke und E. E. Gorslin, *Notiz über Shaffers Methode zur Bestimmung von β -Oxybuttersäure*. Die von SHAFFER (Journ. of Biol. Chem. 5. 211; C. 1908. II. 1896) angegebene Methode zur Best. von β -Oxybuttersäure im Harn gibt, entgegen den Behauptungen von EMBDEN und SCHMITZ in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, stets zuverlässige Resultate, wenn man den Harn mit überschüssigem basischem Bleiacetat behandelt, den Überschuß durch Zusatz von konz. H_2SO_4 wieder beseitigt und für die nachfolgende Oxydation eine 5%ige Kaliumdichromatlg. verwendet. (Journ. of Biol. Chem. 10. 291—94. Okt. New York. CORNELL University.) HENLE.

Chr. Ulrich, *Der Nachweis von Schalen im Kakao und in seinen Präparaten*. Vf. unterzog eine Reihe von Methoden, welche in der Praxis zur Best. des Schalengehaltes im Kakao dienen, einer Nachprüfung und arbeitete im Anschluß daran ein neues Verf. aus, welches den quantitativen Nachweis geringer Mengen von Schalen im Kakao ermöglichen sollte. Als Untersuchungsmaterial dienten geröstete und nicht geröstete Kakaobohnen von Akkra, Ariba, Bahia, Ceylon, Guajaquil, Sanoa, St. Thomé u. Trinidad. Von den zur Ermittlung des Schalengehaltes vorgeschlagenen Methoden gelangten zur Nachprüfung die Best. der Jodzahl des Fettes, die Schlammethode von FILSINGER-DRAWE, die Robfaserbest. nach KÖNIG mit der Abänderung von MATTHES u. MÜLLER, und die Best. der Pentosane nach TOLLENS und KRÖBER.

Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. zur Best. des Schalengehaltes im Kakao und dessen Präparaten, die sogenannte *Eisenchloridmethode*, gründet sich auf die Best.

des Kakaorots, eines sich nur in den Kakaobohnen findenden, in den Schalen aber völlig fehlenden Körpers. Nach mehrfachen Verss. wurde folgende Arbeitsweise eingeschlagen. — Man kocht 1 g der vom Fett und W. befreiten, möglichst fein gepulverten Substanz 3 Stdn. lang mit 120 ccm reiner, 50—51%ig. Essigsäure am Rückflußkühler, kühlt ab, füllt mit W. auf 150 ccm auf u. läßt mindestens 12 Stdn. stehen. Hierauf filtriert man durch ein trockenes Filter, versetzt 135 ccm des Filtrats = 0,9 g Substanz mit 5 ccm konz. HCl und 20 ccm 20%ig. FeCl₃-Lsg., erhitzt die Fl. am Rückflußkühler zum Sieden, erhält sie 10 Min. lang darin, kühlt dann rasch ab, gießt Fl. samt Nd. in ein Becherglas, läßt 6 Stdn. stehen, filtriert den Nd. auf einem gewogenen Filter ab, wäscht mit h. W. bis zum Verschwinden der Eisenchloridrk. aus, trocknet bei 105° 6 Stdn. lang und wägt. — Von den acht verschiedenen Kakaosorten gaben 6, nämlich Akkra, Ariba, Ceylon, Samoa, St. Thomé und Trinidad, Werte von 13,50—14,34% Kakaorot-Eisenverb., bezogen auf fettfreie Trockensubstanz, im Mittel also 13,92%. Die Bahia- und Guajaquilkakaos bilden aber mit den Mittelwerten 11,39, bezw. 16,11% eine Ausnahme und erschweren daher auch die Entscheidung über die Höhe des eventuellen Schalenzusatzes. Da aber nur selten im Handel Kakao anzutreffen sein wird, welcher einer einzigen Kakaosorte entstammt, so wird trotz dieser beiden Ausnahmen mit den oben angegebenen Mittelwerten gerechnet werden dürfen.

Reine, geröstete Kakaobohnen.

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
a	Grenzwerte von	2,6000	49,2075	32,20	0,2900	2,6907	1,7045	5,4735
	bis	3,9045	51,9700	35,66	0,3391	4,2432	2,0811	7,4794
	Mittelwerte	3,2092	50,5736	34,16	0,3189	3,3605	2,0309	5,9265
b	Grenzwerte von		51,1117		0,3013	2,7865	1,7661	5,6275
	bis		54,0707		0,3468	4,3984	2,1448	7,7529
	Mittelwerte		52,1692		0,3281	3,4671	2,0982	6,1227

Reine, geröstete Kakaoschalen.

a	Grenzwerte von	4,9696	4,7352	34,82	53,8999	11,4440	7,2092
	bis	8,8240	7,3093	37,84	74,2887	14,9955	8,4444
	Mittelwerte	7,9464	5,7345	36,37	64,0732	12,6866	8,4059
b	Grenzwerte von		5,1639		56,7186	12,4678	8,0887
	bis		7,8539		80,5154	16,1124	9,2048
	Mittelwerte		6,2793		69,6042	13,7818	9,1316

Reine, ungeröstete Kakaobohnen.

a	Grenzwerte von	6,3200	47,6587	34,71	0,3316	2,4971	1,6536	5,5913
	bis	7,6500	49,8840	36,52	0,3607	3,6983	1,9010	7,3115
	Mittelwerte	6,8883	48,8530	35,53	0,3223	3,1785	1,7825	6,3327
b	Grenzwerte von		51,2300		0,3541	2,6678	1,7906	6,0284
	bis		54,2311		0,3889	3,9853	2,0497	7,8788
	Mittelwerte		52,6607		0,3416	3,4136	1,9165	6,8012

Reine, ungeröstete Kakaoschalen.

a	Grenzwerte von	5,4173	5,1310	36,07	74,1683	11,6215	7,3852
	bis	6,2967	7,2499	38,04	76,0984	14,9582	8,9178
	Mittelwerte	5,7071	6,2315	37,28	74,9314	12,3425	8,2558
b	Grenzwerte von		5,4255		78,7487	12,3057	7,8482
	bis		7,7371		80,4601	15,9634	9,4290
	Mittelwerte		6,6695		79,4652	13,0895	8,7555

In der obigen Tabelle sind die Werte für Wassergehalt (I.), Fettgehalt (II.), Jodzahl des Fettes (III.), Schlämmanteile (IV.), Rohfaser (V.), Pentosane (VI.) und Kakaorot-Eisenverb. (VII.) für die gerösteten und ungerösteten Kakaobohnen und -schalen, berechnet in % der ursprünglichen (a) u. Trockensubstanz (b) zusammengestellt. Wiedergegeben sind hier nur die Grenz- und Mittelwerte; wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Die Gesamtergebnisse seiner Arbeit faßt Vf. wie folgt zusammen. Die Best. der Jodzahl des Kakaofettes bietet keine Handhabe, Schalen im Kakao nachzuweisen und ihre Menge zu bestimmen. — Das Schlämmverf. von FILSINGER-DRAWE ist als gut brauchbar für den Schalenachweis zu erklären; man kann mit demselben schon Zusätze von 7,5% zu einem normalen Kakao von 30% Fett- und Wassergehalt erkennen und bestimmen, wenn unter der Voraussetzung, daß das Untersuchungsobjekt den Schalenzusatz wie die Kakaokernmenge in feinst gepulvertem Zustande enthält, der von DRAWE vorgeschlagene Verlustfaktor von 1,43 auf 1,72 erhöht wird. — Die Rohfaserbest. nach KÖNIG mit der Abänderung von MATTHES u. MÜLLER ist zum Schalenachweis im Kakao erst bei einem Zusatz von 27,5% an zu einem Normalkakao verwendbar. Das gleiche gilt für die Pentosanbest. nach TOLLENS u. KRÖBER. — Die Eisenchloridmethode des Vfs. ist für die Praxis insofern brauchbar, als durch sie im allgemeinen ein Schalenzusatz von 10% aufwärts zum Normalkakao mit Sicherheit erkannt werden kann. (Arch. der Pharm. 249. 524—97. 23/10 u. 8/11.)

DÜSTERBEHN.

Wilh. Morres, *Die Haltbarkeitsprüfung der Milch*. Gegenüber FENDLER und BORDEL (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 477; C. 1911. I. 1657) wird darauf hingewiesen, daß die Zers. der Milch beruhen kann auf Milchsäuregärung, Labgärung (labausscheidende Bakterien der Heubacillengruppe) und auf gemischter Gärung durch Einw. verflüssigender oder Lab und S. bildender Kokken. Gesetzmäßige Beziehungen zwischen Säuregrad und Haltbarkeit bestehen aber nur bei Milchsäuregärung; die Best. des Säuregrades läßt aber völlig im Stich, wenn damit die Haltbarkeit einer in Labgärung befindlichen Milch festgestellt werden soll. Die Alkoholprobe zeigt jede der 3 Zersetzungsarten an, wenn sie den Grad erreicht hat, der bei reiner Milchsäuregärung 8 Säuregraden nach SOXHLET-HENKEL entspricht. Während bei Milchsäuregärung der Säuregrad einen Maßstab, neben der Flockengröße bei der Alkoholprobe, für den Grad der Zers. gibt, kann bei der Labgärung und gemischter Gärung nur die Flockengröße einen solchen abgeben; im allgemeinen ist die Gerinnung bei derselben Milch um so feiner, je schwächer der A. ist, und es genügt um so schwächerer A. zur Erzeugung der gleichen Gerinnung, je stärker die Säuerung ist. Einen Anhalt nicht nur über den Grad, sondern auch über die Art der Milchzersetzung gibt die *Alizarolprobe* (vgl. Vf. S. 1614). Dazu wird A. von 68 Raum-% verwendet, zu dem braunes Alizarin in Teigform in geringer Menge gesetzt wird, bis eine dunkelrotbraune klare, gesättigte Lsg. entsteht. Das in A. gel. Alizarin ist säureempfindlich, derart, daß allmähliche Farbenübergänge, je nach dem Säuregrad, von Purpurviolett (in alkal. Lsg.) bis Gelb (in saurer Lsg.) eintreten.

Vf. gibt eine für reine Milchsäuregärung gültige Tabelle des gegenseitigen Verhältnisses von Säuregrad (SOXHLET-HENKEL), Farbenton und Flockenstärke. Behält das Alizarin trotz eingetretener flockiger Gerinnung rein rote Farbentöne, so liegt Labgärung vor. Zeigt die Gerinnung eine höhere Stufe der Zers. an als die Färbung des Alizarins, so muß gemischte Gärung angenommen werden. Die Kochfähigkeitsgrenze (im allgemeinen der 11. Säuregrad nach SOXHLET-HENKEL bei reiner Milchsäuregärung) ist durch die Alizarolprobe folgendermaßen zu erkennen bei:

	Färbung:	Ausfällung:
reiner Milchsäuregärung	gelbbraun	sehr dickflockig
vorwiegender Milchsäuregärung	dunkelbraun	„ „
gemischter Gärung	dunkelrötlichbraun	„ „
vorwiegender Labgärung	dunkelbräunlichrot	„ „
reiner Labgärung	himbeerrot	„ „

Alkal. Milch gibt mit Alizarol eine intensiv violette Färbung. Ein für die Marktkontrolle geeigneter Milchkontrollapparat zur Ausführung der Alizarol- und Kochfähigkeitsprobe, der Best. der D. u. des Fettgehaltes ist von J. GREINER, München, zu beziehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 459—64. 15/10. [17/8.] Friedland i. B.) RÜHLE.

Georg Grasser, *Zur Analyse des Chromleders. III.* Gegenüber FAHRION (S. 1068) betont Vf., daß er sein Verf. nur als technische Schnellmethode betrachtet wissen will, daß es aber für diese Zwecke erwiesenermaßen völlig zuverlässig ist. (Vgl. nachfolgendes Ref.) (Collegium 1911. 365—66. 14/10. [22/9.] Graz.) RÜHLE.

W. Fahrion, *Zur Analyse des Chromleders. IV.* Erwiderung auf GRASSERS Ausführungen (vgl. vorsteh. Ref.); Vf. bleibt bei seiner Beurteilung des GRASSER-schen Verf. bestehen. (Collegium 1911. 366—68. 14/10. [30/9.]) RÜHLE.

Charles Baskerville und Reston Stevenson, *Beiträge zur Chemie der Anästhetica. III. Stickstoffoxydul.* (Vgl. S. 399, 1492 und 1615.) Ausführliche Besprechung der Methoden zur Herst., Unters. u. Reinigung des Stickstoffoxyduls. Die Prüfung hat sich auf feste und fl. Bestandteile zu erstrecken, W., Halogensäuren, HNO₃, organ. SS., O₃, NO₂, HNO₂, H₂SO₃, NH₃, organ. Basen, CO₂, Halogene, Oxyde des Chlors, HCN, (CN)₂, PH₃, AsH₃, SbH₃, H₂S, O₃, H₂, NO, CO, CH₄, organ. Substanz, N₂ und seltene Gase. Vff. stellen ein Schema zur qualitativen u. quantitativen Unters. auf. Zum Schluß sind die Reinheitsprüfungsmethoden des Stickstoffoxyduls für medizinische Zwecke zusammengestellt. Der Mindestgehalt an N₂O soll 95% betragen. Feste Körper u. Fll., sowie verbrennbare organ. Substanz, Chlor u. andere Oxyde des Stickstoffs dürfen nicht vorhanden sein. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 579—82. Aug. [25/5.*] New-York, College of the City.) STEINHORST.

Technische Chemie.

F. G. Cottrell, *Die Fällung suspendierter Teilchen mittels Elektrizität.* Die verschiedenen Verff., mittels Elektrizität suspendierte Teilchen niederzuschlagen, sind zusammengestellt. An einer Reihe von Abbildungen sind die technischen Wrkgg. der neuesten Verff. gezeigt. Auf die schwer absorbierbaren SO₂-Dämpfe des Kontaktverf., auf Blei- u. Zinkstaub im Hüttenbetrieb und auf die rotierenden Öfen für Zementklinker ist das Verf. mit Erfolg angewandt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 542—50. Aug. [22/5.]) STEINHORST.

H. Breda, *Dampfwassarentölung durch Elektrolyse.* Nach Besprechung der älteren Reinigungsverf. schildert Vf. das elektrolytische Verf. „System HALVOR Breda“. Dasselbe beruht auf der Eigenschaft des durch das W. geleiteten elektrischen Stromes, die Ölemulsion zu zerstören und das Öl zu schlammigen Flocken

zusammenzuballen, so daß diese durch eine mechanische Trennung aus dem W. entfernt werden können. (Elektrochem. Ztschr. 18. 157—60. Sept.) LÖB.

Haack, *Versuche über Enteisungsverfahren und verschiedene Filter zur Grundwasserreinigung*. Vortrag auf der 32. Jahresversammlung des Märkischen Vereins von Gas-, Elektrizitäts- u. Wasserfachmännern in Berlin. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 1034—40. 21/10. [2/4.*] Berlin. Städt. Untersuchungsamt.) LEIMBACH.

Louis Cleveland Jones, *Die Herstellung von Ammoniak als Nebenprodukt bei der Koksgewinnung*. Die Ausbeuten an *Ammoniumsulfat* bei der Kokerei schwanken zwischen 16 und 24 Pfund pro Tonne trockener Kohle. 75000 t werden jährlich in den Vereinigten Staaten hergestellt. Der Stickstoffgehalt der Kohle liegt zwischen 1,076 u. 1,46%; 20—25% werden als NH_3 gewonnen. Eine Verb. mit C ist anzunehmen, da Koks aus Öl, Pech aschefrei mit ca. 1% N darstellbar ist. Der flüchtige N besteht aus NH_3 , anderen Stickstoffverb. und dem N im Gas. Mit den flüchtigen Bestandteilen steigt die Ammoniakausbeute, unabhängig von der Art, dem Sauerstoffgehalt u. dem Heizwert der Kohle. Die Asche ist meist unwirksam, viel Eisen setzt die Ammoniakausbeute herab, viel Kalk im Gegensatz dazu herauf. Von größtem Einfluß ist die Temp., mittlere Temp. ergeben die höchsten Ausbeuten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 589—94. Aug. [9/3.] Syracuse, N.-Y. Lab. of Solvay Process Co.) STEINHORST.

Erich Wetzel, *Über die Konstitution des Portlandzementes*. Portlandzement gehört zu dem Dreistoffsystem $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Da der Zementklinker nicht aus dem völlig fl. System durch Erstarrung entsteht, die Bestandteile des Zements vielmehr nur gesintert sind, so wird die Konstitution abhängen u. a. von der chemischen Zus. des Rohmehls, der Höhe der Brenntemp. und dem Feinheits- und Mischungsgrade des Rohmehls. Die Verss. wurden derart angestellt, daß Zementrohmehl bei verschiedenen Temp. gebrannt und von jeder Brennprobe die Abkühlungskurve aufgenommen wurde. Die mit steigenden Temp. eintretenden Veränderungen des Kleingefüges wurden u. Mk. verfolgt. Das Brennen geschah in einem Kohlengrieswiderstandsofen mit Wechselstrom niedriger Spannung (20—25 Volt). Die Versuchsanordnung ist durch eine Abbildung erläutert. Die Ergebnisse der Verss. sind in Tabellen, graphischen Darst. und Tafeln zusammengefaßt, auf die verwiesen werden muß. Die chem. Zus. des bei 1550° erbrannten Klinkers war (%): CaO 66,81; SiO_2 19,70; Al_2O_3 7,40; Fe_2O_3 2,68; MgO 1,94; Alkalien 1,93; SO_3 0,85. Es sind zunächst die bei der Abkühlung der verschiedenen Zementbrennproben beobachteten Haltepunkte bestimmt worden. Ferner ist festgestellt worden, in welcher Weise sich die Haltepunkte u. das Kleingefüge mit der chem. Zus. des Rohmehls ändert durch Brennproben mit Mischungen von gefällttem CaCO_3 und Zettlitzer Kaolin. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 355—59. Abt. 4. [Metallographie]) RÜHLE.

B. Schenck, *Über die physikalisch-chemischen Grundlagen des Hüttenwesens*. (Vortrag auf der Hauptvers. des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, Breslau, 24/9. 1911.) Vf. schildert die Bedeutung der physikalischen Chemie, insbesondere der chemischen Mechanik u. der chemischen Thermodynamik, für den Hütteningenieur. (Stahl u. Eisen 31. 1745—52. 26/10. Breslau.) GROSCHUFF.

Theodore W. Robinson, *Die Technik des Eisens und Stahls*. Zusammenstellung der neueren Verff. zur Herst. von Eisen und Stahl. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 607—10. Aug. [22/5.]) STEINHORST.

Hartleb, *Beiträge zur Konstitution der Thomasschlacke*. Vf. bespricht die Arbeit von BLOME (Metallurgie 7. 659. 698; Stahl u. Eisen 30. 2161; C. 1911. I. 269), welcher unter anderem zu folgenden Schlüssen gelangte: Bei Zusammenschmelzen von CaO , P_2O_5 und SiO_2 in solchem Verhältnisse, daß sich Tetracalciumphosphat und Calciumorthosilicat bilden kann, gibt es bei schneller Abkühlung der Schmelzen hinsichtlich ihrer Löslichkeit in 2%ig. Citronensäurelsg. 2 Maxima. Alle diese Schmelzen enthielten noch etwas freien CaO , so daß sich unter Abscheidung von CaO Kalksilicate mit verschiedener Citronensäurelöslichkeit gebildet haben müssen. Ist der Gehalt an freiem CaO gleich Null, sind also alle Bestandteile der Schmelze gebunden, so beträgt die Citronensäurelöslichkeit 100%. Vf. weist nun darauf hin, daß Tetracalciumphosphat in der Thomasschlacke äußerst selten vorkommt, und daß Thomasschlacke ohne solches hoch citronensäurelöslich sein kann. Außerdem ist Tetracalciumphosphat in Citronensäure fast unl. und kann nicht durch einfaches Zusammenschmelzen von CaO mit Tricalciumphosphat hergestellt werden. Welche Citronensäurelöslichkeit das verwendete, von KAHLBAUM bezogene Tricalciumphosphat an und für sich besessen hat, hat BLOME anscheinend nicht bestimmt. Dieses KAHLBAUMSche Präparat ist nun völlig l. in Citronensäure, und damit fallen alle Schlüsse, die BLOME aus seinen Verss. über die Einw. der SiO_2 auf die Citronensäurelöslichkeit unl. phosphorsaurer Kalkverb. gezogen hat, in sich zusammen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 381—84. 30/10. [22/10.] Saarbrücken.)

RÜTLE.

E. Schütz, *Die Entwicklung der Zinkblenderöstung*. Es wird versucht, ein übersichtliches Bild über die Abröstung von Zinkblenden zu geben. Besonders eingehend werden die Errungenschaften der letzten Jahre beschrieben. (Metallurgie 8. 635—45. 22/10.)

BLOCH.

Fritz Emslander, *Über hygienische Wirkungen des Bieres*. Schilderung der beim Kochen der Würze sich abspielenden Vorgänge vom kolloidchemischen Standpunkte aus. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 118—20. Sept.) HENLE.

W. H. Low, *Notiz über den Twitschelprozeß zum Zersetzen von Fetten*. Die Zers. des Neutralfettes verläuft nach der Formel:

$$\frac{100 y - \% \text{ freie Fettsäure}}{\text{Gesamtfettsäuren im neutralen Anteil der Fettmischung} + F y}$$

y bedeutet die Prozente freier Fettsäuren im Endprod. F ist ein Faktor, der von den ursprünglichen freien Fettsäuren abhängig ist. Ein der Arbeit beigegebenes Beispiel erläutert die Formel. Das Ergebnis fällt in der Regel mit dem aus der Titration direkt berechneten Wert nahezu zusammen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 616—17. August.)

STEINHORST.

C. Hajek, *Die Destillation in der Stearin- und Seifenindustrie*. Die in diesen Industrien verwandten Fette enthalten meist Fremdstoffe, die sich durch Auswaschen nicht entfernen lassen. Die Rohstoffe müssen daher einer Dest. unterworfen werden, die darauf beruht, daß die rohen Fettsäuren bei hohen Temp. vergast u. mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben werden. Vf. beschreibt eingehend die Fettsäuredestillationsapp., insbesondere den für die Dest. so wichtigen Dampfüberhitzer. (Seifensieder-Ztg. 38. 1166—67. 25/10. und 1207—8. 1/11.)

ROTH-Cöthen.

Hugo Dubovitz, *Technische Krystallographie des Stearins*. Von den zur Stearinfabrikation verwendeten Fetten geben Knochenfette, die meisten Abfallfette, manche Talg- und Preßtalgarten gut krystallisierende Fettsäuren. Palmöl, chinesischer

Pflanzentalg, Sheabutter, viele Talg- und Preßtalgarten geben schlecht oder überhaupt nicht krystallisierende Fettsäuren. Da die Hauptmenge des Stearins aus Stearinsäure und Palmitinsäure besteht und nur wenig Ölsäure und Isoölsäure enthält, hängt der Charakter des Stearins vom Aufeinanderwirken der Stearin- und Palmitinsäure ab. Vf. hat daher ganz reine Stearinsäure (aus Sheabutter) u. ganz reine Palmitinsäure (aus chinesischem Pflanzentalg) miteinander gemischt und an diesen Gemischen die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Eigenschaften bestimmt:

Palmitin- säure	Stearin- säure	F. °	Krystallisation	Festigkeit
100	0	62,0	krystallinisch	morsch
90	10	60,1	kleine Krystalle	weich, morsch
80	20	57,5	" "	noch weich
70	30	55,1	" "	sehr hart
60	40	56,3	krystallinisch	" "
50	50	56,6	sehr krystallinisch	wenig hart
40	60	60,3	amorph	hart
30	70	62,9	wenig krystallinisch	"
20	80	65,3	krystallinisch	wenig morsch
10	90	67,2	"	morsch
0	100	69,2	"	"

Aus diesen Tabellen zieht Vf. für die Technik wertvolle Folgerungen, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. (Seifensieder-Ztg. 38. 1164—66. 25/10. und 1208—9. 1/11.)
ROTH-Cöthen.

W. P. Dreaper, *Die Natur des Färbvorganges*. Zusammenfassung der Arbeiten des Vfs. über dieses Gebiet. Die in der letzten Mitteilung (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 1432; C. 1911. I. 849) beschriebenen Verss. über Abziehen von Farbstoffen von der Faser durch Seifenlg. und A. werden durch Diagramme vervollständigt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 127—35. September. [11/9.]) HÖHN.

C. Kippenberger, *Über Kautschuk- und Guttaperchaersatzmassen*. Nach einleitenden Bemerkungen über Kautschuk u. die unter die Ölkautschukarten (Faktis) fallenden Kautschukersatzmassen berichtet Vf. eingehend über Verss. zur Darst. von *Ersatzmassen aus Leim und Gelatine*. Insbesondere wird die Verwendbarkeit solcher MM. als Zwischenkörper bei der Fahrrad- und Automobilbereifung erörtert. Nach einer zusammenfassenden Besprechung der den Gegenstand betreffenden Patentliteratur kommt Vf. zu dem Schluß, daß solche durch Chromsalze und auf andere Weise gehärteten Leim- und Gelatinemassen infolge ihrer mangelnden Widerstandsfähigkeit gegen W. und infolge ihrer Minderwertigkeit in bezug auf Zugelastizität mit dem Kautschuk und der Guttapercha niemals ernstlich in Konkurrenz treten können. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2099—2102. 3/11. 2198. 17/11. [Aug.] Bonn.)
ALEXANDER.

J. Stewart Remington, Douglas A. Bowack und Percy Davidson, *Ansprüche der Papierfabrikanten*. Kaolin handelt man nach der Reinheit der weißen Farbe und nach der Abwesenheit von grobem und feinem Sand. Die Vff. treten dafür ein, daß die Güte des Kaolins stets durch chemische, physikalische und vor allem durch mechanische Prüfung in geeigneten Schlämmapparaten geprüft werde. Unzersetzter Feldspat, wie auch Glimmer und Sand nutzen die Pressen ab. Das Eisen ist als Oxyd, Carbonat, Sulfit und Silicat vorhanden, ein mehr als 2%, Fe

enthaltendes Kaolin ist ungeeignet für die *Herst. von Papier*. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 550—51. August [17/4.] Lancashire, Aynsome. Techn. Lab.)

STEINHORST.

Francis J. G. Beltzer, *Über den jetzigen Stand der Industrie künstlicher plastischer Stoffe*. An eine frühere Veröffentlichung (Moniteur scient. [4] 24. 145. 289. 445; C. 1910. II. 509) sich anschließende Schilderung des wissenschaftlichen, wirtschaftlichen und technischen Standes der Industrie des künstlichen Kautschuks, künstlicher Gespinnstfasern und ähnlicher plastischer Stoffe. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 177—86. April. 313—25. Juni; 9. 76—81. Aug. 120—27. Sept.)

HENLE.

Bertelsmann und Hörmann, *Gasförmige Brennstoffe*. Bericht über den Stand im Jahre 1910. (Chem.-Ztg. 35. 1245—46. 9/11. 1254—55. 11/11. 1262—64. 14/11.)

BLOCH.

John B. Ekeley, *Über die Natur einiger Kohlenstaubabsonderungen und Grubengase der Coloradominen*. Vf. hat 26 Analysen von Kohlenstaub und 39 von Grubengas angestellt und die Resultate in Form von Tabellen zusammengestellt. Der Kohlenstaub von der Sohle und dem Grubenholz verschiedener Minen wird mittels eines 20-, 100- und 200maschigen Netzes getrennt. Die Feuchtigkeit, die flüchtigen Bestandteile, der Kohlenstoff waren bei allen drei Produkten nahezu gleich. In den Grubengasen wurden 0,2—1,8% Methan gefunden, das wie ein Zünder Explosionen einzuleiten vermag. Der Staub erwies sich als in hohem Grade explosionsfähig, selbst mit 57% Aschengehalt. Starkes Bewässern empfiehlt der Vf. zur Entfernung des Kohlenstaubs. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 586—88. August [2/5.] Univ. of Colorado.)

STEINHORST.

M. Rakusin, *Optische Untersuchung von Naphtha aus Südbolivia*. Es wurden zwei Sorten Naphtha untersucht: 1. orangefarbig, D. 0,7892, $k = 75\%$, inaktiv, zeigt keine Rk. auf Cholesterin nach TSCHUGAJEW; 2. dunkelbraun, D. 0,8916, inaktiv, keine Rk. auf Cholesterin. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 791—92. 15/7.)

FRÖHLICH.

M. Rakusin, *Optische Untersuchung von Naphtha aus Argentinien*. Rohnaphtha aus Tartagal: D. 0,8276—0,9149, Aktivität $-0,4$ bis $+0,4^\circ$, $k > 1\%$. Naphthasorten aus Comodoro Rivadavia: D. 0,9306, $k = \frac{1}{32}\%$; Neuquén: D. 0,9150, $k = \frac{1}{8}\%$; San Rafael: D. 0,9985, $k > \frac{1}{8}\%$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 792 bis 793. 15/7.)

FRÖHLICH.

A. Fürth, *Die direkten Ammoniakgewinnungsverfahren und die Gaswerke*. Vf. ist der Meinung, daß das direkte Verf. der Gewinnung des Ammoniaks als Sulfat für Gaswerksbetriebe brauchbar ist. Bei einem Vergleich des OTROSCHEN Verf. mit dem von KOPPERS kommt er zu dem Ergebnis, daß für ein Gaswerk wenigstens nur das letztere Verf. in Betracht kommt, sowohl deshalb, weil ein Umbau des alten Systemes verhältnismäßig nicht kostspielig ist, als auch insbesondere weil dieses Verf. trotz scheinbarer Komplizierung durch die Dest. einfacher und zuverlässiger ist als das andere, das trotz seiner Einfachheit allerlei Zufälligkeiten ausgesetzt ist. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 1030—34. 21/10. Leipzig-Conne-witz. Städt. Gaswerk.)

LEIMBACH.

W. Allner, *Verwendung von Teer zum Betriebe von Dieselmotoren*. Es wird bis in alle Einzelheiten des Betriebes an der Hand zahlreicher Tabellen und Abbildungen gezeigt, daß die Verwendung von leichtflüssigem Rohteer, wie er in den Vertikalöfen gewonnen wird, zum Betrieb von Dieselmotoren nicht nur möglich, sondern in besonderem Maße wirtschaftlich ist. Eine einzige Dessauer Vertikalretorte liefert z. B. pro Tag so viel Teer, wie dem 12-stdg. Tagesbetrieb eines 20 PS-Dieselmotors entspricht. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 1025—30. 21/10.)

1051—58. 28/10. [27/6.*] Dessau. Vortrag bei der 52. Jahresversammlung des Deutschen Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern in Dresden.) LEIMBACH.

Lothar Wöhler, *Über Initialzündung*. Hauptgegenstand des Vortrages sind, nach allgemeinen Ausführungen über Wesen und Wrkg. der Initialzündung, vergleichende Verss. über Empfindlichkeit, Brisanz und Initialzündwrkg. von *Knallquecksilber* und *Schwermetallaziden* (vgl. WÖHLER, MATTER, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2. 181; C. 1907. II. 1997; WÖHLER, DRP. 196824; C. 1908. I. 1439). — Bei hochempfindlichen Explosivstoffen benutzt Vf. ein gemeinsam mit O. MATTER konstruiertes, die Reibung vermeidendes *Fallpendel* (Abbildung im Original). — Der Einfluß der Krystallgröße auf die Empfindlichkeit von Explosivstoffen zeigt sich sehr stark beim *Mercuriazid*. 0,06—0,09 mm lange Kryställchen explodierten in obigem App. (500 g Fallgewicht) erst bei 65 mm Fallhöhe, größere Krystalle, bis 3 mm, explodierten trocken beim Berühren mit der Federfahne. Läßt man aber eine konz. Lsg. sehr langsam in einem Bassin mit sd. W. mit diesem erkaltend auskrystallisieren, so entstehen Krystalle, die schon unter W. detonieren. Analog verhält sich Cupriazid und unter besonderen Umständen auch das wl. Bleiazid. In großen *Krystallen* können also differenzierte Festigkeitsunterschiede, wahrscheinlich in Verb. mit geringen Verunreinigungen, zu Spannungen führen, durch deren freiwillige Auslösung stark endotherme, aber sonst metastabile Systeme ins Gleichgewicht übergeführt, d. h. zur Explosion gebracht werden. Alle diese hochempfindlichen Substanzen sind stark doppelbrechend, also auch optisch differenziert.

Das brisanteste der untersuchten Azide ist *Silberazid*; am nächsten kommen ihm *Mercurio-*, *Cupro-* und *Bleiazid*. Gegenüber dem Knallquecksilber zeichnen sich die Azide besonders durch die hohe Anfangsgeschwindigkeit der Detonation aus. Überwindet man die geringe Anfangsgeschwindigkeit des Knallquecksilbers durch Zusatz einer Spur Bleiazid, so steigt seine Initialwrkg. noch über die des Bleiazids. Ebenso verhält sich *Schwefelstickstoff*, der für sich in größeren Mengen nicht die notwendige Initialwrkg. zeigt, von dem aber ebenfalls nur wenige Zentigramme zur Initiierung von beliebigen Mengen Triinitrotoluol nötig sind, wenn man seine geringe Anfangsgeschwindigkeit durch ein Zentigramm Bleiazid erhöht. Dasselbe ist bei *Diazobenzolnitrat* der Fall. Besonders fein verteiltes Knallquecksilber, z. B. das aus KCN-Lsg. durch SS. gefällte, zeigt eine wesentlich größere Initialwrkg. als das gewöhnliche grobkristalline. — Bestst. der Sensibilität gegen Temperaturerhöhung ergaben für Knallquecksilber und Knallsilber, Mercuri-, Cupri- und Cuproazid (aus Kupfersulfat und Natriumazid mit Bisulfit) Explosion bei 200—210°, Mercurio- und Silberazid 300°, Bleiazid 340—350°.

Die außerordentlich große Brisanz von Cuproazid und Bleiazid hindert ihre Verwendung für Munitionszwecke; man erhält indes durch Erhitzen von Blei- und Cupriazid mit Blei-, bzw. Cuprihydroxyd *basische Azide*, welche ebenfalls krystallisieren, aber noch weniger empfindlich gegen Schlag und Temp. sind und vor allem nicht mehr die hohe Brisanz ihrer Muttersubstanzen zeigen; sie lassen sich als Ersatz für Knallquecksilber in der Munitionstechnik verwenden. — Die bessere Haltbarkeit von Azidetrylkapseln gegenüber solchen mit Knallquecksilber bei kaltefeuchter Lagerung wird durch Photogramme der zur Prüfung verwendeten Bleiplatten gezeigt. — Mercuriazid wird im Sonnenlicht, rascher noch im ultravioletten Licht, oberflächlich braungelb, Bleiazid dunkelbraun, Silberazid violett, Cuproazid dunkelrot; die auf Metallabscheidung beruhende Veränderung beeinträchtigt jedoch die Verwendung nicht, da sie sich nur auf die äußerste Schicht erstreckt. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2089—99. 3/11. [10/6.*] Vortrag vor der Hauptversammlung des Ver. Deutscher Chemiker, Steffin.) HÖHN.