

# Chemisches Zentralblatt.

1911 Band I.

Nr. 17.

26. April.

## Apparate.

H. S. Bailey, *Ein elektrisch geheizter Vakuumfraktionierapparat*. Der in Fig. 49 abgebildete App. besitzt nach dem Vorgange von RICHARDS (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1282; 31. 1200; C. 1908. II. 1481. 1798; 1910. I. 141) einen Heizdraht *B*, der sich im Innern des Siedekolbens *A* befindet. Der Aufsatz *C* hat einen langen Hals, damit der das Thermometer tragende Stopfen nicht von den Dämpfen angegriffen wird. — Bei Beginn der Dest. dreht man den Hahn *F* so, daß die Vorlage *D* mit der Sicherheitskugel *G*, den Vierweghahn *H* so, daß *G* durch *S* mit der Evakuiervorrichtung verbunden ist. An *K* ist das Hausvakuum angeschlossen, mittels dessen durch den Hahn *L* der Hauptteil der Luft rasch entfernt wird (20 mm). Dann schließt man *L* u. evakuiert durch *N* mittels einer Wasserstrahlpumpe bis auf ca. 12 mm, hierauf wird wieder durch

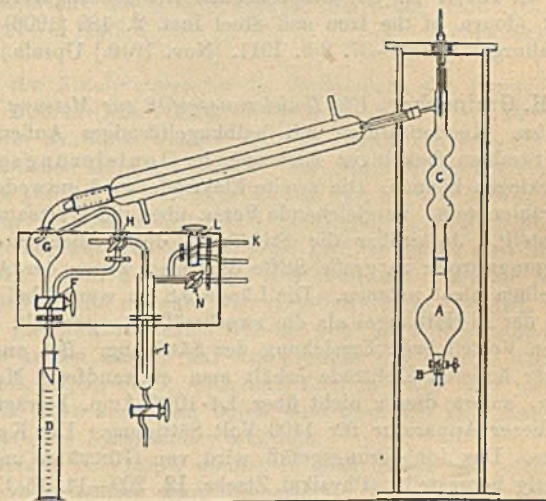


Fig. 49.

andere Stellung von *L* das System mittels einer GERYK-Pumpe weiter evakuiert. Will man eine Fraktion abtrennen, so verbindet man durch Drehung von *F* den Zylinder *D* direkt mit dem Hahn *H*, durch den dann Luft nach *D* zugelassen wird. *D* kann dann durch ein anderes gleiches Gefäß ersetzt werden, worauf man durch Drehung von *H* zuerst die Vorlage allein evakuiert, so daß der Druck im Destillationsgefäß unverändert bleibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 447—50. März. U. S. Dept. of Agriculture Bureau of Chem.) PINNER.

v. Heygendorff, *Paraffin- und Gummistopfen mit Glaskern*. Von unbrauchbar gewordenen Flaschen übrig gebliebene Glasstopfen sind leicht in Gummistopfen zu verwandeln, indem man ein kurzes Stück Gummischlauch über den kegelförmigen Teil zieht; durch wiederholtes Eintauchen in ein Paraffinbad und vorsichtiges Eindrehen des erkalteten Stopfens in einen nicht geschliffenen Flaschenhals erhielt man feste und luftdichte Paraffinverschlüsse. (Chem.-Ztg. 35. 300. 18/3.) HÖHN.

Franz Fischer, *Ein Filtrierstativ für analytische Arbeiten*. Auf einem schweren Fuß erhebt sich ein Vierkantstab aus geöltem Hartholz, der mit zahlreichen Durchbohrungen versehen ist, in die aus Stabglas gebogene Filtrierdreiecke passen. Der im Original abgebildete App. gestattet das gleichzeitige Filtrieren aus verschiedener Höhe. Bezugsquelle Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf Berlin. (Chem.-Ztg. 35 279. 14/3.) ALEFELD.

Oskar Heimstädt, *Spiegelreflexcamera für mikrographische Zwecke*. Vf. beschreibt eine von der Firma C. REICHERT in Wien konstruierte mikrographische Camera, bei welcher das Prinzip der Spiegelreflexcamera benutzt wird, um die Manipulationen beim Beginn der Exposition möglichst erschütterungsfrei zu gestalten. (Metallurgie 8. 137—38. 8/3.) GROSCHUFF.

Carl Benedicks, *Bemerkungen zu meinem Aufsatz: „Eine bisher übersehene Grundbedingung für die Erhaltung scharfer metallographischer Mikrographien bei starken Vergrößerungen*. Vf. verweist darauf, daß die von ihm (Metallurgie 6. 320; C. 1909. II. 85) besprochenen Beleuchtungsverhältnisse schon von ROSENHAIN (Journ. of the Iron and Steel Inst. 2. 189 [1906] Fußnote) erkannt wurden. (Metallurgie 8. 136—37. 8/3. 1911. [Nov. 1910.] Upsala.) GROSCHUFF.

H. Greinacher, *Ein Ionisierungsgefäß zur Messung von Radium- und Röntgenstrahlen*. Kondensatoren mit halbkugelförmiger Außenfläche haben den Vorteil, daß Strahlen beliebiger Richtung im Ionisierungsgefäß die gleiche Strecke zurücklegen können. Die zweite Elektrode wird entweder ring- oder stabförmig zu wählen sein. Vergleichende Verss. über die Wirksamkeit beider Formen werden angestellt. Je größer die Stiftlänge, desto leichter erhält man bei  $\alpha$ -Strahlen Sättigungsstrom; zu große Stifte darf man wegen der Absorption der Strahlung in denselben nicht nehmen. Die Länge 5,8 cm wurde bei einem inneren Radius von 9 cm der Al-Halbkugel als die zweckmäßigste gewählt. Die Ringelektroden bieten keinen Vorteil bzgl. Erreichung der Sättigung. Bei ungefähr 1000 Volt Spannung an der äußeren Elektrode erhält man einwandfreie Messungen, d. h. Sättigungsstrom, sofern dieser nicht über  $1,4 \cdot 10^{-9}$  Amp. beträgt. Bei  $\beta$ -Strahlen hat man bei dieser Apparatur für 1400 Volt Sättigung. Die Kapazität des Stiftes beträgt 1,5 cm. Das Ionisierungsgefäß wird von GÜNTHER und TEGETMEYER in Braunschweig hergestellt. (Physikal. Ztschr. 12. 209—14. 15/3. [Februar.] Zürich. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, *Achtzehnter Jahresbericht des Komitees für die Atomgewichte. Die im Jahre 1910 veröffentlichten Bestimmungen*. Ausführlichere Schilderung als S. 366. Außer den dort genannten Veröffentlichungen werden solche über die Atomgewichte von H, N, Ag, J, Ca, Hg, Ta, Te, Sc, Nd u. Er besprochen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 261—70. März. [20/1.]) BLOCH.

Hanriot, *Über die Natur der Adhäsivität*. (Forts. von S. 944.) Wie das braune Gold besitzen auch das Pt und wahrscheinlich auch andere Metalle eine der Adhäsivität analoge Eigenschaft. Das braune Au unterscheidet sich von dem gewöhnlichen gelben Au nicht nur durch seine Farbe, Brüchigkeit und Adhäsivität, sondern auch durch Dichte und Magnetismus. Vf. faßt daher das braune Au als  $\beta$ -Varietät des gewöhnlichen  $\alpha$ -Goldes auf, ohne zu entscheiden, ob es sich um Di-

morphismus oder Allotropie handelt. Das braune Au ist in der Kälte beständig u. bildet sich z. B. auch in mehr oder weniger großer Menge bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf Goldamalgam. Oberhalb  $700^\circ$  ist das braune Au nicht mehr existenzfähig und verwandelt sich langsam in gelbes Au. Zwischen  $300$  u.  $700^\circ$  können beide Varietäten nebeneinander bestehen. Bei  $500^\circ$  braucht das braune Au etwa 5–6 Stdn. zu seiner vollständigen Umwandlung; hervorgerufen oder beschleunigt wird die Umwandlung, wenn man das braune Au mit einem bereits umgewandelten Blättchen Au in Berührung bringt. Die Adhäsivität kann nicht zwischen 2 Blättchen von gelbem oder braunem Au auftreten; zu ihrer Erzeugung zwischen einem Blättchen von gelbem oder braunem Au ist es erforderlich, daß letzteres auf die Temp. erhitzt wird, wo es metastabil zu werden beginnt. Daher verschwindet die Adhäsivität auch rasch an der Berührungsstelle, während sie an anderen Punkten desselben Blättchens noch lange erhalten bleiben kann.

Man könnte die Verkürzung eines Blättchens braunen, schwammigen Goldes als die Folge der Adhäsivität zweier aneinander grenzender Teilchen ein und desselben Blättchens betrachten, welche das eine Teilchen mit dem andern verschmilzt und ihnen so eine Kohäsion erteilt, die in dem braunen Au völlig fehlt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 704–6. [13/3.\*]) DÜSTERBEHN.

André Kling, *Einfluß der Katalysatoren bei der Bestimmung der Dampfdichte*. Veranlaßt durch einen von BLAISE (Ann. Chim. et Phys. [8] 20. 176; C. 1910. II. 1131) gegen die Methode von KLING u. VIARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1172; C. 1904. II. 154) erhobenen Einwand, hat Vf. die früheren Resultate nachgeprüft und dabei folgendes gefunden. Bestimmt man in dem VICTOR MEYERSchen App., dessen Boden mit einer kleinen Schicht von gewaschenem und geglühtem Sand bedeckt ist, die DD. eines tertiären Alkohols bei  $218^\circ$ , so erhält man infolge der Spaltung des Alkohols in 2 Mol. ungesättigter KW-stoffe nur etwa die Hälfte des berechneten Wertes, während die normale DD. resultiert, wenn der App. ohne Sand verwendet wird. Der gleiche Unterschied trat bei  $360^\circ$  bei einem sekundären Alkohol ein. Glaswolle hat keinen Einfluß auf das Resultat der Bestst., dagegen wirken die Oxyde  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  in mehr oder weniger starkem Maße wie der Sand. Man kann also durch eine Best. der DD. eines Alkohols die relative Aktivität eines Katalysators ermitteln.

Die Beobachtung von KLING u. VIARD, wonach in einer Klasse von Alkoholen das erste Glied der Reihe stets weniger leicht dissoziierbar ist, als die folgenden, findet durch die neueren Arbeiten von SABATIER u. MAILHE ihre Erklärung. Der Methylalkohol liefert nämlich, anstatt sich wie die übrigen Alkohole zu zers., W. u. Methyläther, so daß also der Methylalkohol, dissoziiert oder nicht, in Dampfform stets das gleiche Vol. einnimmt. Ähnlich wird es sich mit den Alkoholen verhalten, deren Seitenketten ausschließlich aus  $\text{CH}_2$  bestehen. — Die früheren Untersuchungen übrigens in Ggw. von 0,4–0,5 g Sand ausgeführt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 702–4. [13/3.\*]) DÜSTERBEHN.

Hj. Brotherus, *Photometrische Untersuchung der Struktur einiger Spektrallinien*. Vf. bestimmt die Intensitätsverteilung innerhalb einiger Spektrallinien nach einer photographisch-photometrischen Methode. Die Linie wird photographiert und die zu messende Intensität durch einen sehr feinen Spalt aus einem das Photogramm durchstrahlenden Lichtbündel ausgesondert; die als Maß dienende wurde von derselben Lichtquelle abgezweigt und durchsetzte einen ähnlich feinen Spalt, vor dem ein mikrometrisch verschiebbarer Rauchglaskeil angebracht war. Zur Messung wurde das Prinzip benutzt, die beiden zu vergleichenden Intensitäten normal zueinander zu polarisieren und dann zu mischen. Das Verschwinden einer gewissen

Interferenzerscheinung ist dann das Kriterium dafür, daß die beiden Bestandteile die gleiche Intensität besitzen. Zur Zeichnung der Intensitätskurve der Linie muß man das Verhältnis zwischen Lichtintensität ( $i$ ) und Schwärzung ( $S$ ) kennen, das, wie Vf. durch Messungen an seinen eigenen Plattensorten bestätigt, in Gebiete der Unterexposition durch die Formel  $S = kit^p$ , im Gebiete der Normalexposition dagegen durch  $S = kln(i t^p)$  ausgedrückt wird;  $t$  bedeutet die Zeit,  $k$  und  $p$  Konstanten. Die rote Wasserstofflinie  $H_\alpha$  zeigt sich als Doppelinie; das Verhältnis der maximalen Intensitäten der beiden Komponenten ist 9:5, das der Gesamtintensitäten 14:5. R. LADENBURGS abweichende Resultate werden durch abweichende Versuchsbedingungen erklärt. Die beiden D-Linien des Na, die durch Zerstäuben einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. erhalten wurden, zeigten mit wachsender Konzentration dieser Lsg. eine immer stärker werdende Umkehrung. Diese Selbstumkehr hängt nicht in erster Linie von der Absorption der kühleren Schichten der Flamme ab. Die Intensitätskurven sind deutlich unsymm. bzgl. der Mitte jeder Emissionslinie. (Physikal. Ztschr. 12. 193—96. 15/3. [1/2.] Göttingen. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

E. O'Connor, *Über das Spektrum des Poulsenschen Lichtbogens*. Die Spektren des Bogens wurden verglichen, einmal wenn im Schwingungskreise kräftige Schwingungen erregt wurden, das andere Mal, wenn dieser Kreis abgeschaltet war, während sonst alle Bedingungen möglichst gleich blieben. Die Schwingungen wurden in einer Leuchtgasatmosphäre erzeugt; die Schwingungszahl war 277 000 in der Sekunde. Bei Abschaltung des Kreises zeigten sich die stärksten Cu-Linien, die Köpfe der Banden im C-Spektrum und die ziemlich starke H-Linie bei  $656,3 \mu\mu$ . Bei angeschlossenem Schwingungskreis sind die Cu-Linien verschwunden, während die H-Linien bei  $656,3 \mu\mu$  u.  $486,1 \mu\mu$  u. das Bandenspektrum des C sehr kräftig sind. Theoretische Betrachtungen sprechen dafür, daß im zweiten Falle das Spektrum der Atmosphäre vorherrschen muß, was durch Kontrollverss. mit einer reinen  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bestätigt wird. (Physikal. Ztschr. 12. 196—98. 15/3. [13/2.]) BYK.

Max Born und Rudolf Ladenburg, *Über das Verhältnis von Emissions- und Absorptionsvermögen bei stark absorbierenden Körpern*. Vom energetischen Standpunkte aus vermutet man zwischen der auffallenden Strahlung ( $1$ ), der reflektierten ( $\rho$ ) und der eindringenden ( $\delta$ ) die Beziehung  $1 - \rho = \delta$ . Aus der MAXWELLSchen Theorie folgt aber, daß bei der üblichen Definition der Strahlungsintensität als des zeitlichen Mittelwertes des POYNTINGSchen Vektors für regelmäßige Wellenzüge diese Beziehung in absorbierenden Medien streng nicht gültig ist. Dagegen läßt sie sich im Falle schwach absorbierender Körper annäherungsweise aufrecht erhalten, ein Fall, auf den sich im allgemeinen die Betrachtungen über die Vorgänge der Wärmestrahlung (Hohlraumstrahlung) beschränken. (Physikal. Ztschr. 12. 198—202. 15/3. [Januar.] Göttingen u. Breslau.) BYK.

Jean Meunier, *Über die Modifikation des Mechanismus der Flamme durch konvergierende Verbrennung*. (Vgl. S. 796.) Die an der Spitze eines Metallstiftes brennende Flamme (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 539; C. 1908. I. 1586) bildet, wie Vf. erkannt hat, eine Umkehrung der gewöhnlichen Flamme; das brennbare Gas hüllt das brennende ein, anstatt umgekehrt. Man kann diese Flamme leicht in folgender Weise erhalten. Der App. besteht aus einem Auerbrenner mit zentralem Metallstift, aber ohne Strumpf. Unten am Fuß des Stiftes befindet sich eine Platinspirale oder ein Platinnetz, darüber ein um den Stift herumgehender Kegel aus Platinblech. Der obere Teil des Stiftes ist von einem mit einer Ein-

schnürung versehenen, kurzen Stück eines Lampenzylinders umgeben, dessen weitester Teil nach oben gerichtet ist. Man entzündet den Brenner, um das Pt zu erhitzen, löscht dann durch Zusammendrücken des Gasschlauches die Flamme, wodurch das Pt sogleich in ein lebhaftes Glühen gerät. Es genügt jetzt, der Spitze des Metallstiftes ein brennendes Streichholz vorsichtig zu nähern, um dort eine blaue, tulpenförmige Flamme von höchstens 2—3 mm Durchmesser, 2 cm Höhe und 3—4 cm Breite erscheinen zu sehen. Den Rand der Tulpe bildet ein dunkelblauer Saum, welche das SWANSche KW-stoffspektrum deutlicher als die Bunsenflamme gibt. Im Innern der Tulpe erhebt sich eine nahezu unsichtbare Flammenspitze, welche sich unter der Einwirkung von Metaldämpfen färbt. — Der App. ist im Original durch eine Figur erläutert. (C. r. d.l'Acad. des sciences 152. 706—8. [13/3.\*])

DÜSTERBEHN.

Fr. Küspert, *Bemerkungen zur Auswertung des Allotropiebegriffs im Unterricht*. Der Vf. ist für die baldige Einführung der Ionenlehre in den Unterricht, indem man unter den Tatsachen, die zur Ionenlehre geführt haben, die begreiflichsten aussucht. Statt des landläufigen Bildes von der Zus. der chemischen Verb. soll man dem Schüler ein neues geben, das sich auf der Tatsache der Allotropie aufbaut, um an ihm deutlich zu machen, daß jede an einem Element erfolgte Energieänderung eine Änderung seiner Eigenschaften mit sich bringt. Am einfachsten wählt man wohl den Phosphor zur Demonstration der Allotropie, da seine allotropen Arten die deutlichsten Unterschiede zeigen. Die Abstraktion aus dem Vorgang  $P_{\text{gelb}} \rightarrow P_{\text{rot}} + \text{Arbeit}$  kann zur Abstraktion aus den binären Vorgängen  $A + B_{(\text{Stoffgemenge})} \rightleftharpoons (A + B)_{(\text{Verbindung})} \pm \text{Arbeit}$  überleiten. Es wird sich allemal als Schlußfolgerung ergeben, daß die Anteile der Verb. nicht mehr die Eigenschaften der ursprünglichen Stoffe haben können. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 89—91. März. Nürnberg.)

BLOCH.

## Anorganische Chemie.

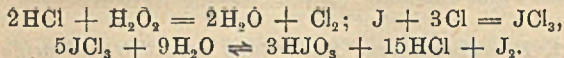
Alfred Francis Joseph und James Nadoris Jinendradasa, *Die Farbe und Konstitution von Bromlösungen*. Die durch Bromide hervorgerufene u. durch Vergleich mit wss.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsgg. gemessene Änderung der Farbenintensität wss. Br-Lsgg. wird mit wachsender Bromidkonzentration immer geringer und verschwindet praktisch, wenn die Konzentration des Bromids annähernd normal wird, während die jodometrisch bestimmte Konzentration des Br so bemessen wird, daß die Farbe der Lsg. nicht intensiver ist als die einer wss. Lsg. von 0,08  $Br_2$ , um eine bis zu dieser Grenze gezeichnete Kurve zur Ermittlung der Stärke derjenigen wss. Br-Lsg., die dieselbe Farbe wie die untersuchte Brombromidlg. hat, benutzen zu können. Da es nun sehr wahrscheinlich ist, daß die Ursache der Farbänderung in der B. von Tribromid liegt, und die gegen Bromid praktisch beständige Farbe dem Tribromid zukommt, so kann man unter der Voraussetzung, daß die Farbänderung der Menge des gebildeten Tribromids proportional ist, die Menge des in einer Lsg. vorhandenen freien Broms berechnen, woraus sich die Menge des Tribromids u. des Bromids ergibt. Die hieraus nach  $k(KBr_3) = (Br_2) \cdot (KBr)$  berechnete  $k = 0,05$  stimmt mit dem von WORLEY (Journ. Chem. Soc. London 87. 1107; C. 1905. II. 668) erhaltenen Wert gut überein. Die mit KBr, NaBr oder HBr gefundenen Resultate sind untereinander sehr ähnlich; (Journ. Chem. Soc. London 99. 274—82. März. Colombo. Ceylon Medical College.)

FRANZ.

B. W. Wood, *Über die Schwächung der Fluoreszenz von Jod- und Bromdampf durch andere Gase*. (Philos. Magazine [6] 21. 309—31. März. — C. 1911. I. 1035.) BYK.

J. Franck und R. W. Wood, *Über die Beeinflussung der Fluorescenz von Jod- und Quecksilberdampf durch Beimengungen von Gasen mit verschiedener Affinität zum Elektron.* (Philos. Magazine [6] 21. 314—18. März. — C. 1911. I. 1035.) BYK.

V. Anger, *Oxydation des Jods durch Wasserstoffperoxyd.* Die Jodide werden bekanntlich in saurer Lsg. durch  $H_2O_2$  unter Abscheidung von Jod oxydiert, wobei letzteres das überschüssige  $H_2O_2$  katalytisch zersetzt. Vf. hat nun gefunden, daß, wenn eine Abscheidung von festem Jod vermieden wird, die Oxydation in Ggw. von Spuren von Cl, Br, HCl oder HBr quantitativ bis zur Jodsäure geht. Der Reaktionsverlauf ist in diesem Falle folgender:



Das Gleichgewicht der letzteren Rk. wird durch oxydierende Wrkg. des  $H_2O_2$  auf die HCl fortwährend gestört, so daß die Oxydation des Jods eine vollständige ist, mit Ausnahme der als  $JCl_3$  vorhandenen Menge, die von der zugesetzten HCl-Menge abhängt. — Da das Jod in W. kaum l. ist, u. eine Abscheidung von festem Jod vermieden werden muß, so kann man in der Weise verfahren, daß man eine Lsg. von Jod in HJ, die etwa 2,8 g Jod im ganzen enthält, im Laufe einer Minute in ein 45° h. Gemisch von 500 ccm W., 0,06 g HCl u. 10 ccm 30%ig.  $H_2O_2$  einträgt. Durch Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit erhält man die Jodsäure. In Ggw. von 0,6 mg HCl pro 100 ccm ist die Rk. ebenfalls in einer Minute beendet; bei 0,2 mg erfordert sie 5, bei 0,02 mg 30 Minuten. — Arbeitet man in der Kälte in ziemlich konz. Lsg., so daß sich festes Jod abscheidet, so verlaufen beide Rkk., die Oxydation und die Katalyse, nebeneinander. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 712 bis 713. [13/3.\*].) DÜSTERBEHN.

Alfred Holt und James Eckersley Myers, *Die Phosphorsäuren.* Die in einer wss. Lsg. von *Metaphosphorsäure* eintretende Veränderung wurde durch Best. der Gefrierpunktsdepression u. Best. der noch vorhandenen *Metaphosphorsäure* durch Fällung mit  $BaCl_2$  verfolgt; aus ersterer ergab sich, daß die Zunahme der Depression nicht wesentlich von der Konzentration abhängt, die andere ließ kein einfaches Geschwindigkeitsgesetz erkennen. Im Gegensatz zu den Angaben BALAREWS (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 266; C. 1910. II. 1440) konnte das Auftreten von *Pyrophosphorsäure* bei der Hydratisierung der *Metaphosphorsäure* durch fraktionierte Fällung der Ag-Salze aus der mit NaOH neutralisierten Lsg. qualitativ nachgewiesen werden. Eine wss. Lsg. reiner krystallisierter *Orthophosphorsäure* zeigt bei sehr geringer Ionisation die der Formel  $H_3PO_4$  entsprechende Gefrierpunktniedrigung. Dampfdruckmessungen über den Verlauf der Dehydratisierung führten zu keinem bestimmten Resultat. Die durch Erhitzen von *Orthosäure* gewonnene, sirupförmige *Pyrophosphorsäure* liefert beim Auflösen komplexe Molekeln der Zus.  $(H_4P_2O_7)_4$  oder  $(H_4P_2O_7)_5$ , während bei der Zers. von *Bleipyrophosphat* durch  $H_2S$  anscheinend monomere S. erhalten wird. Von der *Metaphosphorsäure* wurden vier Modifikationen beobachtet: erhitzt man reine *Phosphorsäure* kurze Zeit auf Rotglut, so erhält man ein zerfließliches, ll. Glas, dessen wss. Lsg. die Molekeln  $(HPO_3)_3$  enthält; ebenso liefert glasiges  $NaPO_3$  eine Lsg. von trimerem Salz; durch mehrstündiges Erhitzen auf Rotglut erhält man ein an feuchter Luft zähwerdendes Glas von D. 2,488, das bei Berührung mit W. zerspringt; erhitzt man diese Form 24 Stdn. auf dunkle Rotglut, so erhält man ein hartes Glas von D. 2,216, das gegen feuchte Luft beständig u. fast unl. in W. ist; die Lsg. der fein gepulverten Substanz enthält  $(HPO_3)_3$ ; schließlich führt die Zers. des *Bleimetaphosphats* durch

H<sub>2</sub>S wieder zu einer Lsg. der monomeren S. (Journ. Chem. Soc. London 99. 384 bis 391. März. Manchester. Univ.) FRANZ.

A. Besson und L. Fournier, *Über die Siliciumchlorobromide und -chlorojodide.* (Vgl. S. 287.) Unterwirft man ein Gemisch von Siliciumchlorid und Brom im Verhältnis von  $\text{SiCl}_4 + 2\text{Br}$  zusammen mit H der Einw. dunkler elektrischer Entladungen, so erhält man ein Gemisch der Chlorobromide  $\text{SiCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$  u.  $\text{SiClBr}_3$ , in welchem das mittlere Prod. vorherrscht. Die Verb.  $\text{SiCl}_3\text{Br}$  erleidet in Ggw. von H und dunklen elektrischen Entladungen gleichzeitig eine Kondensation und eine Spaltung in  $\text{SiCl}_3\text{Br}$  u.  $\text{SiClBr}_3$ . Wiederholte Einw. von dunklen elektrischen Entladungen auf das Gemisch der Chlorobromide des Typus  $\text{SiX}_4$  in Ggw. von H lieferte ein nicht zu trennendes Gemisch von Chlorobromiden des Typus  $\text{Si}_x\text{X}_y$ . — Jod verhält sich wie Brom, wenn man seine Dämpfe, gemischt mit H und  $\text{SiCl}_4$ , der Einw. dunkler elektrischer Entladungen aussetzt, jedoch ersetzt man aus praktischen Gründen die Joddämpfe besser durch HJ. Es bilden sich Chlorojodide. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 603—5. [6/3.\*]) DÜSTERBEHN.

Cornelio Doelter, *Über das Schmelzen des Metacalciumsilicates  $\text{CaSiO}_3$  und des Aluminosilicates  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ .* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 28. 1313; 29. 607; 31. 493; C. 1908. I. 981; II. 1224; 1910. II. 1017; Ztschr. f. Elektrochem. 14. 552; C. 1908. II. 1079; Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 116. [1907]; 117. [1908].) Vf. bestimmte die Abhängigkeit der *elektrischen Leitfähigkeit von Wollastonit, künstlichem Calciummetasilicat und synthetischem Gehlenit* von der Temp. nach der früher von ihm beschriebenen Methode. Die Leitfähigkeitskurve des Calciumsilicates zeigt bei seinem F. keinen merklichen Knick, dagegen die des Gehlenits. Die Aluminosilicate sind bedeutend stärker elektrolytisch dissoziiert als aluminiumfreie Calciumsilicate. (Zbl. f. Chemie u. Analyse d. Hydraul. Zemente 1. 104—11. Ende Juli. [12/7.] 1910. Wien. Mineral. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

H. O. Hofman u. C. J. Wen, *Über die Bildungswärme einiger Eisencalciumsilicate.* Als Ausgangsmaterialien für die Silicate dienten gemahlener Quarz, Eisenoxydul (aus  $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  durch Erhitzen auf  $800^\circ$  in  $\text{N}_2$  hergestellt) und gefälltes Calciumcarbonat. Bildungswärme (nach elektrischem Erhitzen im Pt-Schiffchen mit der von NORTON konstruierten Bombe bestimmt) von *Eisensingulosilicat* mit 70,80% FeO 109, *Eisencalciumsingulosilicat* mit 57,58% FeO u. 12% CaO 140, mit 40,30% FeO und 28,00% CaO 193 Grammealorien. Zum Schluß wird eine Reihe thermochemischer Daten über die Bildungswärme von Silicaten aus der Literatur zusammengestellt. (Zbl. f. Chemie u. Analyse d. Hydraul. Zemente 1. 119—25. Ende Sept. 1910; Bull. of the Amer. Inst. of Min. Eng. 43. 557—73. Juli 1910.) GROSCHUFF.

E. Feytis, *Magnetismus einiger komplexer Salze.* Vf. hat mit Hilfe der CURIEschen Wage die magnetische Empfindlichkeit einer Reihe von Verbb. komplexer Natur bestimmt. I. ist die magnetische Empfindlichkeit bezogen auf die Masseneinheit, II. die molekulare Empfindlichkeit, beide mit dem Index  $\times 10^{-6}$ :

	I.	II.
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	+20,5	+3 280
$\text{FeCl}_3$ . . . . .	+90,17	+14 652
$\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	+45	+12 937
$\text{FeF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$ . . . . .	+66,1	+14 806
$\text{FeF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ . . . . .	+73	+14 965

	I.	II.
$\text{FeF}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	+47,3	+7 899
$\{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}\}_3\text{Fe}$ . . . . .	+43,5	+15 355
$\text{Mn}_2\text{O}_4$ . . . . .	+74,3	+17 014
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ . . . . .	-0,187	-86,77
$\text{CrCl}_3$ . . . . .	+44,3	+7 021,5
$\text{PtCl}_2\text{K}_2$ . . . . .	-0,393	-191
$\text{PtCl}_2(\text{NH}_4)_2$ . . . . .	-0,42	-185
$\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{NH}_4)_2$ . . . . .	-0,44	-147,44
$\text{PtCl}_2\text{K}_2$ . . . . .	-0,356	-147,74
$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	-0,13	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	+11,65	—
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	+24,35	—
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	+15,54	—
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2] + 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	+24,35	—
$[\text{C}_2\text{O}_4]_2[(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	—	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	-0,315	—
$[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	+0,112	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $\text{O}_2$ $(\text{NO}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	-0,092	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_{5/2}]\text{Cl}_3$ Luteo . . . . .	-0,38	-101,65
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ Purpureo . . . . .	-0,295	-73,89
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ Praseo . . . . .	-0,022	-5,14
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ Roseo . . . . .	-0,306	-82,16
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3$ . . . . .	-0,10	-54,2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{H}_2\text{O}$ $(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ . . . . .	-0,218	-133,70
$[\text{CoSO}_4\text{H}(\text{NH}_3)_6]_2\text{SO}_4$ . . . . .	-1,33	-44,82
$\{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}\}_2\text{Co}$ . . . . .	+30,21	+7 764

(C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 708—11. [13/3.\*])

DÜSTERBEHN.

H. Le Chatelier, *Über die Veränderlichkeit des Aluminiums*. Vf. berichtet an der Hand von 4 Mikrophotographien über die Strukturänderungen des Aluminiummetalls, welche er bei einigen Aluminiumgefäßen nach einem Gebrauch von einigen Monaten beobachtet hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 650—52. [13/3.\*])

DÜSTERBEHN.

Frederick Soddy, *Die Chemie des Mesothoriums*. (Vgl. MARCKWALD, S. 291.) Die Isolierung von Mesothorium aus Thorianit (nach BOLTWOOD) durch wiederholte Fällung der salpetersauren Lsg. mit Ammoniak, Verdampfen des Filtrates u. Glühen des Rückstandes ist nur bei verd. Lsgg. vollkommen. Wenn man bei der Verarbeitung größerer Mengen konz. Lsgg. anwenden muß, gelingt die Trennung nur teilweise. Dagegen erweist sich in diesem Fall die Ausfällung von Bariumsulfat in der Thorianitlsg. als empfehlenswert. Löst man z. B. 26 g Bariumnitrat in einer Lsg. von 600 g Thorianit in Salpetersäure, aus der die überschüssige S. abgedampft ist, setzt zu der Lsg. (ca. 1,5 l) überschüssige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und schüttelt etwa 1 Stde., so ergibt eine zweite Ausfällung einen Nd., dessen Aktivität nicht größer ist, als es die Regenerierung von Thorium X in der Zeit zwischen den Fällungen erwarten läßt; die Abtrennung des Mesothoriums ist also praktisch



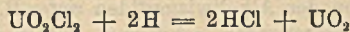
vollkommen. Der Vf. erhielt auf diese Weise aus 5 kg Thorianit ca. 200 g Bariumsulfate verschiedener Aktivität. Verss., das Mesothorium chemisch vom Barium zu trennen (z. B. durch Überführung der Sulfate in Chloride u. Versetzen der Lsg. mit verd.  $H_2SO_4$ ), mißlingen. Man muß daher annehmen, daß die Mitfällung des Mesothoriums mit  $BaSO_4$  nicht auf Adsorption beruht, sondern auf die chemische Ähnlichkeit von Mesothorium und Barium zurückzuführen ist. Bei dem Verss. durch fraktionierte Krystallisation der aktiven Chloride eine Trennung des Ra vom Ba zu erreichen, ergab sich, daß nach diesem Verf. sowohl Ra als auch Mesothorium vom Barium geschieden werden können. Mesothorium und Radium verhalten sich also wie ein Element; alle Verss., beide zu trennen, scheiterten.

Als günstigste Methode zur Trennung von Mesothorium und Radium vom Thorium im Thorianit erwies sich folgende: Man setzt eine kleine Menge Bariumnitrat und viel starke  $HNO_3$  zu und fällt das Thorium mit Oxalsäure in stark saurer Lsg. Das Mesothorium wird aus dem Filtrat ausgefällt, indem man dieses in überschüssige Sodalslg. gießt (die das Uran gel. hält); aus der Lsg. des Nd. in  $HNO_3$  erhält man das Mesothorium wieder, indem man das Barium mit  $H_2SO_4$  fällt.

Höchstwahrscheinlich folgt bei allen chemischen Rkk. dem Mesothorium und Radium auch das *Thorium X*; diese Elemente bilden anscheinend ein „chemisch untrennbares Trio“. Der Vf. tritt im Anschluß an diese Tatsache der Frage näher, ob es Fälle gibt, in denen — entgegen dem Prinzip des periodischen Systems — Elemente von verschiedenem At.-Gew. chemisch identisch sind. Er bejaht diese Frage für folgende „Triplets“: Thorium (232,4), Ionium (230,5), Radiothorium (228,4); Mesothorium-1 (228,4), Radium (226,4), Thorium X (224,4). Möglicherweise sind auch andere Elemente trotz verschiedener At.-Geww. chemisch identisch; zurzeit als einheitliche Elemente aufgefaßte Stoffe, z. B. das Uran, könnten danach Gemische von je zwei nicht trennbaren, in konstantem Verhältnis anwesenden Elementen bestehen. (Journ. Chem. Soc. London 99. 72—83. Jan. Glasgow. Univ. phys.-chem. Lab.)

BUGGE.

**W. Oechsner de Coninck**, *Versuch zur Bestimmung des Molekulargewichts des Uranozyduls*. Vf. hat die Einw. von H auf Uranylchlorid:



benutzt, welche vor Dunkelrotglut eine quantitative ist, und dabei als Mol.-Gew. des  $UO_2$  im Mittel den Wert 270,07 gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 711—12. [13/3.\*].)

DÜSTERBEHN.

**W. Marckwald und Al. S. Russel**, *Über den Radiumgehalt einiger Uranerze*. (Vorläufige Mitteilung.) Im Gegensatz zu BOLTWOOD u. STRUTT hat E. GLEDITSCH (C. r. d. l'Acad. 149. 267; C. 1909. II. 1313) in mehreren Erzen das Verhältnis von Radium zu Uran als nicht konstant festgestellt. Vf. fanden für dieses Verhältnis in *Thorianit* u. *Joachimsthaler Pechblende* übereinstimmende Zahlen, im *Autunit* dagegen erheblich abweichende. Die Ergebnisse der Unters. von E. GLEDITSCH erklären sich vielleicht durch die angewendete umständliche Methode. Um den störenden Einfluß etwa vorhandenen Schwefels aufzuheben, lösten Vf. das Erz statt in  $HNO_3$  (BOLTWOOD) in konz.  $H_2SO_4$ , eventuell unter Zusatz eines Salpeterkrystals. In konz.  $H_2SO_4$  ist  $BaSO_4$  wie auch Radiumsulfat ll., so daß die Emanation beim Erhitzen der Lsg. quantitativ entweicht. Da keines der untersuchten 9 Erze nachweisbare Mengen Schwefel enthielt, so wurden die Emanationsmessungen in  $HNO_3$ , in  $HCl$  u. in  $H_2SO_4$  vorgenommen; die Beobachtungen stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein.

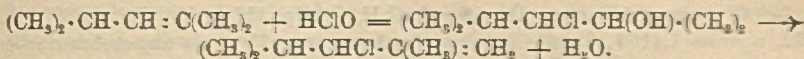
Aus den stark schwankenden Werten, die man für Autunit,  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , fand, ist ersichtlich, daß dieses Erz regelmäßig nur einen Teil der theoretischen Gleichgewichtsmenge an Ra enthält. Auffällig ist, daß der Autunit, im Gegensatz zu andern Uranerzen, keine nachweisbaren Mengen Pb (MARCKWALD, KEETMANN) u. sehr wenig Helium enthält. Zur Erklärung dieser Befunde nahmen Vff. an, daß infolge des lockeren Gefüges des Minerals nicht nur die Okklusion des Heliums eine sehr unvollkommene ist, sondern daß auch Ra, eventuell auch Pb durch W. teilweise ausgelaugt ist. — Bestst. des Ioniumgehalts ergaben, daß dieser in Joachimsthaler und afrikanischer Pechblende ziemlich proportional dem Urangehalt ist. Im Autunit ist der relative Ioniumgehalt zwar merklich geringer, aber in den verschiedenen Proben viel gleichmäßiger als der Ra-Gehalt und viel höher. Hiernach ist für Autunit ein Alter von mindestens 100000 Jahren anzunehmen. — In 2 Proben von Carnotit (Kaliumuranylvanadat) fanden sich 92, bzw. 72% des theoretischen Ra-Gehalts; Pb war nicht sicher nachweisbar. Eine weitere Bestätigung der Anschauungen der Vff. lieferte die Unters. des Rutherfordins,  $\text{UO}_3 \cdot \text{CO}_2$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 771—75. 25/3. [14/3.] Berlin. Physik.-chem. Inst. der Univ.) JOST.

A. G. Vournasos, *Über einige einheitliche Wismutide*. Unter sd. Paraffin verbinden sich Sn und Sb in bestimmten Verhältnissen mit Na und K zu Verb. von der Zus.  $\text{SnNa}_4$ ,  $\text{SnK}_4$ ,  $\text{SbNa}_4$ ,  $\text{SbK}_4$ . In analoger Weise erhält man aus Bi und den beiden Alkalimetallen die Verb.  $\text{BiNa}_4$  und  $\text{BiK}_4$ . Man erhitzt fl. Paraffin vom Kp.  $400^\circ$ , welches zuvor auf dem Wasserbade 3 Stdn. mit 5% Na behandelt worden ist, mit 100 g Na im Sandbade vorsichtig auf  $300^\circ$  und trägt das durch Zers. des Oxalats gewonnene Bi (30 g) ein. Unter lebhafter Temperatursteigerung scheidet sich die Verb. in kleinen Krystallen ab, die man mit Hilfe eines durchlöcherten Glaslöffels rasch aus der Fl. ausschöpft, in einem Porzellanmörser unter Bzn. leicht zerreibt, mit Ä. wäscht und durch fl.  $\text{NH}_3$  vom überschüssigen Na befreit. Kleine, schwarzgraue Blättchen, die unter Bzn. aufbewahrt werden müssen. Bei der Darst. der Kaliumverb. muß noch vorsichtiger gearbeitet werden. — Die Alkaliwismutide oxydieren sich leicht an der Luft zu schwarzen, pulverförmigen Suboxyden, die leicht Feuer fangen, wobei ein ziegelrotes Wismutid zurückbleibt. W. wird von den Alkaliwismutiden unter B. von Ätzalkali und einem aus Wismutoxyd und Bi bestehenden, schwarzen Pulver zers., l. Cu-Salze werden unter Abscheidung von rotem Cu reduziert. In einer H-Atmosphäre auf  $350^\circ$  erhitzt, absorbieren die Alkaliwismutide dieses Gas; das Reaktionsprod. wird durch W. lebhaft unter Entw. von H zers. Der feste Wismutwasserstoff  $\text{BiH}_3$ , welcher sich hier vermutlich bildet, scheint sehr unbeständig zu sein. — Dieselben Verb. sind bereits von LEBEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 502; C. 1900. I. 650), wie dieser im Anschluß an die Mitteilung des Vfs. bemerkt, dargestellt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 714—15. [13/3.\*] 874. [27/3.\*]) DÜSTERBEHN.

## Organische Chemie.

A. Umnova, *Zur Frage der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Äthylenkohlenwasserstoffe*. Verfasserin untersuchte auf Veranlassung von A. FAWORSKI die Einw. von  $\text{HClO}$  auf ungesättigte KW-stoffe, wobei sich herausstellte, daß in den untersuchten Fällen die Einw. von  $\text{HClO}$  analog derjenigen von Chlor ist, indem dieselben Prodd. entstehen. — Einwirkung von  $\text{HClO}$  auf Dimethylisopropyläthylen. Zu 20—30 g des KW-stoffs wurde unter Kühlung und Mischen in kleinen Anteilen die theoretische Menge  $\text{HClO}$  zugegeben. Das ölig ausfallende

Rohprod. gab nach der Fraktionierung das *Chlorid*,  $C_7H_{13}Cl \cdot (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHCl \cdot C(CH_3)_2$ , Kp.<sub>760</sub> 44–45°, D.<sup>20</sup> 0,9229, D.<sup>20</sup> 0,9083; bewegliche, farblose, angenehm riechende Fl.; addiert leicht Brom. — Bei der Behandlung des Chlorids 120 Stdn. lang bei 80–85° mit 10%ig. Pottaschelsg. entsteht der ungesättigte *Alkohol*,  $C_7H_{14}O \cdot (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2$ :  $CH_2$ , Kp.<sub>761</sub> 77–79°, Kp. 154–156°, D.<sup>0</sup> 0,8599, D.<sup>20</sup> 0,8427; dickflüssig, angenehm riechend; addiert Brom. — *Acetat*,  $C_9H_{16}O_2$ , aus obigem Alkohol mit Essigsäureanhydrid, Kp. 169–171°. — Bei der Isomerisation des Alkohols nach LWOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 16. 469) durch Erwärmen mit  $\frac{1}{2}$ %ig.  $H_2SO_4$  4 Stdn. lang entstand *Diisopropylketon*,  $C_7H_{14}O \cdot (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH \cdot (CH_3)_2$ , Kp. 125–127° (*Semicarbazone* F. 156–157°) und ein *Polymeres* (?), Kp. 225–235°. — Bei der Einw. von Chlor auf Dimethylisopropyläthylen entsteht unter Entw. von HCl dasselbe *Chlorid*,  $C_7H_{13}Cl$ , wie oben durch Einw. von HClO; Ausbeute 70%. Die Einw. von HClO ist folgendermaßen vorzustellen:



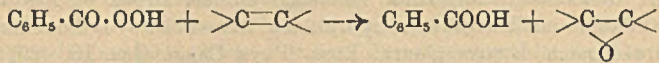
Die Einwirkung von HClO auf Diisobutylene,  $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CH : C(CH_3)_2$ , wurde analog oben ausgeführt. *Chlorid*,  $C_6H_{12}Cl$ , Kp.<sub>760</sub> 53–54°, D.<sup>0</sup> 0,9199, D.<sup>20</sup> 0,9042,  $n_D^{20} = 1,4473$ . Ausbeute 50%. — *Alkohol*,  $C_6H_{12}OH$ , aus dem Chlorid mit 10%ig. Pottaschelsg. nach 600 Stdn.; Kp.<sub>762</sub> 75–77°, Kp. 173–175°, D.<sup>0</sup> 0,8685, D.<sup>20</sup> 0,8556; addiert Brom. — *Acetat*,  $C_8H_{16}O_2$ , aus dem Alkohol mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr; Kp.<sub>760</sub> 83–85°, Kp. 187–188°. — Die Struktur des Chlorids und seiner Derivate ist vorläufig nicht bestimmt. — Durch Einw. von Chlor auf Diisobutylene entsteht dasselbe *Chlorid* in einer Ausbeute von 80%.

Einwirkung von HClO auf Methylisopropyläthylen. *Methylisobutylcarbinol*, nach GRIGNARD, aus Isobutylchlorid und Acetaldehyd; Kp. 130–132°; Ausbeute 24%. — *Jodid*,  $C_6H_{12}J$ , aus dem Carbinol mit gasförmiger HJ; Kp.<sub>760</sub> 75–77°, D.<sup>0</sup> 1,4412, D.<sup>20</sup> 1,4201. Ausbeute 70%. — *Methylisopropyläthylen*,  $C_6H_{12} \cdot (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH : CH \cdot CH_2$ , aus dem Jodid mit alkoh. KOH-Lsg. Kp. 58–59°, D.<sup>0</sup> 0,6874, D.<sup>20</sup> 0,6695. — Die Einw. von HClO auf den KW-stoff gab ein *Chlorhydrin*,  $C_6H_{12}ClO$ , Kp.<sub>762</sub> 65–70° (nicht absolut rein). — *Methylisopropyläthylenoxyd*,  $C_6H_{12}O \cdot (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2$ , aus dem Chlorhydrin mit KOH bei 120–130°;

farblose, bewegliche, angenehm riechende Fl. — *Glykol*,  $C_6H_{14}O_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2$ , aus obigem Oxyd durch Kochen mit W.: Kp. 194–196°, F. 48–49°; ll. in W., A., Ä. Bzl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1530–43. 2272. 1910. Petersburg. Organ. Lab. der Höheren Frankenkurse.) FRÖHELICH.

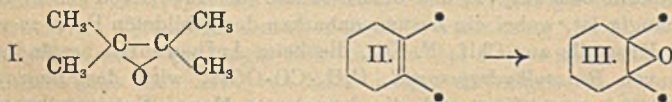
N. Prileshajew, *Die Oxydation ungesättigter Verbindungen durch organische Peroxyde*. I. Mitteilung. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4511; C. 1910. I. 413.) Im allgemeinen oxydieren leicht zersetzliche Persäuren und Monopersäuren besser als wenig zersetzliche. Vorliegende Arbeit betrifft die Oxydation mittels Benzoylhydroperoxyd,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot OOH$ , in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temp. Zur Darst. von *Benzoylperoxyd*,  $C_6H_5 \cdot OO \cdot O_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus Natriumperoxyd u. Benzoylchlorid bemerkt Vf., daß die Ausbeute (bis 100%) von einem rationalen Rühren abhängig ist, wobei ein Zusammenbacken des gebildeten Prod. zu vermeiden ist. Kleine Krystalle aus  $CHCl_3$ , F. 104°, die beim Aufbewahren beständig sind. — Zur Darst. von *Benzoylhydroperoxyd*,  $C_6H_5 \cdot OO \cdot OOH$ , wird das Benzoylperoxyd in trockenem Ä. suspendiert und die berechnete Menge Natriumalkoholat unter Kühlung zugegeben; darauf wird so viel W. zugegeben, daß sich das Natriumsalz der Monopersäure löst, und gibt in der Kälte die berechnete Menge verd.  $H_2SO_4$ .

zu. Das ölig ausfallende Prod. wird mit demjenigen Lösungsmittel aufgenommen, in welchem man die Rk. ausführen will. Ausbeute 70–80%. — Die Oxydation selbst wurde so ausgeführt, daß zur abgekühlten Lsg. die gleichfalls abgekühlte Lsg. des zu oxydierenden Körpers zugegeben wurde. Die Rk. verläuft allgemein in folgender Weise:



d. h., unter B. von Oxyden.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Benzoylhydroperoxyds ist eine Rk. erster Ordnung und gleich groß in Lösungsmitteln, wie Chlf. u. Ä. In Tetrachlorkohlenstoff ist sie größer, das Lösungsmittel scheint selbst beteiligt zu sein. — Oxydation des n-Octylens. 50 g des KW-stoffes wurden mit 6 g aktivem Sauerstoff in äth. Lsg. bei 0° stehen gelassen. Das *Oxyd*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ , Kp. 157–158°, D.<sup>0</sup> 0,8395, D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,8272,  $n_D^{15} = 1,4165$ , konnte in einer Ausbeute von 75% als angenehm riechende Fl. isoliert werden. — Bei 3-tägigem Stehenlassen desselben mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht das *Glykol*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{OH})_2$ , Kp.<sub>20</sub> 135–136°, Kp.<sub>745</sub> 230–233°; F. 45–46°; dicke, vaselineartige M. — Mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus bei 150° das *Diacetat*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ , Kp.<sub>24</sub> 139–140°, D.<sup>0</sup> 0,9874, D.<sup>16</sup><sub>16</sub> 0,9739. — Aus dem Oxyd entsteht mit Acetylchlorid leicht die *Verbindung*  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O} \cdot \text{ClCOCH}_3$ , Kp.<sub>31</sub> 117–118°, D.<sup>0</sup> 1,0066, D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,9951. — Bei der Behandlung des Oxyds mit Chlorzink tritt Isomerisation zum *Aldehyd* ein, Kp. 172–173°. — *Semicarbazon*, F. 67°. — Bei der Oxydation des Diisobutylens,  $\text{C}_6\text{H}_{16}$  [eines Gemisches zweier Isomeren  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$  u.  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$ ], mußten zwei Prodd. entstehen. 50 g Diisobutylen wurden in einer Lsg. von Chlf. 5 Stdn. lang bei 0° mit 7 g aktivem Sauerstoff behandelt; es entsteht das *Oxyd*,  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}$ , Kp. 138–141°, D.<sup>0</sup> 0,8418, D.<sup>16</sup><sub>16</sub> 0,8290,  $n_D^{16} = 1,4157$ , leicht bewegliche, nach Campher riechende Fl.; reagiert langsam mit W. unter B. einer krystallinischen M. und eines Öles, das abgetrennt wurde. Die Krystalle wurden aus Lg. umkrystallisiert: *Methylisomyläthylenglykol*,  $\text{C}_6\text{H}_{16}(\text{OH})_2$ , F. 60–61°. — *Diacetat*,  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2(\text{COCH}_3)_2$ , Kp.<sub>10</sub> 131–132°, D.<sup>0</sup> 1,0020, D.<sup>16</sup><sub>16</sub> 0,9878. — Aus dem nebenbei erhaltenen Öl (siehe oben) konnte ein *Glykol* (?) vom F. 64,5–65° in Krystallen erhalten werden, das bei der Oxydation mit 4% ig.  $\text{KMnO}_4$  ein *Oroctenol*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}(\text{OH})$ , F. 50,5°, lieferte. — Mit Chlorzink reagiert das Oxyd gut unter B. eines *Aldehyds* (?),  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}$ , vom Kp.<sub>768</sub> 147–148° (*Semicarbazon*, F. 108,5–109°) und eines *Ketons* (*Semicarbazon*, F. 195°). — Oxydation des Decylens,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ . 50 g Decylen wurden in einer Lsg. von Chlf. mit 5 g aktivem Sauerstoff behandelt; es entstand das *Oxyd*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ , Kp.<sub>50</sub> 116–117°, D.<sup>0</sup> 0,8465, D.<sup>16</sup><sub>16</sub> 0,8337,  $n_D^{16} = 1,4275$ ; leicht bewegliche, aromatisch riechende Fl.; reagiert bei Zimmertemp. äußerst langsam mit W., schneller beim Erhitzen mit angesäuertem W. auf 120° unter B. des *Glykols*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}(\text{OH})_2$ , Kp.<sub>15</sub> 151–152°, dickflüssige M., von aromatischem Geruch. — *Diacetat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}(\text{COCH}_3)_2$ , Kp.<sub>22</sub> 163°, D.<sup>0</sup> 0,9330, D.<sup>16</sup><sub>16</sub> 0,9195. — Beim Erwärmen mit Chlorzink isomerisiert sich das Oxyd zum *Aldehyd*, Kp.<sub>743</sub> 209–210°, Kp.<sub>50</sub> 125–126°. — Oxydation des Tetramethyläthylens. 20 g Tetramethyläthylen geben, mit 3,5 g aktivem Sauerstoff in äth. Lsg. behandelt, das *Oxyd* (I.),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ , Kp.<sub>743</sub> 90–94°, D.<sup>0</sup> 0,8308, D.<sup>16</sup><sub>16</sub> 0,8156,  $n_D^{16,4} =$



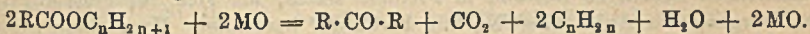
1,39838. — Mit angesäuertem W. entsteht ein Pinakonhydrat, Kp. 171–172°, F. 43–44°. — Oxydation des Dimethylcyclohexens (II). 40 g Dimethyl-

cyclohexen geben, mit 5 g aktivem Sauerstoff in äth. Lsg. behandelt, das Oxyd (III.),  $C_6H_{14}O$ ,  $Kp_{-75.6}$  150—151°,  $D.^{\circ}_0$  0,9340,  $D.^{16}_4$  0,9201,  $n_D^{16} = 1,44676$ ; leicht bewegliche, scharfriechende Fl. — Mit W. entsteht daraus ein Glykol,  $C_6H_{14}(OH)_2$ , F. 92 bis 92,5°, Nadeln aus Ä.-Lg. — Acetat,  $C_6H_{14}OH(OCOCH_3)$ ;  $Kp_{-22}$  128—129°,  $D.^{\circ}_0$  1,0680,  $D.^{16}_4$  1,0545,  $n_D^{16} = 1,4689$ .

Die Oxydation von Acetylderivaten verläuft auf ganz andere, kompliziertere Weise. 50 g Phenylacetylen geben, mit 14 g aktivem Sauerstoff in äth. Lsg. 4 Monate lang behandelt, den Phenyllessigsäuremethylester,  $C_9H_{10}O_2$ ,  $Kp_{-75.4}$  214 bis 216°,  $Kp_{-60}$  131—132°,  $D.^{\circ}_0$  1,0808,  $D.^{16}_{16}$  1,0633,  $n_D^{16} = 1,5091$ , farblose, stark riechende Fl. — Phenyllessigsäure,  $C_8H_8O_2$ , aus dem Ester;  $Kp_{-75.1}$  262—263°, F. 77,5 bis 78°.

Aus den Unterss. geht hervor, daß Benzoylhydroperoxyd ein gutes Reaktiv auf doppelte Bindung (außer bei konjugierten Doppelbindungen) bei KW-stoffen der Reihe  $C_nH_{2n}$  ist und auch erlaubt, deren Anzahl sowie Stellung zu bestimmen. Die Oxydationsmethode eignet sich ersichtlich zur Darst. von Oxyden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1387—1418. 28/11. 1910. Warschau. Organ. Lab. des Polytechnikums.)  
FRÖHLICH.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Katalytische Spaltung der Ester durch gewisse Metalloxyde*. (Forts. von S. 981 und 1196.) Erhitzt man einen aus einem primären, aliphatischen Alkohol und einer einbasischen, organischen S. (Ameisensäure ausgenommen) entstandenen Ester mit einem Oxyd MO, welches aus einem Hydrat  $M(OH)_2$  mit gemischten Funktionen hervorgegangen ist, so kann Verseifung in folgendem Sinne eintreten:  $2RCOOC_nH_{2n+1} + 2MO = (RCOO)_2M + (C_nH_{2n+1}O)_2M$ . Vermag das gewählte Oxyd sowohl die S., als auch den Alkohol bei der Reaktionstemp. zu katalysieren, so sind folgende Fälle denkbar. 1. Die Unbeständigkeit von  $(RCOO)_2M$  und  $(C_nH_{2n+1}O)_2M$  gegenüber dem Katalysator ist gleich groß; in diesem Falle spielt sich folgende Rk. ab:



Diese Rk. tritt mit  $Al_2O_3$  bei 386—400° ein, wie SENDERENS (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 482; C. 1909. I. 1974) gefunden hat. — Bei Methylestern entsteht Methyläther:  $2RCOOCH_3 = R \cdot CO \cdot R + CO_2 + CH_3 \cdot O \cdot CH_3$ . — 2. Wirkt der Katalysator stärker auf die S. als auf den Alkohol, so verläuft die Rk. in folgendem Sinne:  $4RCOOC_nH_{2n+1} = 2R \cdot CO \cdot R + 2CO_2 + 2C_nH_{2n} + 2C_nH_{2n+1}OH$ . Dies ist der gewöhnliche Fall der Zers. durch Thoriumoxyd, z. B. bei 310° bei Äthyl-, Propyl-, Isobutylacetat, Propylpropionat und Äthylcapronat. Bei höherer Temp. wird die Zers. beschleunigt, und die unter 1. erwähnte Rk. herrscht vor, wie dies z. B. beim Isobutylacetat oberhalb 350° und beim Äthylcapronat bei 360° der Fall ist.

3. Wirkt der Katalysator rascher auf den Alkohol als auf die S., so bildet sich neben der freien S. hauptsächlich ein Äthylen-KW-stoff, aber nur wenig Keton und  $CO_2$ . Dies ist der Fall beim Titandioxyd und den aliphatischen SS. — 4. Zersetzt der Katalysator wohl den Alkohol, nicht aber die Säure, wie dies beim Thoroxyd und Titandioxyd gegenüber der Benzoesäure und den Tolylsäuren und bei der Borsäure gegenüber den aliphatischen SS. zutrifft, so tritt eine vollständige Rückbildung der S. neben ausschließlicher Entw. von Äthylen-KW-stoff ein. So liefert Benzoesäureäthylester oberhalb 400° in Ggw. von Thoroxyd Benzoesäure und Äthylen, Äthylvalerat oberhalb 400° in Ggw. von  $B_2O_3$ , Valeriansäure und Äthylen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 669—73. [13/3.\*]) DÜSTERBEHN.

Emile Lecocq, *Die Carbonylferrocyanide*. Carbonylferrocyanide sind zuerst von MAHLA und von J. A. MÜLLER in den bei der Fabrikation von KCN aus

den Rückständen der Leuchtgasreinigung sich ergebenden Laugen nachgewiesen worden. Unterwirft man dieselben der Einw. von Kalk, konz. und behandelt mit KCl, so fällt  $\text{CaK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  aus, und es resultiert eine Lsg., die neben verschiedenen anderen Salzen ein *Ca-K-Carbonylferrocyanid*,  $\text{CaKFeCO}(\text{CN})_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ , enthält; zwecks Gewinnung dieses Salzes dampft man die Fl. auf  $30^\circ$  B $\acute{e}$ . ein, wobei die Carbonylferrocyanide ausfallen, filtriert den Nd. ab und behandelt ihn mit h. W.; dabei geht das Ca-K-Carbonylferrocyanid wieder in Lsg., wogegen mit ausgefällte Cyanide zurückbleiben. Das Salz bildet strohgelbe Blättchen, ist l. in W. und besitzt eine Verbrennungswärme von 822 Cal., auf 1 g-Mol. wasserfreies Salz berechnet. — Die quantitative Best. der Carbonylferrocyanide in den Gasreinigungsmassen kann in der Weise geschehen, daß man eine abgewogene Menge, ähnlich wie oben angegeben, auf Ca-K-Carbonylferrocyanid verarbeitet, die schließlich resultierende Lsg. mit KOH u.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  versetzt, von  $\text{CaCO}_3$  abfiltriert, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuert und mit  $\text{CuSO}_4$  titriert; gleichzeitig titriert man eine aus reinem Ca-K-Carbonylferrocyanid hergestellte Vergleichslsg. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 72 bis 80. Febr.) HENLE.

I. Bellucci und G. Sabatini, *Über ein Isomeres des roten Blutlaugensalzes*. LOCKE und EDWARDS (Amer. Chem. Journ. 21. 193. 413; C. 99. I. 964; II. 12) entdeckten neben dem roten Ferricyankalium,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ , ein grünes Salz,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die sie als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ferricyanide unterschieden. Dieser Isomeriefall ist bisher noch nicht aufgeklärt. Nach den Erörterungen der Vff. bleibt eigentlich nur die Möglichkeit, daß es sich hier um eine Strukturisomerie in dem Sinne handelt, daß einmal die Nitrilform  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ , bezw. die Isonitrilform  $[\text{Fe}(\text{NC})_6]'''$  in Betracht kommt. Besondere Aussicht in dieser Hinsicht bietet die PINNERSche Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1889), Umwandlung der Nitrile in Imidoäther. Vff. fanden die Angaben der Literatur über das  $\beta$ -Ferricyanür bestätigt, das bei jodometrischen Bestst. so viel Jod in Freiheit setzte, als sich für  $\text{FeCy}_6\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  beim Übergang des Anions  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$  in  $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$  berechnet. Hygroskop. Bestst. ergaben in W. für  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Ferricyanür eine fast vollständige Dissoziation in Ionen. Während das  $\alpha$ -Ferricyanür nach der PINNERSchen Rk. den von FREUND bereits beschriebenen *Ferroimidoäther*,  $\text{H}_3\text{FeC}_6(:\text{NH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_6 \cdot 2\text{HCl}$  ergab, ließ sich dieser unter gleichen Bedingungen aus dem  $\beta$ -Ferricyanür nicht gewinnen. Danach muß das  $\alpha$ -Ferricyanür, das so deutlich die PINNERSche Rk. gibt, in allen seinen Cyangruppen die Nitrilkonstitution u. das  $\beta$ -Isomere dagegen die Isonitrilform besitzen. Dafür spricht auch, daß mit überschüssigem Kaliumpersulfat das  $\alpha$ -Salz reichlich HCl, das  $\beta$ -Salz dagegen Isocyanensäure entwickelt, entsprechend der größeren Leichtigkeit der Isonitrilgruppen,  $-\text{N}:\text{C}$  im  $\beta$ -Ferricyanür sich zu oxydieren, im Vergleich zu der der Nitrilgruppen  $-\text{C}:\text{N}$  der  $\alpha$ -Verb. Danach hat man also für die  $\alpha$ -Verb. die Nitrilformel  $\text{Fe}(\text{C}:\text{N})_6\text{K}_3$  u. für die  $\beta$ -Verb. die Isonitrilformel  $\text{Fe}(\text{N}:\text{C})_6\text{K}_3$  anzunehmen. Bei Behandlung der wss. Lsg. der  $\beta$ -Form mit KOH oder besser mit  $\text{NH}_3$  verwandelt sich diese in die  $\alpha$ -Verb. Während die H-Ionen den Übergang der  $\alpha$ -Nitrilform in die  $\beta$ -Isonitrilform begünstigen, scheinen die OH-Ionen die entgegengesetzte Umwandlung zu bewirken:

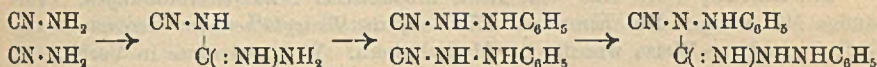


(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 176—81. 5/2. und 239—43. 19/2. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

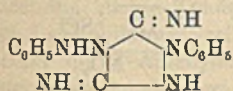
G. Pellizzari und C. Cantoni, *Über einige Alloxanderivate*. Zur Darst. des *Phenylhydrazons von Alloxan* eignet sich das *Phenylhydrazinbisulfid*, indem man

auf eine wss. Lsg. von 10 g Alloxan eine solche von 7,75 g Phenylhydrazin, mit  $\text{SO}_2$  gesättigt, einwirken läßt. Das Alloxanphenylhydrazon,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2 : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ , ist ein gelbes Pulver, F. gegen  $300^\circ$  unter Zers., swl. in W., A. und anderen Lösungsmitteln, l. in Alkalien und Carbonaten. Mit Hydrazin liefert Alloxan als sekundäres Prod. Alloxanhydrazon (?). Mit Hydrazinhydrat (1,5 g) in wenig W. und mit  $\text{SO}_2$ -Gas gesättigt, liefert Alloxan (5 g) in wenig W. das *Alloxanhydrazindisulfit*,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2(\text{OH})(\text{SO}_2\text{H}\cdot\text{N}_2\text{H}_4)$ , farblose Nadeln, zl. in W.; die wss. Lsg. liefert beim Kochen, ebenso wie Alloxan mit Hydrazinhydrat, anscheinend das *Hydrazon*  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2 : \text{NNH}_2$ , Pulver, l. in Alkalien; reduziert FEHLINGSche Lsg. und ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. — *Phenylmethylpyrazolonalloxan* liefert mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl geringe Mengen *Phenylmethylpyrazolonmalonylharnstoff* und *Phenylmethylpyrazolon*, aber keinen Aldehyd, während z. B. Dimethylalloxan p-Dimethylaminobenzaldehyd ergab. (Gazz. chim. ital. 41. I. 21—29. 6/2. Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.)  
ROTH-Cöthen.

Guido Pellizzari, *Einwirkung von Halogencyaniden auf das Phenylhydrazin*. III. Mitteilung. (Vgl. Gazz. chim. ital. 37. I. 611; C. 1907. II. 801.) In den Mutterlaugen des  $\alpha$ -Cyanphenylhydrazids fand sich eine früher als *Dianildicyandiamid* beschriebene Verb., deren B. durch die Gleichung:



erklärt wurde. Doch geht die Rk. weiter, und es tritt Ringschluß zum *Diphenylaminoguanazol* nebenstehender Formel ein. Für diese Konstitution spricht die große Widerstandsfähigkeit der Verb. gegen KOH u. SS. Bei Einw. von Bromcyan auf Phenylhydrazin in wss. Lsg. bildet sich also als Hauptprod.  $\alpha$ -Cyanphenylhydrazid, sekundär aber das isomere  $\beta$ -Cyanphenylhydrazid, das zum Teil unter Addition von Phenylhydrazinbromhydrat in Diphenyldiaminoguanidin übergeht, während der übrige Teil sich zum Diphenylaminoguanazol polymerisiert. Vf. beschreibt eingehend die



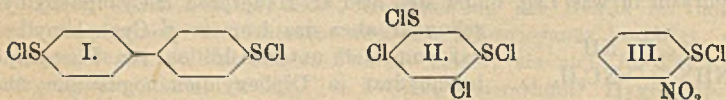
Abscheidung des letzteren aus den Mutterlaugen, das in besserer Ausbeute bei Einw. von Halogencyan auf Phenylhydrazin in äth. Lsg. entsteht, da in diesem Falle ausschließlich  $\beta$ -Cyanphenylhydrazid erhalten wird. Das *Diphenylaminoguanazol* (Dianildicyandiamid) bildet trikline (G. B. NEGRI) Krystalle (aus A. mit Krystallalkohol), F.  $180^\circ$ , bereits früher beschrieben u. noch identifiziert durch das Chlorhydrat, F.  $222^\circ$ , und das Pikrat, F.  $184^\circ$  unter Zers. —  $\alpha$ -Cyanphenylhydrazid gibt (10 g) in A. (80 ccm) — aber nicht in äth. oder Bzl.-Lsg. — mit Bromcyan (16 g) bei  $60$ – $70^\circ$  *Triphenylcyanhydrazid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2(\text{CN})_3$  (Ausbeute 4,5 g), gelbliche Kryställchen (aus sd. W., Methylalkohol und Aceton), F. über  $300^\circ$ ; Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Phenol 190, ber. 183; verliert eine CN-Gruppe sehr leicht mit KOH unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$ , die anderen beiden CN-Gruppen spalten zuzunächst nur  $\text{H}_2\text{O}$  ab. (Gazz. chim. ital. 41. I. 54—59. 6/2. 1911. [18/7. 1910.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.)  
ROTH-Cöthen.

Percival Rudolph Roberts und Gellert Alleman, *Über die Einwirkung von Äthylalkohol auf p-Toluidindiazoniumchlorid und von Schwefelsäure auf p-Kresoläthyläther* (vgl. ALLEMAN, Amer. Chem. Journ. 31. 24; C. 1904. I. 440). *p-Toluidindiazoniumchlorid*; aus p-Toluidin, W. und rauch. HCl stellt man die weißen Krystalle von p-Toluidinchlorhydrat her u. leitet in deren Lsg. in 99% ig. A. bei  $-25$  bis  $-15^\circ$   $\text{N}_2\text{O}_5$  ein. Die Lsg. erhitzt man sehr vorsichtig (sonst Explosion!) auf einem dampfenden Wasserbad u. erhält als Prodd. Toluol u. Äthyläther u. den schließlich

mit Wasserdampf übergehenden *p*-Kresoläthyläther (*p*-Äthoxytoluol); süßlich und penetrant, an der Luft nach frischem Pferdemit riechende Fl.; Kp. 187—191°; färbt die Haut gelb; sl. in Alkoholen, Ä., Toluol u. Bzl.; leichter als W.;  $n_D^{15}$  1,51069; gibt auf Zusatz von konz.  $H_2SO_4$  *p*-Äthoxy-*m*-toluolsulfosäure,  $C_6H_5O \cdot C_6H_4(SO_3H)(CH_3)$ ; farblose, trichterartige, kochsalzähnliche, wahrscheinlich monokline Krystalle (aus absol. A.); F. 92—92,5°; sl. in W., Alkoholen und Aceton, unl. in Ä., Chlf.,  $CCl_4$  und Bzl. — Salze; krystallisieren besser und sind in W. weniger l. als die Salze der Methoxysäure. —  $Ba(C_6H_{11}O_4S)_2 \cdot 4H_2O$ ; glänzende, borsäureähnliche Krystalle; l. in W. —  $K \cdot C_6H_{11}O_4S \cdot H_2O$ ; monokline Prismen. —  $Na \cdot C_6H_{11}O_4S \cdot H_2O$ ; monokline Prismen; zers. sich bei wenig über 125°. —  $Ca(C_6H_{11}O_4S)_2 \cdot 7H_2O$ ; weiße Nadeln; mäßig l. in W. —  $Zn(C_6H_{11}O_4S)_2 \cdot 6H_2O$ ; weiße Nadeln; fettig wie Zinkstearat. —  $Ni(C_6H_{11}O_4S)_2 \cdot 5H_2O$ ; hellgrünliche Krystalle. —  $Cu(C_6H_{11}O_4S)_2 \cdot 6H_2O$ ; bläulich schimmernde, fast farblose, monokline Prismen, auch Zwillingsformen. Aus dem Ba-Salz und  $CuSO_4$  entsteht ein anderes Salz,  $Cu(C_6H_{11}O_4S)_2 \cdot 12H_2O$ ; hellbläuliche Nadeln; ll. in W. —  $Pb(C_6H_{11}O_4S)_2 \cdot 6H_2O$ ; weiße Krystalle; ändern an der Luft ihre Form. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 391—96. März. [2/1.] Chem. Lab. Swarthmore, Pa.)

BLOCH.

**Th. Zincke**, Über eine neue Reihe aromatischer Schwefelverbindungen. (Vorläufige Mitteilung.) Die Einw. von Chlor auf die Benzyläther der Mercaptane verläuft in anderer Weise wie die bei Methyläthern. Während diese in Verbb. vom Typus  $Ar \cdot S \cdot CCl_3$  übergehen (vgl. S. 214), zers. sich die Benzyläther wohl allgemein unter Abspaltung von Benzalchlorid u. B. von Schwefelverb. der Formel  $Ar \cdot S \cdot Cl$ . Diese Chlorverb. können auch durch Einw. von Cl auf die Mercaptane, bezw. die Disulfide dargestellt werden. — Das Diphenyldimercaptandichlorid (I.) bildet sich



beim Sättigen der Lsg. des Benzyläthers oder des Disulfids in  $CCl_4$  oder in Bzl. mit Cl, Stehen u. starkem Abkühlen der Lsg.; gelbe, dicke Nadeln oder Prismen; F. 115°; zers. sich bei 140°; zl. in Chlf., wl. in Bzn. — 4,6-Dichlorbenzol-1,3-dimercaptanchlorid (II.); aus Benzol-1,3-dimercaptan in Chlf. und Cl; gelbe Nadeln (aus Hexan); F. 103°; ll. in Bzl. und Eg., wl. in Bzn. und Ä. — 1,2-Nitrobenzolmercaptanchlorid (III.); aus *o,o'*-Dinitrodiphenyldisulfid in  $CCl_4$  bei wiederholtem Einleiten von Cl bis zur Sättigung; lange, gelbe Nadeln (aus h. Bzn.); F. 75°; ll. in Bzl., Chlf. und Eg.

Diese Cl-Verbb. können leicht in Disulfide übergeführt werden, z. B. durch Kochen mit A. oder Behandeln mit Alkali. Auch läßt sich das Cl austauschen, z. B. mit Aceton gegen den Rest  $CH_2COCH_3$ . Die reaktionsfähige Nitroverb. III. gibt mit Anilin unter HCl-Abspaltung eine Anilidoverb., welche von konz. HCl bemerkenswerterweise unter Rückbildung des gelben Chlorids zers. wird.

Weniger leicht gelingt die Herst. von korrespondierenden Bromverb. Die bis jetzt bei Nitrosulfiden des Bzls. und Toluols erhaltenen Derivate sind den Cl-Verbb. sehr ähnlich. Die von OTTO (LIEBIGS Ann. 145. 329) aus Diphenyldisulfid und Br ohne Lösungsmittel erhaltene Verb. der Formel  $C_6H_5SBr$  konnte der Vf. nicht erhalten. Dem gebildeten Produkt kommt Formel  $BrC_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4Br$  zu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 769—71. 25/3. [11/3.] Chem. Inst. Marburg.) BLOCH.

**H. Kauffmann und W. Kugel**, Über das 4-Nitroresorcin. Die Nitroprodd. zweiwertiger Phenole lassen sich gewinnen durch Nitrierung der Monobenzoate u.



folgende Verseifung. Beim Nitrieren des Resorcinmonobenzoats entstehen als Hauptprod. zwei isomere Nitromonobenzoate, die bei der Verseifung dasselbe Nitroresorcin liefern. Letzteres hat also die Konstitution  $\text{OH} : \text{OH} : \text{NO}_2 = 1 : 3 : 4$ . — *Resorcinmonobenzoat*, aus Resorcin in verd. Sodalg. und Benzoylchlorid, Krystalle aus Bzl. (F. 133°). — Gibt durch Einw. von  $\text{HNO}_3$  (1,2) in Eg. *Nitroresorcinmonobenzoat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ . Das bei 124° schm. Isomere ist gelb u. hat daher wahrscheinlich die Konstitution  $\text{OH} : \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 : \text{NO}_2 = 1 : 3 : 6$ ; hellgelbe Nadelchen aus Eg. oder A.; ll. in Chlf. u. Aceton, sonst wl. Wird durch Sodalg. tief orange. Das Na-Salz ist im Überschuß des Alkalis swl. — Das andere Isomere bildet fast weiße Nadelchen (1 : 3 : 4?); F. 189°; ll. in Aceton u. h. Eg.; swl. in Chlf. (auch in der Hitze), Bzl.,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  u. Ä. Die Lsg. in Soda ist gelb. — *Nitroresorcin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$ , aus den Nitrobenzoaten durch w. 10%ig. NaOH; citronengelbe Nadelchen aus  $\text{CCl}_4$ ; F. 122° (WESELSKY, BENEDIKT, Monatshefte f. Chemie I. 899: 115°); ll. in Ä., A., Chlf., h. Bzl.; wl. in  $\text{CCl}_4$ , noch schwerer in  $\text{CS}_2$ . — *Nitroresorcindibenzoat*, durch Schütteln der Monobenzoate in verd. NaOH mit Benzoylchlorid; Krystalle aus A., F. 110°; swl. in A. — *Nitroresorcindimethyläther*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ , aus Monobenzoat in NaOH + Dimethylsulfat; Nadelchen aus A. oder  $\text{CCl}_4$ ; F. 75°; ll. in A., Ä., Bzl.,  $\text{CCl}_4$ ; swl. in Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 753—56. 25/3. [13/3.]) JOST.

**Frederic George Percy Remfry**, *Die Kondensation aromatischer Aldehyde mit Nitromethan*. Eine eingehende Unters. der Abhängigkeit des Verlaufes der *Kondensation aromatischer Aldehyde mit Nitromethan* in Ggw. von alkoh. KOH (THEILE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1293; C. 99. I. 1277) von anwesenden Substituenten führt zu keiner allgemeinen Regel. Doch kann gesagt werden, daß freies Carboxyl oder eine p-Oxygruppe die B. von  $\omega$ -Nitrostyrol verhindern; diese Störung kann durch Verestern oder Veräthern aufgehoben werden. Eine scheinbare Ausnahme bildet die leichte Kondensierbarkeit der 5-Aldehydosalicylsäure, doch dürfte hier eine Lactonbildung vorliegen, da der Ester sich nicht mehr kondensiert. Ebenso scheint die 3-Aldehydosalicylsäure ein Lacton zu bilden; daß aber auch deren Ester nicht kondensiert werden kann, ist auffallend, da sonst eine o-Oxygruppe nicht stört. Die Einführung der Nitrogruppe nimmt diesen Aldehydosäuren die Kondensierbarkeit. Bei den Nitrosalicylaldehyden kommt die Stellung der Nitrogruppe in Betracht: so kondensiert sich die 3-Nitro-, aber nicht die 5-Nitroverb.; dies stimmt mit den Beobachtungen CLAYTONS (Journ. Chem. Soc. London 97. 1388; C. 1910. II. 801) überein, aus denen auch geschlossen werden darf, daß Alkyle keinerlei Einfluß auf die Kondensation haben.

Experimentelles. Zur Ausführung der Kondensation läßt man 2 Mol. 50%ig. KOH, in ca. 10 Vol. absol. A. gel., zu einer absol. alkoh. Lsg. von 1 Mol. des aromat. Aldehyds u.  $1\frac{1}{4}$  Mol. Nitromethan tropfen, wobei die Temp. nicht über 0° steigen soll; hierauf verd. man mit 1 Vol. W. u. macht die Lsg. mit verd. HCl eben sauer. —  $\omega$ -Nitro-o-oxystryrol,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NO}_2$ , gelbliche Nadeln, F. 133—134°. —  $\omega$ -Nitro-m-oxystryrol, Nadeln, F. 132—133°. —  $\omega$ -Nitro-p-oxystryrol, aus seinem Acetyl-derivat bei der Hydrolyse mit verd. alkoh. HCl, Tafeln, F. 165°. —  $\omega$ -Nitro-p-acetoxystryrol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NO}_2$ , Nadeln, F. 158—159°. —  $\omega$ -Nitro-p-benzoyloxystryrol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NO}_2$ , Nadeln, F. 156°. —  $\omega$ -Nitrostyryl-p-oxyessigsäureäthylester,  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Nadeln, F. 82°. —  $\omega$ -Nitrostyryl-m-oxyessigsäureäthylester, Warzen, F. 147—148°. — p-Chlor- $\omega$ -nitrostyrol,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NO}_2$ , Nadeln, F. 111—112°. —  $\omega$ -3-Dinitro-2-oxystryrol,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NO}_2$ , Nadeln, F. 174—175°. —  $\omega$ -3-Dinitro-4-methoxystryrol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NO}_2$ , Nadeln, F. 165—166°. — 3-Aldehydosalicylsäure-äthylester,  $\text{OHC} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , farblose Nadeln, F. 66—67°; Phenylhydrazon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , gelbe Prismen, F. 188°. —  $\omega$ -Nitro-2-oxy-3-carboxystyrol,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3$

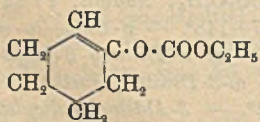
(CO<sub>2</sub>H)·CH : CH·NO<sub>2</sub>, gelbliche Nadeln, F. 231°. — 5-Nitro-3-aldehydosalicylsäure, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N, entsteht analog der 3-Nitro-5-aldehydosalicylsäure (s. unten), farblose Nadeln, F. 195—196°. — 5-Aldehydosalicylsäureäthylester, OHC·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, farblose Prismen, F. 69°; Phenylhydrazon, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Prismen, F. 135—136°. — 5-Aldehydosalicylsäurephenylhydrazon, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln, F. 219°. — 3-Nitro-5-aldehydosalicylsäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N, farblose Nadeln, F. 79—80°. — 1-ω-Nitrovinyl-β-naphthol, HO·C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>·CH : CH·NO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O, rote Nadeln, F. 187—188°.

β-3,5-Trinitro-α-oxy-4-methoxy-α-phenyläthan, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·NO<sub>2</sub>, entsteht an Stelle des entsprechenden Styrols, ll. in wss. Alkali. — 3-Nitro-5-aldehydosalicylsäure, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N, entsteht beim Eintropfen von 5-Aldehydosalicylsäure in ein Gemisch von etwas mehr als der berechneten Menge HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) und 12 Tln. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei -5 bis -10°, gelbe Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O aus W., F. 177°, verliert bei 110° W. — β-Nitro-α-2,5-trioxyphenyläthan, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N, rote Nadeln aus verd. A., F. 182°. — Verb. C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> entsteht in geringer Menge bei der Kondensation von Nitromethan mit 5-Nitrosalicylaldehyd, gelbliche Nadeln aus Eg., F. 237—238°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 282—88. März. Dartford, Kent. The Wellcome Chemical Works.) FRANZ.

A. Haller und Edouard Bauer, *Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf die mit Hilfe von Natriumamid gewonnenen Natriumderivate der Ketone*. Aus Chlorkohlensäureester und der Na-Verb. des Isopropylphenylketons in Ggw. von Bzl. entsteht *Phenyl-1-methyl-2-propen-1-ol-1-äthylcarbonat* (*Phenyl-1-carbäthoxy-1-dimethyl-2,2-äthylen*), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(OCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Krystallmasse, F. 41—42°, Kp.<sub>10</sub> 135°, bildet weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon, wird durch FeCl<sub>3</sub> nicht gefärbt, zerfällt unter dem Einfluß von alkoh. Natronlauge in Natriumäthylcarbonat und Isopropylphenylketon. Der durch zweimaliges Methylieren von Benzoylessigester mittels Na-Äthylat und CH<sub>3</sub>J dargestellte isomere *Benzoyldimethyllessigsäure-äthylester*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, bildet eine Fl. vom Kp.<sub>13</sub> 145—146°; Oxim, F. 135—136°. — In analoger Weise entsteht aus Chlorkohlensäureester u. der Na-Verb. des Äthylphenylketons *Phenyl-1-propen-1-ol-1-äthylcarbonat* (*Phenyl-1-carbäthoxy-1-methyl-2-äthylen*), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(OCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):CH·CH<sub>3</sub>, Kp.<sub>11-12</sub> 140—145°, verhält sich im übrigen wie die vorhergehende Verb., und α-Methyl-β-carbäthoxyzimtsäure-äthylester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(OCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):C(CH<sub>3</sub>)·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp.<sub>11</sub> 182—185°, bildet weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon, wird in alkoh. Lsg. durch FeCl<sub>3</sub> nicht gefärbt und durch alkoh. Natronlauge in Natriumäthylcarbonat u. *Benzoylmethyllessigsäure-äthylester* gespalten.

Propylphenylketonnatrium u. Chlorkohlensäureester liefern *Phenyl-1-buten-1-ol-1-äthylcarbonat* (*Phenyl-1-carbäthoxy-1-äthyl-2-äthylen*), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(OCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):CH·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, bewegliche Fl., Kp.<sub>10</sub> 143°, und α-Äthyl-β-carbäthoxyzimtsäure-äthylester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(OCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, F. 35°, Kp.<sub>10</sub> 183—184°, wird durch alkoh. Natronlauge in Natriumäthylcarbonat u. *Benzoyläthyllessigester* gespalten. — Acetophenonnatrium bildet mit Chlorkohlensäureester *Benzoylmalonsäure-äthylester*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>11</sub> 185—186°, eine Verb. C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, nach Acetophenon riechende Fl., Kp.<sub>11</sub> 128—129°, absorbiert leicht Brom unter B. einer Verb. vom F. 78°, liefert bei der Verseifung Acetophenon, und als drittes Reaktionsprod.

β-Carbäthoxyzimtsäure-äthylester, Kp.<sub>13</sub> 205—208°, wird durch alkoh. Natronlauge in Benzoylessigester u. Natriumäthylcarbonat gespalten. — Aus Pentamethylacetonnatrium u. Chlorkohlensäureester entsteht *Trimethyl-2,2,4-carbäthoxy-3-penten-3*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C·C(OCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, farblose, bewegliche Fl. von eigenartigem, sehr durchdringendem Geruch, Kp.<sub>13,5</sub> 89—90°.

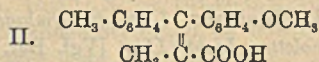
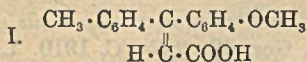


Aus Cyclohexanonnatrium und Chlorkohlensäureester erhält man *Carb-äthoxycyclohexen* (siehe nebenstehende Formel),  $Kp_{20}$  108—110°, regeneriert bei der Einw. von alkoh. Natronlauge Cyclohexanon, und als zweites Prod. ein bereits von WALLACH erhaltenes kondensiertes Cyclohexanon,  $C_{12}H_{18}O$ ,  $Kp_{20}$  148—150°; Oxim, F. 155°, Semicarbazon, F. 210—212°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 551 bis 558. [6/3.\*].) DÜSTERBEHN.

R. Stoermer, *Über die Umlagerung der stabilen Stereoisomeren in labile durch ultraviolettes Licht (II)*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4865; C. 1910. I. 352. 738.) Die erwartete Umlagerung der hochschmelzenden in die niedrighschmelzende Modifikation tritt bei allen untersuchten ungesättigten SS. ein mit alleiniger Ausnahme der *Crotonsäure*; es ist aber möglich, daß auch hier die Umwandlung, wenn auch nur zu einem sehr geringen Betrage, stattfindet, u. nur die Isolierung kleiner Mengen Isocrotonsäure nicht gelang; durch Eintritt eines mehr negativierenden Substituenten in die Methylgruppe dürfte sich die Umlagerungsfähigkeit der Crotonsäure erheblich steigern lassen. — Eine weitere Anomalie wurde bei der *Mesaconsäure* beobachtet; wie sich jetzt herausgestellt hat, läßt sich nach dem Belichten *Citraconsäure* überhaupt nicht nachweisen (vgl. l. c.); das Heruntergehen des F. ist wahrscheinlich auf die B. einer Oxy- oder Methoxysäure zurückzuführen, deren Entstehung durch die Addition von W. oder Methylalkohol an die additionsfähigere Citraconsäure zu erklären sein wird. — Das neue Verf. der Umlagerung befähigt dazu, die bisher unbekanntenen Alloformen zahlreicher ungesättigter SS. aufzufinden (vgl. den experimentellen Teil). — Da sich die stabile Methylcumarsäure zu ca. 75% in die labile Methylcumarinsäure umlagert, die strukturisomere p-Methoxyzimtsäure dagegen nur zu ca. 25% in die Allosäure, so ist es wahrscheinlich, daß bei dem Säurepaar der Betrag der Umlagerung den größeren Wert erreicht, bei dem die Energiedifferenz am größten ist; es müßten sich also Methylcumar- und Methylcumarinsäure durch eine größere Verbrennungswärme unterscheiden, als die beiden p-Methoxyzimtsäuren. Nach den wenigen bisher vorliegenden Messungen sind die labilen Formen, so die Allozimtsäure u. die Maleinsäure, die energiereicheren Formen, u. es steht daher außer Zweifel, daß die Umlagerung der stabilen höherschmelzenden in die niedriger schmelzenden labilen Formen lediglich durch die dem System zugeführte Energie bewirkt wird.

Auch zur Entscheidung von Konstitutionsfragen ist das neue Verf. brauchbar, da zwei isomere Verbb., bei denen Dimorphie ausgeschlossen ist, und die durch ultraviolettes Licht nach einer oder beiden Richtungen isomerisiert werden, als stereoisomer angesehen werden müssen. So konnte auf diese Weise die Stereoisomerie von Cumarsäurederivaten (vgl. den experimentellen Teil) nachgewiesen werden. — Die Frage, warum der Dimethylester der Nitrocumarsäure durch sd. Sodalg. nur halb, der der Nitrocumarinsäure so leicht ganz verseift wird, hat Vf. experimentell zu lösen versucht durch Verss. an der ähnlich gebauten *Nitromethoxybenzoesäure* u. dem *3-Nitromethoxybenzaldehyd*; da sich beide, letzterer sogar noch etwas leichter durch Kochen mit Sodalg. verseifen ließen, handelt es sich offenbar lediglich um die auflockernde Wrkg. des Carbonyls in der räumlich nahen Carboxyl- wie Aldehydgruppe, und die Übertragung dieses Befundes auf die obigen Isomeren erscheint soweit auch experimentell begründet. Es bleibt daher für die *Cumar- und Cumarinsäure* nur noch die stereochemische Auffassung übrig. Dieselbe wird auch dadurch noch bewiesen, daß Methylcumarinsäureäthylester und Äthylcumarinsäuremethylester, die nach strukturchemischer Deutung identisch sein müßten, bei der Verseifung jeder nur die zugehörige Alkylcumarinsäure, ganz rein, liefert. — Die Unterss. über die photochemischen Umlagerungen der o-Cumarsäuren

und ihrer Derivate beweisen die völlige Analogie dieser mit allen übrigen Zimtsäuren, somit mit Fumar- u. Maleinsäure. Doch sind die Mengen der Umlagerungsprodd. verschieden und offenbar auch abhängig vom Lösungsmittel; auch Ausnahmen sind beobachtet worden. — Daß  $\alpha$ -methylerte ungesättigte SS. viel schwerer umgelagert werden, als nicht methylerte, konnte auch bei der *o*-Anisylzimtsäure und der *o*-Anisyl- $\alpha$ -methylzimtsäure und ebenso nach Verss. von FINGER bei der *o*-Anisyltoluzimtsäure (I.) und ihrem  $\alpha$ -Methylderivat (II.) festgestellt werden; erstere



lagert sich zu 40—45%, letztere nur zu 15% um. — Unter bestimmten Bedingungen scheinen sich auch gewisse Substanzen unter dem Einflusse des ultravioletten Lichts an die Doppelbindung der SS. oder deren Alloformen addieren zu können, z. B. Essigsäure an das Molekül der *o*-Chlorzimtsäure, Alkohol an das der Fumar-säure etc.

Experimentelles. (In den nachfolgenden Angaben sind die Namen der Mitarbeiter des Vf. E. Friderici, P. Bräutigam, W. Neckel durch FR., BR. u. N. gekennzeichnet.) *Cumarsäure* (FR.) vom F. 214° gibt bei der Bestrahlung in Bzl. oder A. oder Methylalkohol im Uviolglas mit den Strahlen der SCHOTTschen Uviol-lampe in einer Entfernung von 1—2 cm bis zu ca. 75% *Cumarin*. — *Methylcumarsäure* (ST. und FR.), B. aus *Cumarsäure* in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat und Verseifen des Doppelesters mit NaOH; wl. in Lg., Bzl., Methylalkohol, F. 183°. — *Methylcumarinsäure*, B. aus *Cumarin* in 2 Mol. NaOH + etwas A., Eindampfen zu einem zähen Sirup, Behandlung mit Dimethylsulfat (2¼ Mol.) in der Kälte u. Verseifen des Esters mit NaOH; F. rein bei 91°. — Bei der Belichtung von *Methylcumarsäure* oder *Methylcumarinsäure*, in Methylalkohol oder Pyridin entstehen ca. 75% *Methylcumarinsäure* und ca. 25% *Methylcumarsäure*; die Trennung gelingt durch fraktionierte Krystallisation aus A. — *Äthylcumarsäure* (B. wie die *Methyläthersäure*, mit Diäthylsulfat; F. 133—134°) wird in A., Methylalkohol oder wss., sodaalkal. Lsg. bei der Bestrahlung fast vollkommen, neben Spuren einer wahrscheinlich polymeren S. vom F. 202°, in *Äthylcumarinsäure* (F. 103—104°, die man auch aus *Cumarin* mit Diäthylsulfat erhält) umgelagert; umgekehrt bleibt *Äthylcumarinsäure* bei der gleichen Behandlung unverändert. Beim Erhitzen von *Äthylcumarinsäure* in CS<sub>2</sub> mit einer Jodlsg. auf dem Wasserbade (vgl. MICHAEL, LAMB, Amer. Chem. Journ. 36. 579; C. 1907. I. 634) trat eine Umlagerung erst bei Anwendung von 3 g J auf 1,5 g S. ein, nicht dagegen bei Anwendung von 0,005—1,5 g J; selbst bei dieser Menge von 3 g J bleibt die Umwandlung bei mehreren Verss. ohne ersichtlichen Grund aus. — *Propylcumarsäure* (N.), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (CH : CH · COOH), B. aus *Cumarsäuremethylester* in A. + Na mit *n*-Propyljodid auf dem Wasserbade u. Verseifen des Doppelesters mit KOH; Nadeln, aus A., F. 104—105°; ll. in A., l. in PAe. von 18° zu 0,106%. — *Propylcumarinsäure*, B. aus *Cumarin*, Natriumalkoholat und Jodpropyl; aus A., F. 83—84°; l. in PAe. bei 18° zu 0,301%. Beide SS. geben durch mehrstdg. Einw. von Natriumamalgal auf dem Wasserbade dieselbe *Propyläthermelilotsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · COOH; stark elektrische Krystalle, aus Lg., F. 63°. *Propylcumarsäure* gibt in Methylalkohol bei der Belichtung (8—10 Tage) an der Uviolampe ca. 85% der labilen *Propylcumarinsäure*, die ihrerseits in Ä. bei Ggw. einer Spur Br bei 3-stdg. Belichtung an der Sonne ca. 25% *Propylcumarsäure* gibt.

*Methylcumarinsäureamid*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N (BR.), B. aus der S. in absol. Ä. mit PCl<sub>5</sub> und konz. NH<sub>3</sub> unter Eiskühlung; schneeweiße Nadelchen, aus CS<sub>2</sub>, F. 62,5—63,5°; ll. in A., Ä., schwerer in Lg. u. CS<sub>2</sub>. Dieselbe Verb. erhält man durch Umlagerung

des stabilen *Methylcumarsäureamids* vom F. 194°, das in CS<sub>2</sub>-Lsg. entsteht, durch Bestrahlung (8 Tage) seiner alkoh. Lsg. mit der Uviolampe in ca. 50% Ausbeute. — *Äthylcumarsäureamid*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N (BR., N.) und *Äthylcumarinsäureamid* lassen sich in analoger Weise aus den reinen SS. gewinnen; sie sind zwl. in Ä. u. bilden weiße Nadeln aus verd. A.; ersteres schm. bei 161°, letzteres bei 115—116°. Äthylcumarsäureamid gibt in alkoh., mit CO<sub>2</sub> überschichteter Lsg. bei der Belichtung an der Uviolampe (1 Woche) fast reines, labiles Amid, dessen Rückumlagerung so nicht gelang. — *Propylcumarsäureamid*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, F., aus Methylalkohol, 145°, gibt nach 7-tägiger Uviolbestrahlung in Methylalkohol fast quantitativ das *Propylcumarinsäureamid* vom F. 104°. — *Cumarsäuremethylester*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)·CH:CH·CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (FR.), B. aus Cumarsäure beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg.; aus Bzl., F. 140°; wl. in Bzl.; l. in Alkali mit gelber Farbe ohne Fluorescenz; gibt beim Verseifen mit Alkali oder Einw. von NH<sub>3</sub> reine Cumarsäure. Gibt nach 142-std. Belichtung in Methylalkohol *Cumarin*.

*Acetylcumarsäure*, B. aus o-Cumarsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, F. 146°. Wird nach 140-stdg. Belichtung vollkommen in *Acetylcumarinsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, umgelagert (daneben entstehen kleine Mengen Cumarin). Die Acetylcumarinsäure entsteht auch aus Cumarin in NaOH, wenig W. und A. auf dem Wasserbade, Eindampfen und Versetzen mit Acetanhydrid unter Eiskühlung; F., aus CS<sub>2</sub>, 85°; l. in Soda; wird durch längeres Kochen mit W. spurenweise in Cumarin verwandelt, dagegen bald beim Kochen mit NaOH; ist in allen Lösungsmitteln leichter l. als Acetylcumarsäure, ll. in Methylalkohol und Ä., wl. in k. CS<sub>2</sub>; sie erwies sich als vollkommen lichtstabil. — *Benzoylcumarinsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, B. aus Cumarin mit Benzoylchlorid in alkal. Lsg.; sehr elektrische Krystalle, aus CS<sub>2</sub>, F. 96—97°; l. farblos in Soda; die Lsg. wird beim Kochen gelb, SS. fällen daraus Benzoesäure + Cumarin; sie erwies sich bei Belichtungsverss. als ganz stabil; es bildeten sich dabei nur Spuren einer S. vom F. 222°. — *Benzoylcumarsäuremethylester*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, B. aus Cumarsäuremethylester mit Benzoylchlorid in Ggw. von Soda; weiße Nadeln, aus A., F. 87°; unl. in Soda und k. NaOH; gibt beim Erwärmen mit letzterer Benzoesäure und Cumarsäure. — *Benzoylcumarinsäuremethylester*, B. aus Benzoylcumarinsäure in wss. KOH mit AgNO<sub>3</sub> und Erwärmen des Ag-Salzes mit CH<sub>3</sub>J und Ä. auf dem Wasserbade; Krystalle, aus Methylalkohol, F. 46°; zll. in Lösungsmitteln, unl. in Soda und k. NaOH; gibt beim Kochen mit Alkali Cumarin. Während der letztgenannte Ester an der Uviolampe nicht wesentlich verändert wird, tritt beim Benzoylcumarsäureester Umlagerung ein, doch konnte nicht erwiesen werden, daß sie eine vollständige war.

*Methylcumarinsäureäthylester*, Kp. 291—292,5°, und *Äthylcumarinsäuremethylester*, Kp. 288,5—289,5° (F. i. D.), erhält man aus methyl- oder äthylcumarinsäurem Na auf dem Wasserbade mit Diäthyl- oder Dimethylsulfat; riechen beide nur schwach; geben bei der Verseifung mit absol.-alkoh. NaOH im ersten Falle Methyl-, im zweiten nur Äthylcumarinsäure. — Der *Dimethyläther der o-Nitrocumarsäure* (N.) vom F. 88° wird bei der Belichtung in Methylalkohol (8 Tage) mit Uviollicht zu 80% in den Ester der *o-Nitrocumarinsäure* umgelagert (vgl. auch STOERMER, FRIDERICI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 324; C. 1908. I. 833), die *o-Nitromethyläthercumarsäure* in Methylalkohol bei 400-stdg. Belichtung zu 40% in die *o-Nitromethyläthercumarinsäure*. — *3-Nitromethyläthersalicylsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, B. aus 3-Nitromethylsalicylaldehyd mit KMnO<sub>4</sub> in Acetonlsg. oder mit ammoniakalischer Silberlsg. oder mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; schwach gelbe Nadeln, aus A., F. 194°; über ihre Verseifung vgl. die Einleitung.

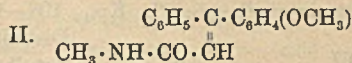
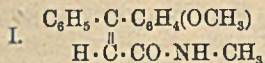
*p-Methoxyzimtsäure* (F. 170°, Klärungspunkt 185°; recht wl. in W., l. in Bzl. 0,10% bei 18°) wird in Methylalkohol oder besser in Sodalsg. oder in Eg. bei der Belichtung an der Uviolampe (ca. 10 Tage) zu der labilen *allo-p-Methoxyzimtsäure*

umgelagert, höchstens zu ca. 25%; trikline Krystalle, aus PAe., F. 64—65°; sie zeigt nicht mehr die Erscheinung der fl. Krystalle; ist in den meisten Lösungsmitteln sehr viel leichter l. als ihr stabiles Isomeres, so in W., A., Bzl.; in letzterem 34,0% bei 18°, in PAe. 0,28%. In CS<sub>2</sub> wird sie in Ggw. einer Spur Br bei 18-stdg. Belichtung an der Uviollampe quantitativ in die stabile S. umgelagert; die labile S. gibt ein Anilinsalz, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N, (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Nadeln, aus W., F. 68°. Die Allosäure gibt mit PCl<sub>5</sub> auf dem Wasserbade und konz. NH<sub>3</sub> das Amid der stabilen S. von F. 186°, bei Ggw. von Ä. dagegen das labile Amid, aus Methylalkohol, F. 129°. Dieses gibt in Ä. mit einer Spur Br bei 6-stdg. Belichtung an der Sonne quantitativ das bei 186° schm. Amid, letzteres in Ä. bei 300°-stdg. Belichtung mit der Uviollampe zur Hälfte das Alloamid. — *o*-Chlorzimtsäure, F. 205°; verhältnismäßig wl. in A. und Eg., swl. in PAe., unl. in W.; l. in Bzl. bei 18° 0,04%; die Lsg. ihres Na-Salzes gibt bei der Belichtung an der Uviollampe (ca. 10 Tage) zu 10% *allo-o*-Chlorzimtsäure, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl; in einer Eg.-Lsg. ist der Betrag der Umlagerung ca. 40%; doch bildet sich dabei, offenbar durch Anlagerung von Essigsäure an die doppelte Bindung, nebenher eine Säure C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl (glashelle Krystalle, aus Lg., F. 212—213°). Die *allo-o*-Chlorzimtsäure bildet Nadeln, aus A., F. 127°; ziemlich gleich löslich in A. und Bzl. (1,88% bei 18°); setzt man ihre mit Br versetzte Lsg. den Sonnenstrahlen aus, so entsteht die stabile S. und das *o*-Chlorzimtsäurebromid, Schuppen, aus Ä. + CCl<sub>4</sub>, vom F. 184°; es entsteht auch beim Belichten einer Eg.-Lsg. von stabiler S. + Br. Stabile und labile S. geben beide bei der Reduktion mit Natriumamalgam *o*-Chlorhydrozimtsäure vom F. 96,5°. Nur die Allosäure gibt ein Anilinsalz; Nadeln aus Lg., F. 136°. Das Amid der labilen S. C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ONCl bildet bläulich fluoreszierende Nadeln, aus verd. A., F. 112°, das der stabilen S. weiße Blättchen, F. 163—163,5°; zll. in A.

*Piperonylacrylsäure* (N.) fast unl. in W., zwl. in A., mäßig l. in Ä.; l. in Bzl. bei 18° 0,04%; wird beim Belichten der Lsg. ihres Na-Salzes mit Uviollicht (8 Tage) zu 16—18% in *allo-Piperonylacrylsäure* umgelagert; diese ist ll. in A., PAe., Bzl., W.; l. in Bzl. bei 18° zu 5,9%. Ihr Anilinsalz bildet weiße Drusen, aus Bzl. und W., F. 83,5—84°. Bei der Belichtung der stabilen S. in Eg. scheint sich, wie bei der *o*-Chlorzimtsäure, ebenfalls ein Additionsprod. mit Essigsäure zu bilden. Bei der Belichtung der *allo*-Form in A. bei Ggw. von etwas Br (mehrere Stdn. an der Sonne) wird sie in die gewöhnliche S. umgelagert. — *Piperonylacrylsäureamid*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N: Nadeln, aus A., F. 180°. *allo-Piperonylacrylsäureamid*: Blättchen, aus Ä., F. 131°. — *Fumarsäure* wird nach 8-tägiger Uviolbelichtung in A. in *Maleinsäure*, zu etwa 1/3 der angewandten Fumarsäure umgelagert; bei 14-tägiger Belichtung in absol.-alkoh. Lsg. werden ca. 2/3 der Fumarsäure zurückgewonnen, außerdem neben der Maleinsäure eine ll. S. vom F. 63—66°, die sll. in W. ist und wahrscheinlich mit *Äthoxybernsteinsäure* identisch ist. In Form ihres Dinatriumsalzes in wss. Lsg. ließ sich die Fumarsäure nicht umlagern. — *Bromfumarsäure* (N.) lagert sich in A. bei Uviolbestrahlung in ca. 10 Tagen zu ca. 50% in *Brommaleinsäure* um. — Über das Verhalten der Mesoconsäure bei der Belichtung vgl. die Einleitung.

*β-Phenyl-β-anisylacrylsäure* (*o*-Anisylzimtsäure) (B.) vom F. 153° (vgl. STOERMER u. FRIDERICI, l. c.) wird in Äthyl- oder Methylalkohol bei 8—10-tägiger Uviolbelichtung zu 35—40% in die Allosäure vom F. 118° umgelagert. Der F. des Piperidinsalzes der stabilen S. liegt bei 145° (früher war irrthümlich 54—55° angegeben). Die Ag-Salze beider SS. sind in Bzl. l., das der Allosäure leichter als das der stabilen. Bei der Einw. von PCl<sub>5</sub> auf die trockenen SS. in äth. Lsg. + konz. NH<sub>3</sub> entsteht das stabile α-Amid, bezw. das labile β-Amid. Das α-Amid der *Anisylzimtsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, schm. bei 137°; l. in Bzl. zu 0,8%, das β-Amid schm. bei 115—116°, l. in Bzl. zu 1,7%. In CS<sub>2</sub> geht das β-Amid durch wenig Br rasch in das α-Amid

über; ultraviolettes Licht allein bewirkt die Umlagerung zu ca. 70%, und umgekehrt geht das hochschm. Amid, 8 Tage in Methylalkohol belichtet, zu ca. 30% in niedrigschm. Amid über; die Trennung beider gelingt durch Bzl. —  $\alpha$ -Methylamid der *o*-Anisylzimtsäure (B.),  $C_{17}H_{17}O_2N$  (I.); Blättchen, aus Toluol + PAe. oder



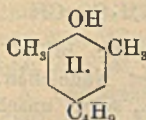
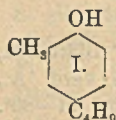
$CS_2$  + Gasolin, F. 121°. Das labile  $\beta$ -Methylamid (II.) bildet auch Blättchen, F. 104–105°. Das  $\alpha$ -Äthylamid,  $C_{18}H_{19}O_2N$ , bildet Nadelchen, aus verd. A., F. 101°; das labile  $\beta$ -Äthylamid kristallisiert aus PAe., schm. unscharf bei 74–80°. Die Löslichkeit der alkylierten Amide in Bzl. ist bedeutend größer als die der nichtalkylierten. Bei der Belichtung an der Uviolampe in Bzl. erhält man an dem labilen Methylamid ca. 36%, an dem entsprechenden Äthylamid ca. 40%. Durch Einführung von Alkylen in die Aminogruppe steigt mit dem Mol.-Gew. also die Umlagerungsfähigkeit. Auch die Rückumlagerung in die hochschm. Formen gelingt ohne Schwierigkeit. Das Benzylamid der stabilen Säure schm., aus A., bei 144–145°, das Amylamid, aus Bzl. + PAe. oder A. (Nadelchen), bei 102–103°, das Anilid, Nadeln, aus A., bei 138°.

$\beta$ , $\beta$ -Anisylphenyl- $\alpha$ -methylhydracrylsäuremethylester,  $C_{18}H_{20}O_4$  (vgl. l. c.), B. aus *o*-Methoxybenzophenon +  $\alpha$ -Brompropionsäuremethylester; rhombische Krystalle, aus A., F. 82–83°. Der Oxyester wird am besten mit trockenem HCl-Gas in Methylalkohol unter Eiskühlung in das Gemisch der ungesättigten Ester übergeführt. Der stabile  $\beta$ , $\beta$ -Anisylphenylmethacrylsäuremethylester bildet Krystalle, aus A., F. 60–61°. Das Gemisch der stereoisomeren Ester wird mit k., 12–15%<sub>ig</sub>. alkoh. KOH verseift. Das Säuregemenge läßt sich durch k. Bzl. trennen. Die stabile  $\beta$ , $\beta$ -Anisylphenylmethacrylsäure bildet Krystallbenzol enthaltende Krystalle, aus Bzl., F. 129°; verwirrt bald an der Luft und schm. dann bei 139°; l. in Bzl. 11,6%; die labile Form schm. bei 110°; l. in Bzl. 20,2%. Die Löslichkeit der nicht  $\alpha$ -methylierten SS. in Bzl. beträgt für die  $\alpha$ -Form 0,66%, für die  $\beta$ -Form 3,3%. Die stabile Form geht bei der Belichtung an der Uviolampe nur zu ca. 5% in das labile Isomere über, während dieses durch Br im Sonnenlicht gar nicht in das hochschm. Derivat umgelagert werden konnte. — Die Amide der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -*o*-anisylzimtsäuren schmelzen bei 115–118°, bezw. 137–138°. Das stabile Amid wurde bei 8-tägiger Belichtung in absol. A. zu ca. 5% in das labile, niedrigschm. umgelagert; dieses konnte in das stabile, durch 5-tägiges Belichten nicht verwandelt werden.

Bei der Wiederholung früherer Verss. (vgl. l. c.) hat Vf. bei der Belichtung von Zimtsäure in Bzl.-Lsg. an der Uviolampe das Umlagerungsprod. direkt ohne Vermittlung der Anilinsalze isoliert und dabei die niedrigschm. S., die Isozimtsäure vom F. 42°, in 30–40%<sub>ig</sub>. Ausbeute erhalten. — Es hat somit den Anschein, als ob die stabilen SS. durch Bestrahlung mit Uviollicht in die labilsten und wohl auch energiereichsten Formen übergangen. — Die Umlagerung hochschmelzender, stereoisomerer Ketoxime in die niedrigschmelzenden Formen durch Uviollicht wurde mit dem  $\alpha$ -Tolylphenylketoxim vom F. 155–156° u. dem  $\alpha$ -Anisylphenylketoxim vom F. 146–147° ausgeführt. Das besonders labile  $\beta$ -Tolylphenylketoxim vom F. 115–116° entsteht dabei zu etwa 40%, die Menge des  $\beta$ -Anisylphenylketoxims vom F. 116–117° ist erheblich geringer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 637–68. 11/3. [14/2.] Rostock. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

G. Darzens und H. Rost, *Über einige Derivate des Butylcyclohexans*. Vf. haben 3 tertiäre Butylphenole, nämlich das *p*-Butylphenol, das Methylbutylphenol (I.) und das Butylxylenol (II.), durch Reduktion in Ggw. von Ni unterworfen u. die ent-

stehenden Hexahydrophenole zu den korrespondierenden Ketonen oxydiert. Die Hydrierung muß unterhalb 160° durchgeführt, das dazu benutzte Ni unterhalb 260° dargestellt werden. — *p*-Butylhexahydrophenol, nach Cederncampher riechender, weißer Körper, F. 83°, Kp.<sub>15</sub> 110—115°. *p*-Butylcyclohexanon, farblose, angenehm campherartig riechende Fl., Kp.<sub>18</sub> 108—109°, Kp.<sub>3</sub> 65—67°, verbindet sich mit Na-Disulfit; Semicarbazon, F. 215—216°. — *Methylbutylhexahydrophenol*, dickliche, nach Minzen riechende Fl., Kp.<sub>4</sub> 101—103°. *Methylbutylcyclohexanon*, bewegliche, nach Cedern riechende Fl., Kp.<sub>31</sub> 118—122°, verbindet sich mit Na-Disulfit, bildet aber kein Semicarbazon. — *Dimethylbutylcyclohexanol*, farblose, dickliche Fl., Kp.<sub>22</sub> 123—124°. *Dimethylbutylcyclohexanon*, bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp.<sub>31</sub> 120—121°, verbindet sich mit Na-Disulfit, bildet aber kein Semicarbazon. — Zur Darst. des *Butylcyclohexanols* trägt man 162 g Butylxylole langsam in ein Gemisch von 160 g gewöhnlicher H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 160 g 50%ig. Oleum unter Köhlen mit W. ein, läßt 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen, gießt auf Eis, neutralisiert mit KOH u. verschmilzt das auskristallisierende, swl. K-Salz mit KOH bei 300°. Weißer, mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper, F. 75°, Kp.<sub>6</sub> 107°. Ausbeute 50%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 607 bis 609. [6/3.\*].)



DÜSTERBEHN.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Dehydratation cyclischer Alkohole.* XXVI. Mitteilung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1552—57. — C. 1911. I. 220.) FRÖHLICH.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Einfluß fremder Stoffe auf die Aktivität des Katalysators.* XXVII. Mitteilung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1557—63. — C. 1911. I. 220.) FRÖHLICH.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Hydrogenisation der Terpene.* XXVIII. Mitteilung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1563—76. — C. 1911. I. 312.) FRÖHLICH.

L. Mascarelli und P. Malaguti, *Über die Eigenschaften des Diphenyljodoniumhydrats und einige seiner Derivate.* II. Mitteilung. Über diese Arbeit ist bereits nach MASCARELLI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 580; C. 1909. I. 374) referiert worden. (Gazz. chim. ital. 41. I. 63—67. 6/2. 1911. [1909.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

L. Mascarelli und F. Pirani, *Über ein Homologes des Diphenyljodoniumhydrats (Ditolyljodoniumhydrat).* III. Mitteilung. Der Inhalt dieser Abhandlung ist bereits nach MASCARELLI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 190; C. 1909. II. 2005) referiert worden. (Gazz. chim. ital. 41. I. 68—72. 6/2. 1911. [September 1909.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

L. Mascarelli und I. Musatty, *Cyclohexan als kryoskopisches Lösungsmittel. (Über das kryoskopische und ebullioskopische Verhalten von in Cyclohexan gelösten Ketonen.)* IV. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 41. I. 73—82. — C. 1909. II. 2147.) ROTH-Cöthen.

L. Mascarelli und I. Musatty, *Das Cyclohexan als kryoskopisches Lösungsmittel. (Verhalten des in Cyclohexan gelösten Cyclohexanons.)* V. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 41. I. 82—89. — C. 1909. II. 2148.) ROTH-Cöthen.

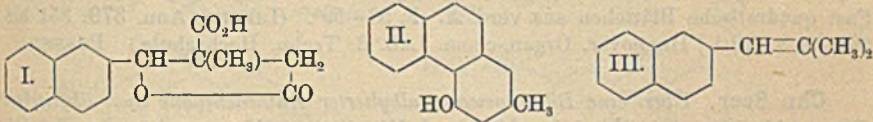


L. Mascarelli und V. Babini, *Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromatischen Verbindungen und den entsprechenden Hexahydroverbindungen*. III. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 41. I. 89—103. — C. 1909. II. 2143.) ROTH-Cöthen.

L. Mascarelli und I. Musatty, *Über das gegenseitige kryoskopische Verhalten von Verbindungen, die sich untereinander durch die Gruppen —CO— und —CH<sub>2</sub>— unterscheiden*. (Gazz. chim. ital. 41. I. 103—10. — C. 1910. I. 1786.) ROTH-Cöthen.

Robert Behrend und Theodor Klinckhard, *Über die Kondensation von  $\beta$ -Naphthaldehyd mit Brenzweinsäure*. Während bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Brenzweinsäure zwei strukturisomere Methylphenylparaconsäuren entstehen, indem zum Teil die Methyl-, zum Teil die Methingruppe der Brenzweinsäure in Rk. tritt, erhielten die Vff. bei der Kondensation von  $\beta$ -Naphthaldehyd mit Brenzweinsäure zwar auch zwei verschiedene Paraconsäuren; dieselben waren jedoch nicht struktur-, sondern stereoisomer, denn sie lieferten bei der Dest. die gleichen Umwandlungsprodd. Nach ihren Umwandlungsprodd. müssen die genannten Paraconsäuren  $\beta$ -Methylparaconsäuren sein, d. h. der  $\beta$ -Naphthaldehyd tritt nur mit der Methingruppe der Brenzweinsäure, HOOC·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·COOH, in Rk.

Zwei stereoisomere  $\beta$ -Methyl-( $\beta$ -naphthyl)-paraconsäuren (I). Aus  $\beta$ -Naphthaldehyd, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid bei 108—111°. Die Trennung der stereoisomeren SS. geschieht durch fraktioniertes Krystallisieren aus 60%ig. A. Hochschm.  $\beta$ -Methyl-( $\beta$ -naphthyl)-paraconsäure, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Große, an-

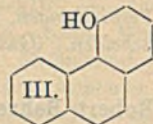
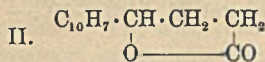
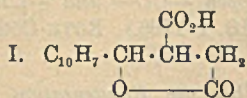


scheinend monokline Krystalle mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O aus verd. A. Sintert bei 198—199°. F. 199—200° unter Zers. F. wasserfrei 205—207°; wl. in h., swl. in k. W., ll. in A. u. Ä. — *Iso- $\beta$ -methyl-( $\beta$ -naphthyl)-paraconsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Kreideartige Warzen (unscharfe Blättchen). F. 174—175°. In allen Lösungsmitteln etwas leichter l. als die isomere S. Beide SS. geben bei der Dest. (am besten im Vakuum) folgende Prodd.:  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -( $\beta$ -naphthyl)-isocrotonsäure, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·CH=C(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Rechteckige Blättchen aus CS<sub>2</sub>. F. 137—138°. Nicht mit Wasserdampf flüchtig; ll. in A. und Ä., wl. in PAe. — *2-Methyl-4-phenanthrol*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O (II.). Unregelmäßige Blättchen aus verd. A. F. 120,5—121,5°. Sehr lichtempfindlich. FeCl<sub>3</sub> gibt orangefarbene, Chlorkalk citronengelbe Fällung. —  $\beta$ -Naphthylisobutylen, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub> (III.). Farbloses Öl von fenchelartigem Geruch. Kp. 287—288°. — *Acetylverb. des 2-Methyl-4-phenanthrols*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O·CO·CH<sub>3</sub>. Nadeln oder Blättchen aus verd. A. F. 110,5—111,5°. — *2-Methylphenanthren*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>. Aus 2-Methyl-4-phenanthrol durch Dest. mit Zinkstaub. Farblose Blättchen aus verd. A. F. 52—53°. Die alkoh. Lsg. fluoresziert stark blau.

Behrend weist in einem *Nachtrag zu der Abhandlung: „Über die Sulfonierung des Benzols“* (s. S. 809) darauf hin, daß der wechselseitige Übergang von Benzol-*m. u. -p-disulfosäure* ineinander schon von HOLLEMAN u. POLAK (s. S. 479) untersucht worden ist. In einem *Nachtrag zu der Abhandlung von Behrend und Struve: „Über die Oxydation des Methyluracils“* (s. S. 387), berichtigt er, daß die *Uracilcarbonsäure* schon von WHEELER (Amer. Chem. Journ. 38. 358; C. 1907. I. 1632) dargestellt worden ist. (LIEBIGS Ann. 379. 362—77. 14/3. [28/1.] Hannover. Organchem. Lab. der Techn. Hochschule.)

POSNER.

Robert Behrend und W. Ludewig, *Synthese des 4-Oxyphenanthrens*. Der als Ausgangsmaterial dienende  $\beta$ -Naphthaldehyd wurde durch Dest. von  $\beta$ -naphthoesaurem Calcium mit Calciumformiat in einem im Original abgebildeten App. gewonnen, F. 60°. —  $\beta$ -Naphthylparaconsäure,  $C_{10}H_7O_4$  (I.). Aus  $\beta$ -Naphthaldehyd u. bernsteinsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid bei 108—114°. Krystallfitter

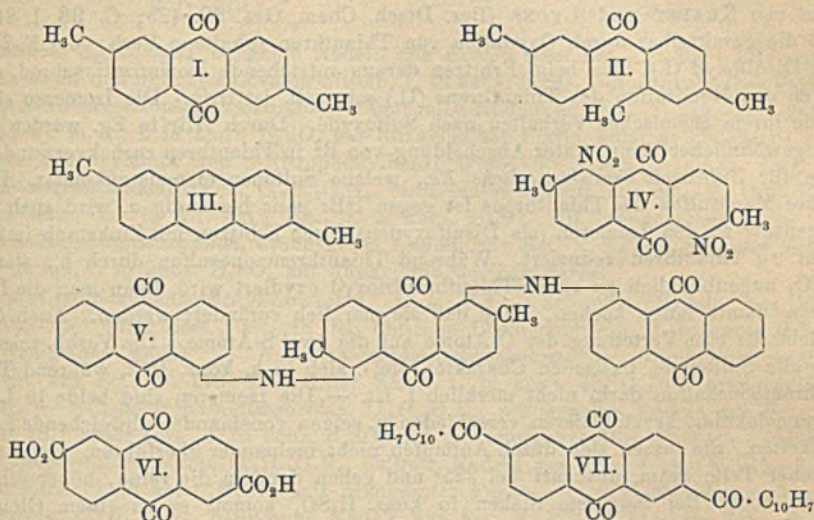


aus W. F. 169—170° unter Zers. bei schnellem Erhitzen; swl. in k. W., ll. in A., Ä., Chlf. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. —  $\beta$ -Naphthylitamsäure,  $C_{16}H_{14}O_6 + 2H_2O = C_{10}H_7 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aus vorstehender S. durch Lösen in Kalilauge u. Ansäuern unter starker Kühlung. Krystallmasse aus Ä. F. 124 bis 125° unter B. von  $\beta$ -Naphthylparaconsäure. —  $\beta$ -Naphthylisocrotonsäure,  $C_{14}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aus  $\beta$ -Naphthylparaconsäure beim Erhitzen auf 200 bis 275° oder durch Dest. Stäbchen aus  $\text{CS}_2$ . Blättchen aus Toluol. F. 163—164°; wl. in h. W., ll. in A. u. Ä. Wird aus alkal. Lsg. durch  $\text{CO}_2$  gefällt. Als Nebenprod. beim Erhitzen der  $\beta$ -Naphthylparaconsäure entsteht  $\beta$ -Naphthylbutyrolacton (II.). Farblose Blättchen aus h. W. F. 120—121°. Bei 115—116° Sinterung; wl. in k. W., ll. in A. und Ä. — 4-Oxyphenanthren (III.). Aus  $\beta$ -Naphthylisocrotonsäure beim Erhitzen u. als Nebenprod. beim Erhitzen der  $\beta$ -Naphthylparaconsäure. Krystalle aus PAe. Sintert gegen 102°. F. 106—109°. — *Acetylverb.*,  $C_{16}H_{12}O_2$ . Fast quadratische Blättchen aus verd. A. F. 58—59°. (LIEBIGS Ann. 379. 351 bis 362. 14/3. [28/1.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Chr. Seer, *Über eine Bildungsweise alkylierter Anthrachinone aus alkylierten Benzoylchloriden und Aluminiumchlorid*. I. Mitteilung. Vf. versuchte, das 2,6-Dimethylantrachinon über die entsprechende Phthaloylsäure durch Einw. von m-Toluychlorid u.  $\text{AlCl}_3$  auf m-Toluylsäureester zu synthetisieren. Dieser Weg scheiterte an dem Versagen der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk.; auch ein Vers., m-Tolunitril mit m-Toluylsäurechlorid in Rk. zu bringen, führte zu keinem besseren Resultat. Hieraus folgt zugleich, daß m-Toluylsäurechlorid unter den üblichen Bedingungen der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. — in tiefsd. Lösungsmitteln — mit sich selbst nicht reagiert. Dagegen liefert ein Gemisch von m-Toluylsäurechlorid und  $\text{AlCl}_3$  bei trockenem Erhitzen bis 140° in bis zu 46% Ausbeute ein Gemisch von — vermutlich 3 — isomeren Dimethylantrachinonen, aus dem sich 2,6-Dimethylantrachinon = I. in einer Ausbeute von 19% der Theorie gewinnen läßt. — Der Konstitutionsbeweis für I. sollte durch Überführung in 2,6-Dioxyanthrachinon über Dicarbonsäure, Säurechlorid u. Säureamid geführt werden, doch ließ sich das letztere nicht nach HOFMANN zum entsprechenden Diaminoanthrachinon abbauen. Die Struktur von I. folgt jedoch aus folgender Synthese (nach ELBS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 33. 185): m-Toluylsäurechlorid + m-Xylo +  $\text{AlCl}_3 \rightarrow$  m-Xylyltolylketon (II.); daraus durch Abspaltung von W. 2,6-Dimethylantrachen (III.), das sich zum 2,6-Dimethylantrachinon oxydieren läßt. Mit dem 2,6-Dimethylantrachen = III. ist die von LAVAUX (Ann. Chim. et Phys. [8] 21. 131; C. 1910. II. 1386) als 2,7-Dimethylantrachen beschriebene Verb. identisch; dagegen hat das von DEWAR und JONES (Journ. Chem. Soc. London 85. 212; C. 1904. I. 656) aus Toluol u. Nickelcarbonyl mit  $\text{AlCl}_3$  erhaltene Dimethylantrachen nicht die ihm zugeschriebene 2,6-Struktur, sondern ist vermutlich 2,7-Verb.

Zur Darst. von 2,6-Dimethylantrachinon,  $C_{16}H_{12}O_2 = \text{I.}$ , erhitzt man m-Toluyl-

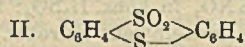
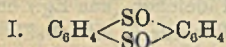
säurechlorid mit dem 4-fachen Gewicht  $\text{AlCl}_3$ , 16 Stdn. auf  $130-140^\circ$ . Gelbe Nadeln (durch Vakuumsublimation) oder Krystalle (aus sd. Eg. oder Nitroblz.), F.  $235-236^\circ$ ; wl. in Eg. u. A., zll. in Nitroblz., hellrot l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mit alkal. Hydrosulfit entsteht eine durchsichtige, rote Lsg. — Synthese von 2,6-Dimethylantrachinon aus m-Xylyltolylketon (mit A. Stanka): m-Xylyltolylketon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O} = \text{II}$ , aus m-Toluylsäurechlorid u. m-Xylol in sd.  $\text{CS}_2$  (7 Stdn.); dickflüssige, dunkelrotbraune M. — Durch ca. 5-tägiges Erhitzen zum gelinden Sd. geht es über in 2,6-Dimethylantrachen,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14} = \text{III}$ , silberglänzende Blättchen (aus A.), F.  $243^\circ$ ; die Lsg. zeigt stark bläuliche Fluorescenz. — Mit  $\text{CrO}_3$  in Eg. auf dem Wasserbad entsteht 2,6-Dimethylantrachinon.



1,5-Dinitro-2,6-dimethylantrachinon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{IV}$ ., aus 2,6-Dimethylantrachinon mit  $\text{KNO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; farblose, mkr. Nadelchen (aus Eg.) oder schwach fleischfarbene Nadeln (aus Nitroblz.), swl. in Eg., leichter in Nitroblz.). Unl. in k., wl. in w., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe. Mit alkal. Hydrosulfit gibt es eine leuchtendrote Hydrochinonlsg. Beim trockenen Erhitzen auf  $350-400^\circ$  entsteht ein brauner Küpenfarbstoff, bei noch höherer Temp. erfolgt Verpuffung. Waschen des Nitrokörpers mit alkoh. KOH führt zu einem violetten Körper, der ungebeizte Baumwolle aus braunroter Küpe schwach violett anfärbt. — 1,5-Diamino-2,6-dimethylantrachinon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus dem rohen Dinitrodimeylantrachinon mit sd. Natriumsulfidlsg. (3 Stdn.); dunkelrote Nadeln (aus Eg.), F.  $255-256^\circ$ . — Zur Darst. von 1,5-Dijod-2,6-dimethylantrachinon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{J}_2$ , diazotiert man 1,5-Diamino-2,6-dimethylantrachinon in schwefelsaurer Lsg., versetzt mit KJ-Lsg., wobei das Diazoniumjodid in braunen Flocken ausfällt, u. kocht mit W. Orangegelbe Nadelchen (aus Eg.), F.  $273^\circ$ ; wl. in Eg. — 2,6-Dimethyl-1,5-dianthrachinonylaminoanthrachinon,  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{V}$ ., entsteht durch 16-stdg. Kochen von 1,5-Diamino-2,6-dimethylantrachinon mit 1-Jodanthrachinon, wasserfreiem Natriumacetat u. Kupferchlorür in Nitroblz.; leuchtend rote Nadelchen (aus Chinolin), swl. in Nitroblz., etwas leichter in Chinolin. Grün l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mit alkal. Hydrosulfit erhält man eine dunkelbraune Küpe, die ungebeizte Baumwolle schwarzbraun anfärbt; an der Luft wird die Färbung rostlich braun. — Anthrachinon-2,6-dicarbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6 = \text{VI}$ ., aus 2,6-Dimethylantrachinon mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,1) oder mit  $\text{CrO}_3$  in sd. Eg.; äußerst wl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, F. über  $400^\circ$ . Ca-

$C_{16}H_{16}O_6$ , Nadelchen (aus W.) — *Anthrachinon-2,6-dicarbonensäurechlorid*,  $C_{16}H_8O_4Cl_2$ , aus der S. mit  $PCl_5$  bei 100–110°; schwach gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 197–198°; gegen W. recht beständig. — *2,6-Di-[\alpha-naphthoyl]-anthrachinon*,  $C_{36}H_{20}O_4$  = VII., aus Anthrachinon-2,6-dicarbonensäurechlorid und Naphthalin mit  $AlCl_3$  in Nitrobrzl. bei 75–80° (20 Stdn.); dunkelbraune, mkr. Nadelchen (aus A.), F. 183–185°. — *Anthrachinon-2,6-dicarbonensäurediamid*,  $C_{16}H_{10}O_4N_2$ , aus dem Chlorid mit alkoh.  $NH_3$ ; mkr. Nadeln (aus Eg.), F. über 370°. (Monatshefte f. Chemie 32. 143–66. 16/3. [12/1.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)  
HÖRN.

K. Fries und W. Vogt, *Über isomere Disulfoxyde des Thianthrens*. Die Ansicht von KRAFFT und LYONS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 435; C. 96. I. 814), daß die unmittelbar durch Oxydation von Thianthren erhaltene Verb. vom F. 249° das Disulfoxyd (I.), das beim Erhitzen daraus entstehende Isomerisationsprod. dagegen das Monosulfon des Thianthrens (II.) sein soll, ist irrig. Die Isomeren sind beide ihrem chemischen Verhalten nach Sulfoxyde. Durch  $HBr$  in Eg. werden sie bei gewöhnlicher Temp. unter Abscheidung von  $Br$  in Thianthren zurückverwandelt, eine für *Sulfoxyde charakteristische Rk.*, welche Sulfonen niemals zukommt. Das wahre Monosulfon des Thianthrens ist gegen  $HBr$  ganz beständig u. wird auch im Gegensatz zu den Isomeren (als Disulfoxyden) durch Erhitzen mit Zinkstaub in Eg. nicht zu Thianthren reduziert. Während Thianthrenmonosulfon durch h., starke  $HNO_3$  augenblicklich zu einem Thianthrentrioxyd oxydiert wird, kann man die Isomeren damit lange kochen, ohne daß sie merklich verändert werden. Auch das spricht für eine Verteilung der O-Atome auf die zwei S-Atome. Die Verb. zeigen, wie alle Sulfoxyde, basischen Charakter, sie l. sich in k. konz.  $HCl$ , während Thianthrenmonosulfon darin nicht merklich l. ist. — Die Isomeren sind beide in Lsg. monomolekular, krystallisieren verschieden u. zeigen voneinander abweichende Löslichkeiten. Sie lassen sich durch Animpfen nicht ineinander überführen. Gemische gleicher Teile schm. unscharf bei 225° und gehen dann in die reine, höher schm. Verb. über. Bei längerem Stehen in konz.  $H_2SO_4$  kommt es zu einem Gleichgewichtszustand. — Es liegen in den Verb. also chemisch Isomere vor. Die Vff. bezeichnen das niedriger schm. Disulfoxyd vorläufig als *Isothianthrendisulfoxyd*.

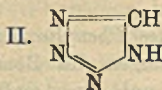
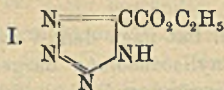


Experimentelles. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *Isothianthrendisulfoxyd*,  $C_{16}H_8O_2S_2$ ; feine, lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus Bzl.); prismatische Krystalle (aus Eg. oder W.); farblos l. in konz.  $HCl$  und starker  $HNO_3$ ; F. 249°; die Schmelze ist gelb; beim Erstarren verschwindet die Farbe wieder; farblos l. in konz.  $H_2SO_4$ ; geht mit Chromsäure in das Disulfon des Thianthrens über. — *Thianthrendisulfoxyd*; entsteht aus dem Isomeren bei längerem Erhitzen auf 250° oder rasch beim Erhitzen auf 280°; neben der Isoverb. in geringer Menge aus Thianthren u.  $HNO_3$ , fast ausschließlich bei der Oxydation in schwefelsaurer Lsg.; zur Darst. leitet man in die Lsg. von Thianthren in Bzl. unter Kühlung  $Cl$  ein u. setzt dann W. zu; nichtbüschelige Nadeln (aus Eg. u. Bzl.); F. 284°; der Schmelzfluß ist farblos; der F. des wieder erstarrten Prod. liegt stets etwa 7° unter dem unmittelbar beobachteten; schwerer l. in Eg., leichter l. in Bzl. als die Isoverb.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit rötlichvioletter Farbe; gibt mit Chromsäure in Eg. Thianthrendisulfon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 756–61. 25/3. [13/3.] Chem. Inst. Marburg.)  
BLOCH.

R. Pummerer, *Notiz zur Tautomeriefrage bei Amidinen*. Da MELDOLAS Resultate über isomere Amidine der Naphthalinreihe nach O. FISCHER, KLÖFFLER und RÖMER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 88; C. 1907. I. 1052) anders zu deuten sind,



das Tetrazol  $\text{CH}_2\text{N}_4$  (Formel II.), Krystalle (aus Aceton + Bzl.), F. 154°. — Bromtetrazol,  $\text{CHN}_4\text{Br}$  (Formel III.). B. Bei mehrtägigem Erhitzen gleich konz. äth.



Lsgg. von Bromcyan (5 g) und überschüssigem  $\text{N}_3\text{H}$  bei 50–60°. Die Ausbeute ist in diesem Falle wie in den vorhergehenden nur gering. Krystalle (aus Toluol), F. 147–148°, vorher erweichend, wl. in A. und Essigester, unl. in k. Bzl. und W., zeigt stark saure Rk. und wird an der Luft, namentlich im direkten Sonnenlicht, gelb. (Gazz. chim. ital. 41. I. 59–63. 6/2. Palermo. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

**A. Astruc und L. Courtin, Über das Chinin und Euchinin.** Euchinin gibt im Gegensatz zum Chinin die Herapathitreaktion nicht. Euchinin wird durch 1 Mol. (genau: 1,05 Mol.) HCl, Chinin durch 2 Mol. (genau: 1,97 Mol.) HCl in Ggw. von Helianthin neutralisiert. Während Chinin in Ggw. von Rosolsäure und Lackmus 0,99 Mol. HCl neutralisiert, ist Euchinin Lackmus gegenüber schwach alkal. Chinin gibt zwei Reihen von Salzen, Euchinin nur eine Reihe, und zwar neutrale von der Zus. Euchinin + RH. Wahrscheinlich ist der  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ -Rest des Chlorkohlensäureesters vom Piperidin-N des Chininmoleküls gebunden worden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 292–94. 16/3.)

DÜSTERBEHN.

**S. B. Schryver, Einige Untersuchungen über den Aggregationszustand der Materie. Über die Wirkung von Salzen in heterogenen Systemen und über die Natur der Globuline.** Das Studium von eigenartigen Löslichkeitsverhältnissen der Formaldehyd-derivate von WITTES Pepton in W.- und Salzlsgg. führte zu einer allgemeinen Betrachtung über die Löslichkeit in heterogenen Systemen. Die gewonnenen Anschauungen ließen sich nicht nur auf die Löslichkeitsverhältnisse dieser Formaldehyd-derivate, sondern auch auf die Löslichkeit von Globulinen, Phenol und gewissen kristallisierten Substanzen in Salzlsgg. anwenden. Vielleicht geben sie auch eine Erklärung für die Rk. zwischen Toxinen und Antitoxinen.

I. *Formaldehyd-derivate von Wittes Pepton-Methyleniminopepton.* Formaldehyd bildet mit wss. Peptonlsgg. Ndd. Nach Verss. an verschiedenen Peptonfraktionen, die durch Extraktion mit verd. A. erhalten waren, werden diese Ndd. vorzugsweise von den komplexeren Polypeptiden gebildet. Die B. der Ndd. wird verhindert durch geringe Mengen Alkali, durch die Na-Salze schwacher SS., sowie in verschiedenem Grad durch die Ggw. verschiedener Neutralsalze (NaCl, NaBr,  $\text{NaNO}_3$ , NaJ, NaCNS, Na-Formiat, -Lactat, -Acetat, -Mono-, -Di- u. -Trichloracetat, -Benzoat, -Salicylat, -Malonat, -Succinat, -Tartrat, -Citrat). Die hemmende Wrkg. der Salze wird durch eine Zusammenstellung erläutert, bzgl. deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß.

Ähnliche Hemmungswrkgg. der Neutralsalze hatte PAULI (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 233; C. 1905. I. 983) bei der B. von Zn-Proteinverbb. beobachtet. Ein deutlicher Parallelismus zeigt sich ferner in der Wrkg. von Neutralsalzen auf die Löslichkeit der Globuline. Die Bestst. wurden an Serunglobulin und Edestin ausgeführt. Ersteres ist in den Salzen mehrwertiger Metalle und mehrbasischer SS. löslicher als in denen einwertiger, beim Edestin tritt dieser Umstand weniger hervor. Zur Best. des Solubilisationsvermögens wurde die Menge der  $\frac{1}{10}$ -n. Salzlsg. bestimmt, die nötig war, um 10 cem einer Globulinsuspension auf denselben Aufhellungsgrad zu bringen.

Nach den aus vorstehenden Tatsachen hervorgehenden Anschauungen über

den *chemischen Charakter der Globuline und der Methyliminpeptone* sind diese Substanzen, infolge ihrer amphoteren Natur imstande, sich durch intramolekulare Salzbildung zu größeren, in W. unl. Komplexen zusammenzuschließen. Sind Neutralsalze zugegen, so werden diese von den Einzelmolekülen adsorbiert. Diese werden dadurch sterisch gehindert, sich zu den unl. Polymolekülen zusammenzuschließen. Für die Annahme, daß der Hemmungswrkg. für die Polymethyleniminpeptone, bezw. dem Solubilisationsvermögen für Globuline ein Adsorptionsprozeß zugrunde liegt, spricht der Umstand, daß diese Wrkgg. reziproke Funktionen der Oberflächenspannung sind, was bei der Annahme eines Adsorptionsprozesses gemäß der GIBBS'schen Formel für Oberflächenspannung postuliert werden muß. Die *Oberflächenspannungen der n. Salzlösungen* (vgl. Original) wurden mit einem modifizierten RÖNTGEN-SCHNEIDERSchen App. ausgeführt.

Eine einfache Abhängigkeit des Adsorptions-, bezw. Desaggregationsvermögens von der Oberflächenspannung besteht jedoch nur, wenn Salze derselben Gruppe miteinander verglichen werden. Die anorganischen Na-Salze z. B. haben in der Regel stärker desaggregierende Wrkgg. als organische Salze mit derselben Oberflächenspannung. Na-Salicylat hat ein weit größeres Adsorptionsvermögen als Na-Benzoeat; die Tensionen lassen ein umgekehrtes Verhältnis erwarten. Diese Abweichungen erklären sich durch die Viscositätsverhältnisse. Legt man nämlich den in Betracht kommenden Adsorptionsvorgängen die NERNST'sche Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit in einem heterogenen System zugrunde, so muß das Adsorptionsvermögen um so kleiner sein, je größer die Viscosität ist. Die *Bestst. der Viscosität* der betrachteten Salzlsgg. mit dem App. von SCARPA (Arch. di Fisiol. 2. 246) bestätigten diese Voraussetzung u. erklärten die oben erwähnten Differenzen. Die einbasischen organischen Salze besitzen im Vergleich zu den anorganischen Salzen hohe Viscositäten. Na-Formiat nimmt zwischen beiden eine mittlere Stellung ein. Bemerkenswert ist die hohe Viscosität des Benzoeats im Vergleich zu der des Salicylats.

Bei der Beeinflussung der *Löslichkeit von Phenol* durch  $\frac{1}{10}$ -n. Salzlsgg. gibt sich eine Desaggregation durch Erniedrigung der kritischen Lösungstemp. (Übergang des zweiphasischen in ein einphasisches System) zu erkennen. Nach der Hypothese müßte die kritische Lösungstemp. um so niedriger sein, je niedriger die Oberflächenspannung dieser Lsg. ist. Dies ist tatsächlich der Fall (vgl. Original).

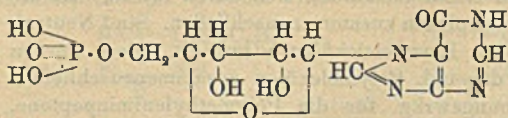
Bezüglich der *Löslichkeitsverhältnisse von Leucin, Phenylalanin, Kaffein, Benzamid und p-Toluidin in Salzlösungen bei 23°* muß auf die tabellarische Übersicht verwiesen werden.

Die zur Ermittlung des Hydratationsgrades u. einer eventuellen Abhängigkeit des Lösungsvermögens an verschiedenen Hydratationszuständen festgestellten *molekularen Gefrierpunktserniedrigungen der n. Salzlsgg.* erlauben keine Schlüsse auf einen direkten Einfluß des Hydratationsgrades auf das Desaggregationsvermögen, ein indirekter Einfluß wird jedoch für möglich erachtet. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 83. 96—123. 19/12. [12/8. 17/11.\*] 1910. Research Inst. of the CANCER Hosp.)

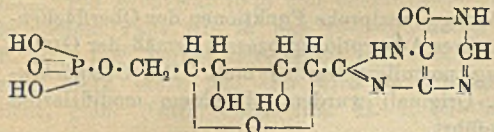
GUGGENHEIM.

P. A. Levene und W. A. Jacobs, *Über die Inosinsäure*. IV. Mitteilung. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1198; C. 1909. I. 1893.) Beim Aufbau der Inosinsäure als einer esterartigen Verb. von Phosphorsäure mit dem Hypoxanthinribosid (Inosin) kann die Bindung an Phosphorsäure durch die Hydroxylgruppen  $\alpha$ ,  $\beta$  u.  $\delta$  der Pentose zustande kommen. Durch die Unterss. der Vff. wurde die Ansicht von HAISER und WENZEL, daß der  $\alpha$ -Kohlenstoff die Bindungsstelle der Pentose mit der Phosphorsäure ist, widerlegt. Wäre die  $\delta$ -Hydroxylgruppe frei, so müßte bei der Oxydation eine Trioxylglutarphosphorsäure entstehen, während, wenn der  $\delta$ -Kohlenstoff die Bindung mit der Phosphorsäure vermittelt, eine gepaarte

$\delta$ -*d*-Ribosphosphorsäure als Oxydationsprod. zu erwarten ist. In der Tat erhält man unter den Bedingungen, welche



und



Konstitution nur noch, ob die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form des Pentosids vorliegt, und die Bindungsstelle der *d*-Ribose an Hypoxanthin. Es kommen die 2 nebenstehenden Formeln in Betracht.

Experimenteller Teil. Das Hypoxanthin läßt sich aus dem Molekül der Inosinsäure leicht durch kurzes Kochen mit verd. Mineralsäure abspalten. Zur Darst. von *d*-Ribosephosphorsäure kocht man inosinsaures Ba 1 Stde. mit 1%ig. HCl; Ba·C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>P + 5½ H<sub>2</sub>O, sechseckige Platten (aus W.), geht leicht in basisches Salz über. Durch 24-stdg. Stehen der aus dem Ba-Salz mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Sirup erhältlichen *d*-Ribosephosphorsäure mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,2) bei 40° erhält man *Phosphoribonsäure*. Ca-Salz der Phosphoribonsäure, Ca<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>9</sub>P)<sub>2</sub>, u. Mk. kugelige Aggregate, zll. in k., wl. in h. W.; zieht an der Luft CO<sub>2</sub> an. Beim Auflösen in Mineralsäuren wandelt sich die freie S. in das Lacton um. Das Salz stimmt in allen Eigenschaften mit dem aus *d*-Ribosephosphorsäure durch Oxydation mit Br erhaltenen überein. — Durch neutrale Hydrolyse der Phosphoribonsäure (in Ammoniumacetatlg., 3 Stdn. bei 130°) wird die Phosphorsäuregruppe abgespalten und *d*-Ribonsäure erhalten. Cd(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>, Krystalle (aus wenig W.). — Das Cd-Salz von *d*-Ribonsäure, die aus *d*-Ribose in W. mit Br erhalten wurde, krystallisierte nicht von selbst aus konz. Lsg. Es wurde deshalb *d*-Ribonsäure nach FISCHER und PILOTY aus der Arabonsäure durch Pyridinumlagerung dargestellt und in das Cd-Salz übergeführt, das nach mehreren Monaten krystallisierte und zum Impfen benutzt wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 746—53. 25/3. [7/2.] New-York. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.)

HÖHN.

## Physiologische Chemie.

M. Simon, *Über das Balanophorin. I. Mitteilung.* Balanophorin ist eine wachsartige Substanz, die sich in den auf Java häufig vorkommenden Balanophoren findet. Man extrahiert die getrockneten Knollen mit Ä. und reinigt die geschmolzene M. durch Filtration und öfteres Umkrystallisieren. Weiße, wachsähnliche M. oder Pulver (aus Aceton), u. Mk. Körner; Zus. C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O; F. 56—57° zu farbloser Fl., unl. in W., swl. in wss. A., l. in ca. 140 Tln. 95%ig. h. A. u. 50 Tln. h. Aceton, l. in PAe., Bzn., Lg. Chlf., CCl<sub>4</sub>, Bzl. Unl. in NH<sub>3</sub>, wird durch sd. konz. Alkalien nicht angegriffen; l. in w. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, durch W. wieder fällbar. Nicht mit Wasserdampf flüchtig. Riecht beim Verbrennen nach Acrolein, ohne Acrolein zu entwickeln. — Beim Destillieren des Balanophorins im Vakuum erhält man zwei Fraktionen vom Kp. 240—250°, bezw. ca. 350°. Die niedrigere sd. Fraktion erwies sich als *Palmitinsäure*. Der hochsd. Anteil, Kp. im Vakuum 350—370°, ist gelb, durchsichtig, spröde, ll. in Ä., Chloroform, Essigester, wl. in A., wird durch alkoh.



KOH nicht angegriffen. — Durch Schmelzen von Balanophorin mit KOH (210°) entsteht ebenfalls Palmitinsäure. — *Palmitinsäuremethylester*,  $C_{17}H_{34}O_2$ , F. 28°, K<sub>p</sub> 113 184°. — *Äthylester*,  $C_{18}H_{36}O_2$ , K<sub>p</sub> 10 191°, F. 25°. (Monatshefte f. Chemie 32. 89 bis 104. 16/3. 1911. [3/11. 1910.\*] Innsbruck. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Cl. Grimme, *Über Papilionaceenöle*. II. Mitteilung. (Vgl. S. 898.) 1. *Öl aus den Samen der blauen Lupine (Lupinus angustifolius L.)*. Durch Extraktion mit Ä. erhält man aus den Samen 5,56% eines braunen, bei Zimmertemp. stark ausscheidenden, geruchlosen, nicht trocknenden Öles. Die abgeschiedenen Fettsäuren sind fest und von hellbrauner Farbe. 2. *Öl aus den Samen der gelben Lupine (Lupinus luteus L.)*. Die Samen enthalten 5,41% eines dunkelbraunen, stark ausscheidenden, geruchslosen, nicht trocknenden Öles. Die Fettsäuren sind dunkelbraun und fest. 3. *Wundkleeöl*. Zu 10,38% in den Samen von Anthyllis Vulneraria L. Das Öl ist nicht trocknend, hat spez. Geruch und dunkelgrüne Farbe. Die abgeschiedenen Fettsäuren sind fest u. braun gefärbt. 4. *Öl aus den Samen des weißen Steinklees (Melilotus albus Desr.)*. Die Samen liefern durch Extraktion mit Ä. 6,63% dunkelbraunes, aromatisch riechendes, dickflüssiges,

Öl von	D.	E.	Brechungsindex	S.-Z.	berechnet auf freie Ölsäure %	V.-Z.	E.-Z.	Jodzahl (WIJS)	Fettsäuren %	Glycerin %	Unverseifbares %
1.	0,920 (20°)	—10°	1,4725 (20°)	21,6	11,13	186,2	164,6	83,2	94,4	8,97	1,12
2.	0,920 (20°)	— 5°	1,4776 (20°)	16,5	8,11	185,0	168,5	68,3	94,7	9,21	1,14
3.	0,916 (25°)	—18°	1,4756 (30°)	13,1	6,6	189,0	175,9	71,6	92,9	9,61	2,36
4.	0,931 (25°)	—10°	1,4862 (30°)	15,5	7,8	187,9	172,4	71,4	93,25	9,42	2,05
5.	0,928 (25°)	—10°	1,4760 (30°)	86,1	43,4	193,2	107,1	69,2	96,7	5,85	0,74
6.	0,922 (25°)	—12°	1,4766 (30°)	14,7	7,4	193,4	178,7	78,9	93,8	9,76	1,38
7.	0,910 (25°)	— 9°	1,4723 (30°)	21,4	10,8	181,3	159,9	61,6	94,1	8,73	1,57
8.	0,914 (25°)	—14°	1,4732 (30°)	8,3	4,2	191,8	183,5	64,1	93,1	10,02	1,93
9.	0,918 (25°)	—14°	1,4775 (30°)	13,4	6,8	187,2	173,8	65,9	94,3	9,49	1,03
10.	0,910 (25°)	—16°	1,4745 (30°)	10,5	5,3	189,4	178,9	68,5	93,3	9,77	1,77
11.	0,922 (25°)	—15°	1,4757 (30°)	9,5	4,8	188,4	178,9	75,9	93,9	9,77	1,14
12.	0,928 (25°)	—12°	1,4738 (30°)	20,6	10,14	183,4	162,8	81,9	94,7	9,21	2,64
13.	0,930 (25°)	—14°	1,4729 (30°)	12,0	6,1	190,7	178,7	70,0	93,2	9,76	1,87
14.	0,921 (25°)	— 9°	1,4728 (30°)	33,5	16,9	175,1	141,6	61,8	93,1	7,73	3,11

Fettsäuren	F.	E.	Brechungsindex	Neutralisationszahl	Jodzahl (WIJS)	Mittleres Mol.-Gew.
1.	24,5°	23°	1,4566 (50°)	187,2	67,6	300,2
2.	35,5°	32°	1,4600 (50°)	177,3	64,0	316,7
3.	25°	22,5°	1,4640 (50°)	179,9	79,7	312,2
4.	27°	23°	1,4812 (50°)	178,5	74,8	314,6
5.	38°	35°	1,4659 (50°)	169,3	64,7	331,9
6.	32°	30°	1,4659 (40°)	183,4	77,8	306,2
7.	30°	27,5°	1,4620 (40°)	189,0	66,1	297,1
8.	33°	29,5°	1,4626 (40°)	185,0	66,0	303,6
9.	28°	24°	1,4626 (40°)	189,0	69,5	297,1
10.	31°	28°	1,4624 (40°)	188,7	68,1	297,6
11.	32°	28°	1,4666 (40°)	185,3	78,3	303,2
12.	29°	25,5°	1,4626 (40°)	178,5	79,8	314,8
13.	30°	27,5°	1,4620 (45°)	171,6	73,4	327,4
14.	39°	36°	1,4672 (45°)	184,5	62,0	305,1

trocknendes Öl. Die Fettsäuren sind von dunkelbrauner Farbe und fest. 5. Öl aus den Samen des Feldsteinklees (*Melilotus officinalis* Desr.). Die Samen enthalten 7,83% rotbraunes, stark viscoses, trocknendes Öl, welches deutlichen Cumaringeruch zeigt. Die isolierten Fettsäuren sind dunkelbraun und von butterartiger Konsistenz. 6. Luzerneöl. Die Samen der Luzerne (*Medicago sativa* L.) enthalten 7,63% Öl. Es ist braun, bei Zimmertemp. gering ausscheidend, geruchlos und nicht trocknend. Die dunkelbraunen Fettsäuren haben butterartige Konsistenz. 7. Inkarnatkleöl. Zu 6,18% in den Samen von *Trifolium incarnatum* L. Das Öl ist braun gefärbt, scheidet bei Zimmertemp. gering aus, ist geruchlos u. schwach trocknend. Die daraus abgeschiedenen Fettsäuren sind dunkelbraun und fest. 8. Rotkleöl. Aus den Samen von *Trifolium pratense* L. erhält man durch Extraktion mit Ä. 14,78% eines grünbraunen, gering ausscheidenden, geruchlosen und schwach trocknenden Öles. Die dunkelbraunen Fettsäuren sind fest.

9. Alsikeöl. Die Samen von *Trifolium hybridum* L. enthalten 6,42% schwach trocknendes Öl von dunkelgrüner Farbe. Die abgeschiedenen Fettsäuren sind olivgrün gefärbt u. haben butterartige Konsistenz. 10. Weißkleöl. Aus den Samen von *Trifolium repens* L. Sie liefern durch Extraktion mit Ä. 6,81% Öl, welches dunkelbraun gefärbt, geruchlos und schwach trocknend ist und bei Zimmertemp. gering ausscheidet. Die festen Fettsäuren haben dunkelbraune Farbe.

11. Gelbkleeöl. Zu 6,58% in den Samen von *Trifolium agrarium* L. Das Öl ist dunkelbraun, ohne Geruch und nicht trocknend. Die Fettsäuren sind fest und dunkelbraun gefärbt. 12. Bockshornkleöl. Die Samen des Bockshornklees (*Trigonella Foenum graecum* L.) geben durch Extraktion mit Ä. 5,98% eines braunen, bei Zimmertemp. gering ausscheidenden, streng aromatisch riechenden, bitter schmeckenden, schwach trocknenden Öles. Die daraus abgeschiedenen Fettsäuren sind fest und von dunkelbrauner Farbe. 13. Hornkleöl. Zu 6,48% in den Samen des Hornklees (*Lotus corniculatus* L.). Das Öl ist rotbraun gefärbt u. schwach trocknend. Die festen Fettsäuren sind dunkelolivgrün gefärbt. 14. Geißkleeöl. Die Samen des Geißklees (*Galega officinalis* L.) enthalten 3,89% Öl, welches dunkelolivgrün gefärbt ist und schwach trocknende Eigenschaften zeigt. Die abgeschiedenen Fettsäuren sind fest u. schwarzbraun gefärbt (s. die Tabellen). (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 77—82. April. Hamburg. Botan. Staatsinstitute.)

GRIMME.

Édouard Heckel, *Über eine neue, Anisöl enthaltende Pflanze aus Madagaskar*. Es handelt sich höchst wahrscheinlich um *Pelea Madagascarica* Baillon. Die Pflanze führt in allen ihren Teilen äth. Öl, am meisten in der Frucht; Ausbeute 4—5%.  $D_{20}^{25}$  0,953,  $[\alpha]_D^{25} = +32^{\circ} 22'$ ,  $n_D^{20} = 1,51469$ , l. in 4 Vol. 80%ig. A., erstarrt bei  $-18^{\circ}$  noch nicht, enthält daher nicht viel Anethol, dagegen reichliche Mengen eines Aldehyds, vermutlich Anisaldehyd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 565—67. [6/3.\*].)

DÜSTERBEHN.

Hans Euler und Sixten Kullberg, *Über den Temperaturkoeffizienten der Zersetzung von Invertase* hatten EULER und AF UGGLAS (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 124; C. 1910. I. 1799) Verss. mit einem Trockenhefeextrakt angestellt. Da sich hier bei der Erhitzung neben der Invertase noch Eiweißkörper, Peptone, Kohlenhydrate und Salze in der Lsg. befanden, die die Hitzebeständigkeit der Invertase beeinflussen konnten, hielten es Vff. für angebracht, diese früheren Verss. mit einem reineren, aus Autolysesaft hergestellten Invertasepräparat zu wiederholen. Die gefundenen Werte stimmen mit den früheren gut überein. Die Temp., bei welcher halbstündiges Erhitzen die Hälfte der Invertase zerstört, liegt bei beiden Versuchsserien (H-Ionenkonzentration ca.  $2 \cdot 10^{-4}$  und früher ca.  $10^{-6}$ ) übereinstimmend bei  $63 \pm 0,2^{\circ}$ . Es zeigt sich also, daß die in wss. Extrakt der Trocken-

hefe anwesenden Eiweißstoffe und Kohlenhydrate auf die Hitzebeständigkeit der Invertase keinen oder nur einen sehr geringen Einfluß ausüben, sofern man dafür sorgt, daß die Konzentration der H-Ionen die gleiche ist. Es können daher nicht allgemein *Eiweißstoffe als Schutzstoffe für Enzyme* betrachtet werden. — Im Gegensatz zur Fructose (vgl. HUDSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 985; C. 1910. II. 968) ist, wie Vf. fanden, die Schutzwirkung der Lactose auf Invertase nur gering. Phosphate zeigten gar keine Wrkg. auf die Wärmeempfindlichkeit der gereinigten Invertase.

Aus den Verss. geht also hervor, daß der Temperaturkoeffizient  $A$ , die Stabilitätskonstante  $k_z = \frac{1}{t} \ln \frac{k_0}{k_1}$  und speziell die Tötungstemperatur, bei welcher in 30 Minuten die Wirksamkeit des Enzyms um die Hälfte sinkt, bei gegebenen Konzentrationsgrenzen der H-Ionen ( $10^{-6}$  bis  $10^{-4}$ ) genau bestimmbare Größen sind, sehr wenig abhängig von der Anwesenheit derjenigen Stoffe, welche mit der Invertase aus der Hefe extrahiert werden. — Nach den Literaturangaben liegt die Optimaltemperatur für die Invertase der Oberhefe um  $25^\circ$  höher als die entsprechende Temp. der Unterhefe. Es war also für die Oberhefe auch eine größere Stabilität anzunehmen. Vf. fanden aber für Ober- und Unterhefe innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmende Werte der Stabilitätskonstanten. Es scheint also in den verschiedenen Heferassen dieselbe Invertase vorhanden zu sein, u. Anhaltspunkte für eine chemische Veränderung der Invertase durch Anpassung an das Lösungsmittel liegen nicht vor. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 134—42. 18./3. [29./1.])

KEMPE.

Julius Zellner, *Zur Chemie des Fliegenpilzes (Amanita muscaria L.) IV. Mitteilung.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 26. 738; C. 1905. II. 409.) Der vom Vf. aus dem Fliegenpilz isolierte, dem *Ergosterin* ähnliche Körper hat sich als ein Gemisch zweier sehr ähnlicher Substanzen erwiesen. Zur Fraktionierung löst man das zur Beseitigung verseifbarer Stoffe 2-mal aus alkalihaltigem A. umkristallisierte Rohprod. in sd. 90%ig. A. u. läßt bei  $50-55^\circ$  kristallisieren. Der schwerer l. Anteil, dessen Identität mit dem TANRETSchen *Ergosterin* fraglich ist, hat die Zus.  $C_{30}H_{40}O$ ; Blättchen oder Nadeln mit  $1H_2O$  (aus A. oder wasserhaltigem Essigester), sintert bei  $154^\circ$ , F.  $159^\circ$ ; rein swl. in h. A., ll. in w. Bzl., Toluol, Essigester, Ä., Aceton, PAe. und k. Chlf.  $[\alpha] = -121,2^\circ$  (im Mittel). — Acetylverb.,  $C_{28}H_{42}O_2$ , Blättchen (aus A. + Bzl., Essigester oder Aceton);  $[\alpha] = -89,2^\circ$ . — Der in A. leichter l. Teil des Ergosterinrohprod. bildet Sphärokrystalle (aus sd. Essigester); sintert bei  $127^\circ$ , F.  $133^\circ$ , bräunt sich dann unter Entw. fettartig riechender Dämpfe. Aus anderen Lösungsmitteln als Essigester scheidet er sich meist als durchsichtige Gallerte aus, z. B. aus Bzl. oder PAe. Unl. in W., zll. in h., swl. in k. A., Ä., Bzl., Aceton,  $CH_3OH$ , Eg. etc. Beim Kochen mit 2%ig.  $H_2SO_4$  erfolgt zers. und schwache Quellung; nach dem Filtrieren reduziert die Fl. FEHLINGSche Lsg. Zus. ca. 65% C, 11,9% H, 2,3% N. Augenscheinlich gehört der Körper in die Gruppe der *Cerebrine (Cerebroside)* und dürfte neben dem im Fliegenpilz beim Altern oder Trocknen vor sich gehenden Prozeß der Fettspaltung aus dem Protagon gebildet werden. Er findet sich in der Fällung, welche man aus dem Rohfett mit h. PAe. erhält.

Die Angabe SCHOLLS (Monatshefte f. Chemie 29. 1023; C. 1908. II. 2016), daß man aus dem Steinpilz relativ einfach *Chitin* erhalten kann, hat Vf. am Fliegenpilz nachgeprüft. Getrocknete und feingeschnittene Fliegenpilze wurden einige Male 24 Stdn. mit k. W., dann mehrfach mit h. W. extrahiert und schließlich 5-mal abwechselnd mit 10%ig. Lauge und W. ausgekocht. Schließlich hinterbleibt eine gelbliche, voluminöse, beim Trocknen gelbgraue, harte Krümel bildende, chitinreiche M. (Ausbeute ca. 4% des lufttrockenen Ausgangsprod.), die beim Er-

wärmen mit konz. HCl Glucosamin lieferte. Die SCHOLLSche Methode zur Darst. von reinem Chitin ist bei fleischigen Pilzen anwendbar, nicht aber bei holz- und lederartigen, da diese ein dunkelbraun bis schwarz gefärbtes Prod. ergeben. — Das aus dem Fliegenpilz durch Laugenbehandlung gelöste läßt sich größtenteils durch Neutralisation mit Essigsäure und Zusatz von A. in graugelben Flocken ausfällen. Das Prod. ist ll. in h. Lauge, swl. in h. W., quillt damit auf. Die alkal. Lsg. gibt mit FEHLINGScher Lsg. fast keine Reduktion; wird die Substanz jedoch mit verd. HCl gekocht, so erhält man nach dem Neutralisieren mit FEHLINGScher Lsg. starke  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Ausscheidung. Es sind also jedenfalls kohlenhydratartige Stoffe vorhanden. Als einfache Verseifung esterartiger Verbb. von Chitin und Kohlenhydraten ist die Laugenbehandlung trotzdem nicht anzusehen. (Monatshefte f. Chemie 32. 133—42. 16/3. 1911. [15/12. 1910.\*]) HÖHN.

L. Kießling, *Untersuchungen über die Keimreife der Getreide*. Im Anschluß an frühere Unterss. (vgl. Landwirtsch. Ztg. 1908. 177) hat Vf. den Einfluß untersucht, den verschiedene Faktoren auf die *Keimreife* ausüben, die volle Keimkraftentw., welche die Gerste in den letzten Stadien ihrer Reifung, der sogen. Nachreife, erhält. — Von drei in der Vollreife geschnittenen, dann offen stehenden Gersten verschiedener Sorten hatte frühreife oberbayrische Gerste nach 3—4 Wochen, niederbayrische nach 6, Kneifelgerste nach 6—7 Wochen ihre volle Keimreife erlangt. Verss., bei denen die Gerste statt in Luft in verschiedenen Gasen ( $\text{O}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{CO}_2$ ) aufbewahrt wurde, ergaben keine Unterschiede in der Keimreife. — Verletzung der Körner erhöhte die Keimfähigkeit beträchtlich. Die Ursache hiervon ist nicht in besserer Wasseraufnahme zu suchen, denn die angeschnittenen Körner nahmen bei der Weiche nur etwa 2% mehr W. auf als die unverletzten. — Zweitägige Behandlung mit Ätherdampf wirkt verbessernd auf die Keimfähigkeit, fünftägige teils verschlechternd, teils gänzlich zerstörend. Kurze Berührung mit fl. Ä. hatte erhebliche Erhöhung der Keimgeschwindigkeit zur Folge, die durch längere Einw. von Ätherdampf wieder aufgehoben wurde. Die Ätherisierung muß, um nicht zu schaden, um so schwächer sein, je keimreifer die Gerste ist; das Maximum der Wirksamkeit verlangt eine bestimmte, nach Sorte und Keimreifestadium variierende Dauer der Einw.

15 Min. dauerndes Vorweichen der Gerste in  $\frac{1}{4}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\frac{1}{4}$ -n. NaOH und 0,2%ig. Formaldehydlsg. wirkte im allgemeinen günstig, am besten wirkte  $\frac{1}{2}$ -stünd. Behandlung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; zu lange Behandlung schadet. Sauerstoff (in konz. Form) kann bei nicht lagerreichen Gersten die Keimkraft verbessern, schadet aber häufig besonders bei Einw. auf die keimenden Körner oder während der Weiche. — Verstärkte Lüftung der trockenen Körner, ferner Erwärmung wirken im allgemeinen als Reize, teils begünstigend, teils auch schädigend, die Ergebnisse der betr. Verss. schwanken stark. Das Gleiche gilt von den Verss. über Einfluß der Temp. des Weichwassers.

Die Ursachen der Samenruhe u. die Wrkkgg. äußerer Beeinflussungen werden eingehend besprochen. Die Anschauung, daß der höhere Wassergehalt der frisch geernteten Körner die Ursache der ungenügenden Keimkraft ist, hat sich nicht halten lassen: Trocknung allein kann meistens die Lagerreife nicht ersetzen. Auch die größere oder kleinere Möglichkeit des Gasaustausches mit der Luft kommt als Ursache der Unterschiede in der Keimfähigkeit nicht in Frage. Eben- sowenig konnte ein Parallelismus zwischen Gehalt an Diastase u. Keimfähigkeit festgestellt werden. Dagegen ergibt sich aus vielen Beobachtungen verschiedener Forscher als wahrscheinlichste Erklärung, daß im ruhenden Samen die oxydierenden Enzyme nicht genügend vorhanden sind, sondern erst allmählich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs oder durch intramolekulare Spaltungen entstehen.

Die Keimreifung ist als Fortsetzung der im ungeernteten Korn vor sich gehenden Prozesse anzusehen. Durch Reize, welche die Atmung der Pflanzen beeinflussen, kann auch das Verhalten unvollständig keimreifer Körner gegenüber den Keimungsbedingungen geändert werden. Der Ablauf der Keimreifung und das Verhalten gegenüber Keimungsreizen ist für jede Linie einer Population spezifisch und vererblich. (Landw. Jahrb. f. Bayern 1911. 449; Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 117 bis 120. 11/3. 129—32. 18/3. 142—47. 25/3. 152—58. 1/4.; Wchschr. f. Brauerei 28. 135—41. 25/3. 147—51. 1/4. Weihenstephan. Kgl. Bayr. Saatzuchtanstalt.) PINNER.

**Pierre Lesage**, *Über die Verwendung von Ätzkalilösungen zur Erkennung der Keimfähigkeit gewisser Samen*. Vf. beobachtete, daß nicht mehr keimfähige Samen von *Lepidium sativum* aus dem Jahre 1893 n. Kalilauge und auch verdünntere Lsgg. gelb färbten, während keimfähige Samen von 1909 die Laugen, wenigstens unterhalb einer gewissen Konzentration, nicht färbten. Es läßt sich in den Fällen, wo ein genügend großer Zeitunterschied zwischen der Färbung und dem Beginn des Keimens existiert, diese Methode zur Ermittlung der Keimfähigkeit benutzen. Das Verf. ist auch bei mehreren anderen Samen anwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 615—17. [6/3.\*].) DÜSTERBEHN.

**Marc Bridel**, *Veränderungen in der Zusammensetzung der Enzianwurzel im Laufe der Vegetation eines Jahres*. Die Zus. der Wurzel von *Gentiana lutea* L. erfährt während einer Jahresvegetation ziemlich beträchtliche Veränderungen, vor allem, wenn man die durch Invertin hydrolysierbaren Kohlenhydrate in Betracht zieht. Beim Gentiopikrin sind die Schwankungen bedeutend geringer, und man kann sagen, daß die Wurzel stets mindestens 2% dieses Glucosids enthält. Der Gehalt an durch Invertin spaltbaren Kohlenhydraten schwankt von 1,213% zu Beginn der Vegetation bis 7,826% am Ende derselben. Die Gentianose ist stets in einer Menge von 3—5% vorhanden, ausgenommen in den Monaten Mai und Juni, wo sie durch Gentiobiose ersetzt wird. Im August und September enthält die Wurzel am meisten Gentianose. Die Saccharose erleidet in der Wurzel die größten Schwankungen; dieser Zucker nimmt gegen das Ende der Vegetation stark zu und verschwindet, ebenso wie der größte Teil der Gentianose, zu Beginn des Frühlings, wenn die Vegetation von neuem einsetzt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 294—305. 16/3. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

**Ach. Grégoire**, *Die Einwirkung einiger hydrolysierbarer Salze und einiger Kolloide auf höhere Pflanzen*. In der vor kurzem (Bull. Soc. Chim. Belgique 24. 200; C. 1910. II. 97) beschriebenen Weise wurde die Einw. von Ca-Humat, Ca-Laurat, Ca-Palmitat, CaCO<sub>3</sub>, Na-Zeolith, Ca-Zeolith, Si(OH)<sub>4</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> und Strohgummi auf die Entw. der Gerstenpflanze und der Runkelrübe untersucht. Das Wachstum der Gerste wurde günstig beeinflußt durch Si(OH)<sub>4</sub>, die Zeolithe und vielleicht auch durch Al(OH)<sub>3</sub>, ungünstig durch CaCO<sub>3</sub>, Ca-Humat, Ca-Laurat, Ca-Palmitat, Strohgummi; das Wachstum der Runkelrübe wurde günstig beeinflußt durch Ca-Humat, Al(OH)<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, ungünstig durch Si(OH)<sub>4</sub>, die Zeolithe, Ca-Laurat, Ca-Palmitat, Strohgummi. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 85—103. Februar. Gembloux.) HENLE.

**Edmond Poppe**, *Wanderung der Bestandteile der Erbse in Wasser und in wässrigen Lösungen*. Je 100 g Erbsen wurden 1 Stde. lang bei 100° oder 2 Stdn. lang bei 50° oder 24 Stdn. lang bei 20° der Einw. von H<sub>2</sub>O, von gesättigter,  $\frac{1}{2}$ -gesättigter und  $\frac{1}{4}$ -gesättigter NaCl-Lsg. und von gesättigter,  $\frac{1}{2}$ -gesättigter und  $\frac{1}{4}$ -gesättigter Saccharoselsg. unterworfen; alsdann wurde filtriert und die Filtrate

auf ihren Gehalt an N, an Phosphaten, an Cl und an Kohlenhydraten untersucht. Die behandelten Erbsen wurden sowohl in feuchtem wie in trockenem Zustand gewogen und gleichfalls auf ihren Gehalt an Cl und an Kohlenhydraten untersucht. Bezüglich der in Tabellen zusammengestellten Resultate der Bestst. muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 136—45. März. Gent.)

HENLE.

**E. Frank und A. Bretschneider**, *Beiträge zur Physiologie des Blutzuckers*. III. Mitteilung. Zur Frage der „Restreduktion“ des Blutes nach der Vergärung. (II. Mitteilung vgl. S. 668.) In der Literatur finden sich widersprechende Angaben darüber, ob sich nach Vergärung des enteiweißten Blutes noch nennenswerte Mengen reduzierender Substanz nachweisen lassen. Diese Differenzen sind wahrscheinlich durch die Verschiedenheit der angewandten Methoden bedingt. Selbst die einzelnen Kupfermethoden sind in dieser Beziehung nicht als gleichartig zu betrachten. Nach der Methode von BANG z. B. ist eine recht erhebliche Restreduktion nach der Vergärung gefunden worden (vgl. B. ANDERSSON, Biochem. Ztschr. 12. 1; C. 1908. II. 954). Vff. untersuchten nun die Reduktionskraft des vergorenen Blutes nach der Methode BERTRANDS, die erheblich weniger reduzierende Substanz anzeigt als die Methode BANGS. Beim Menschen, Kaninchen und Hund konnten sie unter physiologischen Bedingungen weder im Serum, noch im Gesamtblut eine Restreduktion nachweisen. Dasselbe gilt für den Diabetes und die Aderlaßhyperglykämie. Bei der Adrenalinhyperglykämie des Hundes und Kaninchens dagegen ließen sich geringe Mengen (bis 0,03%) reduzierende Substanz nach der Vergärung feststellen, wobei sich aber kein Unterschied zwischen Serum und Gesamtblut ergab. Dieses Ergebnis steht also auch im Gegensatz zu den mit der BANGSchen Methode am Kaninchenblut erhaltenen Resultaten (vgl. LYTTKENS u. SANDGREN, Biochem. Ztschr. 26. 382; C. 1910. II. 669).

Die reduzierenden, nicht gärfähigen Stoffe, die bei der Methode von BANG eine erhebliche Restreduktion hervorrufen, werden also nach der BERTRANDSchen Methode gar nicht oder nur in höchst geringen Mengen mitbestimmt. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Intermediärprodd. zwischen Glykogen und Dextrose. Die mit der Methode von BERTRAND erhaltenen Reduktionswerte im Plasma und Gesamtblut sind, wie aus den Verss. der Vff. hervorgeht, quantitativ auf Traubenzucker zu beziehen, selbst wenn es sich um exzessive Grade von Hyperglykämie handelt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 157—67. 18/3. [7/2.] Wiesbaden. Innere Abteil. des städt. Krankenhauses.)

KEMPE.

**Emil Aberhalden und Ludwig Pincussohn**, *Serologische Studien mit Hilfe der optischen Methode*. XIII. Mitteilung. (XII. Mitteilung vgl. ABDERHALDEN, FREUND und PINCUSOHN, Prakt. Ergebnisse der Geburtshilfe u. Gynäkol. 2. 367; C. 1910. II. 1938) Im Anschluß an frühere Verss. (vgl. IV. Mitt., Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 100; C. 1910. I. 846) haben Vff. das Studium der *Anaphylaxie* mit Hilfe der früher beschriebenen optischen Methode in Angriff genommen. Sie konnten keine direkten Beziehungen zwischen der spaltenden Eigenschaft des Plasmas nach erfolgter parenteraler Zufuhr von Eiweiß und der Auslösung des anaphylaktischen Shocks nachweisen. — Auch für die Frage, ob das Plasma bzw. Serum von sensibilisierten Tieren und von solchen, bei denen der Shock ausgelöst ist, an u. für sich Veränderungen des Drehungsvermögens, d. h. auch ohne Zusatz von Eiweißstoffen oder Peptonen, zeigt, ließ sich kein Unterschied nach Auslösung des Shocks feststellen. — Für die Methodik der Unterss. mittels der optischen Methode weisen Vff. darauf hin, daß die Verss. nur mit einem sehr guten Polarisationsapp. und mit vollständig klaren Lsgg. auszuführen sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 110—19. 18/3. [17/1.] Berlin. Physiol. Inst. dertierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

J. Wolff und E. de Stoecklin, *Über ein neues Verfahren zur Darstellung der Blutkatalase und über ihre Eigenschaften.* Wenn man Blut völlig von Oxyhämoglobin befreit, bleibt eine Fl. zurück, die eine sehr aktive Katalase enthält. Man entfernt zuerst die Hauptmenge des Hämoglobins nach der üblichen Methode durch Zufügung von A. ( $\frac{1}{5}$  des Volumens) und starke Kühlung. Bei weiterer Zugabe von A. ( $\frac{1}{10}$  des Volumens) krystallisiert eine zweite Fraktion. Der Rest fällt nach einigen Tagen aus der mit Toluol versetzten Mutterlauge zusammen mit Eiweißsubstanzen in amorphem Zustand. Die so erhaltene Katalaselsg. ist sehr beständig. 0,3 ccm geben nach 6 Wochen mit 5 ccm 12 vol.-%ig.  $H_2O_2$  eine heftige O-Entw. und eine Erhöhung der Temp. von  $18^\circ$  in 3 Min. — Die Katalase schützt das Oxyhämoglobin vor der zersetzenden Wrkg. des  $H_2O_2$  und erleichtert die Regeneration des Oxyhämoglobins, indem sie durch Zers. des  $H_2O_2$  den nötigen molekularen O liefert.  $H_2O_2$  allein zerstört das Oxyhämoglobin sehr rasch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 729—31. [13/3.\*]) GUGGENHEIM.

Heinrich Citron, *Untersuchungen an den Se- und Exkreten des Verdauungstraktus mit Hilfe der biologischen Methode.* Für die Unters. des Magensaftes und Stuhles scheidet vorläufig die anaphylaktische Rk. aus; ihr Hauptnachteil ist der, daß die erhaltenen Resultate für die klinische Diagnose nicht zu verwerten sind. Die Komplementablenkungsmethode ist für den Stuhl klinisch nicht zu brauchen, da derselbe stark ablenkt. Dagegen ist die Präcipitinmethode zunächst durch eine relativ einfache Technik und schnelle Resultate ausgezeichnet. Sie erscheint beachtenswert für die Diagnose des blutenden Duodenalgeschwürs auf Grund der Stuhlunters. Für den Magensaft ist das Verf. bei Ggw. freier HCl ohne Wert, bei fehlender HCl liefert sie wertvolle Aufschlüsse über nervösen und organ. Säuremangel und über das Vorhandensein von Magencarcinom. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 36. 358—71. Februar.) PROSKAUER.

L. Popielski, *Bemerkungen über die Bedeutung der temporären Isolierungsmethode bei Untersuchungen über die Verdauungsprozesse.* Vf. kritisiert die Arbeiten LONDONS und dessen Mitarbeiter (vgl. Ztschr. f. physiol. 68. 346; C. 1910. II. 1623 etc.), deren Methodik er nicht für einwandfrei hält. Die dominierende Stellung, die LONDON der *Quadratwurzelregel bei den Verdauungsprozessen* gibt, hält Vf. nicht für gerechtfertigt. Bei exakterem Zahlenmaterial tritt das direkt oder umgekehrt proportionale Verhältnis deutlicher hervor. — Diese Bemerkungen werden von E. S. LONDON (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 270—71. 27/2.) kritisiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 186—91. 18/3. [31/1.] Lemberg. Inst. f. exp. Pharmakol. der Univ.) KEMPE.

Sigmund v. Somogyi, *Die Verteilung des Harnstickstoffes nach enteraler und parenteraler Eiweißzufuhr.* Um zu beurteilen, ob der Organismus das parenteral und per os gegebene Eiweiß in gleicher Weise ausnutzt, untersuchte Vf., wie der N des Harns sich bei verschiedener Zufuhrweise auf die einzelnen N-haltigen Stoffwechselendprodd. verteilt. Die Verss. des Vf. am Hunde mahnen zur Vorsicht, die beiden Arten der Zufuhr für gleichwertig zu halten. Auffallend war in der Periode mit parenteraler N-Zufuhr eine bedeutende Retention von N und zugeführter Fl. in den ersten Tagen des Vers. Die prozentuale Menge des Harnstoff-N zeigte bei beiden Arten der Zufuhr nur geringe Unterschiede. Der Ammoniak-N zeigte bei der parenteralen Zufuhr auffallend hohe Werte. Ebenso war hier auch die prozentuale Menge des Gesamtpurins und der Harnsäure erhöht. Kreatinin war in der Periode der parenteralen Zufuhr nur an zwei Tagen, und auch nur unsicher im Harn nachzuweisen. — Zur Ernährung des Hundes verwendete Vf. de-

fibriniertes Pferdeserum. — Zur Best. des Kreatinins im Harn nach FOLIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 223; C. 1904. I. 1109) verwendete Vf. das SCHMIDT-HÄNSCHsche Eintauchcolorimeter mit einem Gefäß von 8 mm Breite. — Die Best. des gesamten Purins im Harn geschah auf Grund der Methode KRÜGER-SCHMIDT in folgender Weise: 100 ccm Harn, 6 g Natriumacetat und 10 ccm Natriumbisulfitslg. (KAHLBAUM) wurden zum Sieden gebracht und 20 ccm  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. (10%ig.) hinzugefügt. In dem entstandenen Nd. wurde der N nach KJELDAHL bestimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 125—33. 18/3. [25/1.] Budapest. Physiol Inst. der Univ.)

KEMPE.

Doyon, A. Morel und A. Policard, *Extraktion des Leberantithrombins. Verhalten des bei der Peptonbehandlung refraktären Kaninchens.* Das aus der Hundeleber durch künstliche Transfusion extrahierte Nucleoprotein (S. 830) steht mit der antikoagulierenden Eigenschaft des Transfusats in innigem Zusammenhang. Dies beweist das Verhalten des Kaninchens, dessen Leber bei Peptonbehandlung (S. 246) kein Antithrombin bildet, und dessen Lebernucleoproteide in Übereinstimmung damit keine antikoagulierenden Eigenschaften besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 726—27. [13/3.\*])

GUGGENHEIM.

W. E. Dixon, *Die pharmakologische Wirkung von südafrikanischem Buchsbaumholz (Gonioma kamassi).* An Katzen, Hunden, Kaninchen u. Fröschen ausgeführte Verss. ergaben, daß das aus dem genannten Holz durch Extraktion mit verd. HCl zu gewinnende Alkaloid ähnliche Wrkkg. wie Curare ausübt. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 83. 287—300. 28/2. [19/1.\*] Cambridge. Pharmakol. Lab.)

HENLE.

Max Kauffmann, *Über das Verhalten des Indols im menschlichen Organismus* stellte Vf. Unterss. an 3 Personen an, die zur Gewinnung größerer Mengen von indoxylschwefelsaurem Kalium größere Mengen von Indol einnahmen. Es ergab sich folgendes: Größere per os eingenommene Indolmengen lassen sich als Indigo im Urin desselben Tages nur zum Teil wieder nachweisen. Die Ausscheidung als Indican ist verlangsamt; noch 2 Monate nach der Indoleingabe läßt sich eine Steigerung des Harnindicans qualitativ nachweisen. Die Vermehrung der Ester-schwefelsäure korrespondiert aus eben diesem Grunde nicht immer mit den eingeführten Mengen von Indol. — Die Best. der Gesamtschwefelsäure u. der Ester-schwefelsäure im Harn geschah nach FOLIN. Indessen wurde bei Best. der Ester-schwefelsäure vor dem Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  nicht mit HCl angesäuert, weil Indoxylschwefelsäure schon in der Kälte durch Mineralsäuren etwas zersetzt wird. — Zur Best. des Indigos wurde der Harn mit OBERMAYERSchem Reagens oxydiert, und das ausgeschiedene Indigo wiederholt mit Chlf. ausgeschüttelt, mit W. gewaschen und gewogen. Bei Anwesenheit von geringen Indigomengen wurde der Indican-gehalt meist nur nach dem Ausfall der OBERMAYERSchen Probe geschätzt. An einigen Tagen beobachtete Vf., daß trotz positiver OBERMAYERScher Indicanrk. NYLANDERSches Reagens nicht reduziert wurde. Es kann also Harnindican für sich eine Dunkelfärbung des NYLANDERSchen Reagens nicht bewirken. — Die Urine waren nach Eingabe von Indol braunrot gefärbt. Diese Rotfärbung beruht auf der Ausscheidung eines prächtig roten Farbstoffes. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 168—73. 18/3. [8/2.] Halle. Chem. Inst.)

KEMPE.

## Gärungsschemie und Bakteriologie.

Gilbert J. Fowler, Edward Arden und William T. Lockett, *Die bakterielle Reinigung von Ammoniakwasser.* Verss. betreffend die Einw. von Bakterien-



filtern auf Thiocyanate und auf Phenol haben ergeben, daß sowohl Thiocyanat- wie Phenollsgg. auf Bakterienfiltern sich oxydieren lassen; dabei werden ca. 50% des Thiocyanat-N in  $\text{NH}_3$  und Nitrat und ca. 70% des S in Sulfat umgewandelt. Thiocyanatlsgg. erwiesen sich bis zu einer Konzentration von 18,7 Tln. CNS auf 100000, Phenollsgg. bis zu einer Konzentration von 68 : 100000 als oxydierbar. Die Oxydationsprodd. des Phenols sind wahrscheinlich  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Oxydation des Phenols kann durch eine einzelne Organismenspezies (vgl. S. 674) bewirkt werden, wogegen die der Thiocyanate wahrscheinlich auf gemeinsamer Wrkg. mehrerer Organismen beruht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 174—79. 28/2. 1911. [9/12.\* 1910.])

HENLE.

G. S. Walpole, *Die Einwirkung von Bacillus lactis aerogenes auf Glucose und Mannit. Teil II. Die Untersuchung des dabei gebildeten 2,3-Butandiols und Acetylmethylcarbinols; der Einfluß der Gegenwart von freiem Sauerstoff auf ihre Erzeugung; die Einwirkung von Bacillus lactis aerogenes auf Fructose.* Die weitere Unters. des bei Einw. von Bacillus lactis aerogenes auf Glucose erhaltenen rohen Glykols (HARDEN u. WALPOLE, Proc. Royal Soc. London, Serie B. 77. 399; C. 1906. I. 1560) hat ergeben, daß das Prod. zu 90% aus *i*-2,3-Butandiol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ , besteht. In den restierenden 10% ließ sich noch ein zweites, gleichfalls inaktives, 2,3-Butandiol nachweisen, welches sich von dem ersten dadurch unterschied, daß sein Diphenylurethan,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CNO})_2$ , bei 157° statt bei 199,5° schm. Wahrscheinlich stellt eins der beiden Isomeren, die racemische oder *d*-l-Verb., und das andere die innerlich kompensierte Verb. dar. — Oxydation des rohen 2,3-Butandiols mit Bromwasser in Ggw. von Licht ergab Diacetyl; Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  ergab  $\text{CO}_2$ , Acetaldehyd, Acetylmethylcarbinol, Diacetyl, Essigsäure, *i*-Milchsäure.

Bei Einw. von Phenylisocyanat auf den rohen 2,3-Butylenglykol in äth. Lag. entstehen drei verschiedene Verb.: das schon früher beschriebene 2,3-Butylenglykoldiphenylurethan,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CNO})_2$ , farblose Nadeln aus A., F. 199,5°, wl. in k. A., Ä., Bzl.; das gleichfalls schon beschriebene 2,3-Butylenglykolmonophenylurethan,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , Krystalle aus A. vom F. 100°, u. ferner eine Doppelverb. von 2,3-Butylenglykoldiphenylurethan mit Diphenylharnstoff von der Zus.  $\text{C}_3\text{H}_3\text{ON}_2 + 2\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ , farblose Prismen aus h. A., F. 187,5°. Letztgenannte Verb. ist auch in der Weise zu gewinnen, daß man Diphenylharnstoff und 2,3-Butylenglykoldiphenylurethan in h. A. löst und auskrystallisieren läßt; beim Umkrystallisieren aus Bzl. zerfällt sie wieder in ihre Komponenten. — Ließ man den Bacillus lactis aerogenes in Ggw. von O auf Glucose einwirken, so entstand etwa sechsmal so viel Acetylmethylcarbinol wie bei anaerober Einw. des Bacillus auf Glucose. Auch aus 2,3-Butandiol wurden durch den Bacillus lactis aerogenes in Ggw. von O beträchtliche Mengen Acetylmethylcarbinol gebildet. — Auf Fructose wirkt der Bacillus lactis aerogenes ähnlich ein wie auf Glucose.

Zum Vergleich mit den vorstehend beschriebenen Substanzen wurden noch dargestellt: 1,3-Butandiol-diphenylurethan,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$  (durch Reduktion von Aldol und Behandlung des Prod. mit Phenylisocyanat), farblose Prismen aus A., F. 122—123°, und 1,2-Propandiol-diphenylurethan,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , farblose Nadeln aus h. A., F. 152,5 bis 153,5°, ll. in h. A. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 83. 272—86. 28/2. [19/1.\*] Melbourne. LISTER Institute.)

HENLE.

E. Hailer, *Versuche über die entwicklungshemmenden und keimtötenden Eigenschaften der freien schwefligen Säure, der schwefligsauren Salze und einiger komplexer Verbindungen der schwefligen Säure.* Die Prüfung wurde nach 2 Methoden vorgenommen: bei der einen standen die Keime im Nährmedium dauernd unter der Einw. des betreffenden Mittels (*statische Methode*), bei der anderen wurden die

Keime gemessene Zeiten der Einw. der Verbb. ausgesetzt und dann in ein passendes Nährmedium gebracht („*kinetische Methode*“). Für die statische Methode wurden Schimmelpilze, Hefen und Bakterien verwendet, deren Widerstandsfähigkeit gegenüber  $\text{SO}_2$  und ihren Verbb. sehr verschieden sich erwies und auch mit dem Nährmedium wechselte. Im allgemeinen vertragen Schimmelpilze die relativ höchsten Konzentrationen, die Hefen stehen ihnen nahe, und Bakterien sind viel empfindlicher. Die zur Abtötung von diesen 3 Arten Mikroben erforderlichen Konzentrationen verhalten sich etwa: Bakterien : Hefen : Schimmelpilzen = 1 : 4 : 5. Glucose dem Nährboden zugesetzt, vermindert die wachstumshemmende Kraft der  $\text{SO}_2$ . Die Wrkg. der letzteren ist bei  $37^\circ$  stärker als bei  $22^\circ$ ; Natriumsulfit hatte in den angewandten Konzentrationen keine entwicklungshemmende Kraft. Das Keimtötungsvermögen des Natriumdisulfits stand hinter dem einer Lsg. von  $\text{SO}_2$  von gleichem Sulfitgehalt zurück.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigte eine ungleich geringere Wrkg. als  $\text{SO}_2$ ; gegenüber Phenol waren Schimmelpilze, Hefen und Bakterien ziemlich gleich widerstandsfähig. Die zur Unterdrückung des Wachstums aller 3 Keimarten erforderliche Konzentration an Phenol entsprach durchschnittlich einer  $\frac{1}{55}$  molaren Lsg., während  $\text{SO}_2$  auf Schimmelpilze in  $\frac{1}{150}$ , auf Hefen in  $\frac{1}{180}$ , auf Bakterien in  $\frac{1}{520}$  molarer Lsg. vernichtend wirkt. Von Phenol ist demnach eine relativ viel höhere Konzentration zur Keimtötung nötig als von  $\text{SO}_2$ .

Von den komplexen Verbindungen erwiesen sich *formaldehyd-* und *acetaldehydschwefligsaures Natrium* gegenüber Schimmelpilzen selbst in hohen Konzentrationen unwirksam; stärkere Wrkg. erwiesen *aceton-* und *glucoseschwefligsaures Natrium*. Letzteres wirkt gegenüber Bakterien am stärksten, nächst dem aceton- und am schwächsten acetaldehydschwefligsaures Natrium. Dagegen stellt sich das formaldehydschwefligsaure Natrium außerhalb dieser Reihenfolge, indem es, obschon in geringerem Maße Komplexspaltung unterliegend als acetaldehydschwefligsaures Natrium, Bakterien gegenüber etwas stärker als dieses wirkt. Vermutlich ist dies auf die durch saure Rk. unterstützte Wrkg. eines zweiten Spaltungsprod., des Formaldehyds, zurückzuführen.

Die zur *Konservierung erforderliche Menge an  $\text{SO}_2$*  ist demnach in hohem Grade abhängig von der chemischen Natur des Mediums, in dem sie wirkt; sie wird schon durch kleine Schwankungen in dessen chemischer Zus. beeinflusst. Bei der Anwendung der kinetischen Methode wurden sowohl die zur Abtötung der Staphylokokken durch bestimmte Lsgg. der Sulfiten erforderlichen Zeiten festgestellt, als auch die innerhalb bestimmter Einwirkungszeiten noch keimfähig gebliebene Anzahl von Bakterien bestimmt (Verf. von KRONIG und PAUL, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 25. 1; C. 97. II. 369). Die Schwefelsäure erwies sich auch hier als schwächer wirksam als  $\text{SO}_2$ ;  $\text{NaHSO}_3$  hatte eine ungleich geringere baktericide Kraft als eine Lsg. von  $\text{SO}_2$  von gleichem Säuregehalt. Dem Natrium- und Kaliumsulfit kommt so gut wie keine desinfizierende Wrkg. zu. Die komplexen Verbb. stellten sich — vom formaldehydschwefligsauren Natrium abgesehen — auch hier bei beiden Prüfungsverff. in die oben angeführte Reihenfolge. Zusätze von Glucose zum glucoseschwefligsauren Natrium erniedrigen die Desinfektionswrkg. erheblich, Zusatz von NaCl im Verhältnis von 2 : 1 und 5 : 1 erhöht die keimtötende Kraft des Komplexes wesentlich, bei weiterer Steigerung des Zusatzes auf 10 Mol. NaCl zu 1 Mol. Sulfit ist die desinfizierende Wrkg. der Lsg. geringer als bei den niedrigeren Zusätzen.

Die *praktische Verwendbarkeit der  $\text{SO}_2$*  wird, von Nachteilen für die Gesundheit abgesehen, stark beeinträchtigt durch ihre Flüchtigkeit und ihre starke Reaktionsfähigkeit (Oxydation und chemische Anlagerung), so daß wie bei keinem anderen Konservierungsmittel mit der Abnahme der wirksamen Konzentration zu rechnen ist. Allgemeine Regeln über die zur Sterilisation und Konservierung erforderlichen

Konzentrationen lassen sich nicht aufstellen, der erforderliche Gehalt an  $\text{SO}_2$  muß von Fall zu Fall ermittelt werden.

Da  $\text{SO}_2$  vorwiegend bei der Bereitung von Dörrobst und Wein Anwendung findet, so wurden Verss. darüber angestellt, welche Konzentrationen an  $\text{SO}_2$  zur *Konservierung von Dörrobst* erforderlich sind. Bei regelrecht getrockneten, ungeschwefelten Aprikosen und Zwetschgen war kein sichtbares Wachstum von Schimmelpilzen, Hefen und Bakterien zu erzielen; eine Schwefelung des Obstes zur Konservierung ist danach nicht erforderlich. Über Verss. mit Wein wird noch berichtet werden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 36. 297—340. Februar. Berlin.) PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gaston Bonnier, Louis Matruchot und Raoul Combes, *Untersuchungen über die Verbreitung der mikroskopischen Keime in der Atmosphäre*. Vff. haben die in der Luft befindlichen *Pilzkeime* und *Bakterien* in der Weise untersucht, daß sie Luft aus verschiedenen Gegenden und Höhenlagen durch verschiedene Nährsgg. leiteten und die sich auf den Nährböden entwickelnden Mikroorganismen nach Art und Zahl ermittelten. Es ergab sich hierbei folgendes. An dem gleichen Orte und zur gleichen Zeit entwickeln sich in verschieden zusammengesetzten Nährböden niemals dieselbe Zahl und dieselben Arten von Organismen; man muß daher bei derartigen Unterss. ganz verschiedenartige Nährsgg. anwenden. Die Vegetation der Umgebung beeinflußt die Verteilung der Keime sehr wesentlich. Die Zahl der Bakterien nimmt mit der Höhenlage rasch ab, nicht aber die Zahl der Pilzkeime; im Gegenteil finden sich selbst in den größten Höhen noch zahlreiche Keime der letzteren Organismen. — Diese mkr. Keime bezeichnen Vff. mit *Luftplankton*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 652—59. [13/3.\*].) DÜSTERBEHN.

W. Thomason, *Die Giftigkeit gefritteter Bleiglasuren*. (Vgl. Sprechsaal 42. 325; C. 1910. II. 328). Die gesetzliche Vorschrift in England verlangt, daß durch Behandeln mit 25%ig. HCl bei 15° nicht mehr als maximal 5% des Bleis gelöst werden dürfen. Verss. zeigten, daß die Wrkg. von HCl, Essigsäure Milchsäure u. einem Gemisch aller SS. bei derselben Temp. fast die gleiche ist u. bei 37,7—40° gegenüber 15° sich wie 5 : 3 verhält. Die Ggw. von Pepsin bewirkt eine geringe Verzögerung der lösenden Wrkg. der S. Schon verhältnismäßig kleine Zusätze von Kohlenhydraten, Fetten und Proteinen bewirken eine Verzögerung um ca. 12%, u. dieser Einfluß wird größer, je voller der Magen ist. Die Auflösung des Bleies hört von dem Zeitpunkt an auf, wo die Glasurfritte in den Darm gelangt. Im Magen l. gewordenes Blei kann als Chlorid durch die Magenwandung hindurch in den Körper eintreten. In alkal. Lsg. und bei Ggw. von Nährstoffen und Enzym findet keine Diffusion des Bleichlorids durch eine Dialysatormembran statt, voraussichtlich also auch keine Diffusion des Bleis im Darm, so daß die toxische Wrkg. der Blei-glasur nur auf die im Magen sich abspielenden Vorgänge zurückzuführen sein dürfte. — Die Methode der Prüfung mit verd. HCl ist zur Beurteilung der Löslichkeit der Glasur im menschlichen Magen wohl geeignet. Sie gibt auch ein richtiges Bild über die absol. Giftwrkg. einer solchen gefrittetten Glasur. (Transact. Engl. Ceram. Soc. 9. 198—208; Sprechsaal 44. 159. 16/3.) BLOCH.

Carlo Formenti, *Über die Verbreitung giftiger Metalle in Nahrungsmitteln*. Zusammenfassende Besprechung der wichtigsten Metalle (Pb, Sn, Ag, Au, Fe, Zn, Ni, Al, Cu, Mn, As), die bei Herst. von Küchengeräten u. Hausgegenständen verwendet werden und in Berührung mit Nahrungsmitteln kommen können, und der-

jenigen Nahrungsmittel, in denen Vf. ein giftiges Metall ermittelt hat, sowie der Umstände und Verhältnisse, die eine solche Verunreinigung von Nahrungsmitteln mit diesen Metallen herbeiführen können. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 21. 265—71. 1/3. 1911. [17/12. 1910.] Mailand. Städt. Chem. Lab.) RÜHLE.

**R. Martin**, *Zusammensetzung der Milch von Schafen aus der Gegend von Roquefort*. An der Hand einer graphischen Tabelle schildert Vf. die Schwankungen der Milchmenge, der Molkenmenge u. der Käsemenge, welche während des Jahres 1910 von einer Herde von 110 Schafen geliefert wurde. Eine zweite Tabelle gibt Aufschluß über die Zus. der Milch während der einzelnen Monate. Die Mittelzahlen für 11 werden den Mittelzahlen von Kuhmilch gegenüber gestellt. (Ann. des Falsifications 4. 86—88. Februar. Rodez.) GRIMME.

**A. Faitelowitz**, *Über die Katalase der Kuhmilch*. Einige Bemerkungen zu der Arbeit KOOPERS (S. 33). (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 21. 294. 1/3. [17/2.] London.) RÜHLE.

**Eug. Collin**, *Über Vergiftungen durch Margarine in Deutschland*. Bericht über die Ende vorigen und Anfang dieses Jahres durch die „Backa“ etc. Margarine hervorgerufenen Vergiftungen. Auf Grund reicher Literaturangaben kommt Vf. zu dem Schluß, daß es sich als Material für das Fett nur um die Samen von *Hydnocarpus Wightiana* handeln kann. Beigegeben sind Abbildungen derselben u. von Samen des echten Cardamom aus Ceylon. Es folgen Angaben über die Zus. der Chaulmoografette. (Ann. des Falsifications 4. 67—72. Februar. Paris. Laboratoire central de la Répression des Fraudes.) GRIMME.

**W. Plücker**, *Die Ursache der Giftigkeit der Mohrschen Margarine „Backa“, „Luisa“ und „Frischer Mohr“*. (Vgl. HERTKORN, S. 415 und 676, LITTERSCHEID, S. 675, REINSCH, S. 748 u. 1073). Fütterungsverss. mit den genannten Marken ergaben, daß in der Fettsubstanz ein giftiger Körper vorhanden war, der sich bei weiterer Unters. der Margarineproben als eine nichtflüchtige, optisch-aktive und hydroxylhaltige S. zu erkennen gab. Diese Säure stimmt in physiologischer Beziehung mit Crotonol- und Curcassäure überein; in chemischer Beziehung stimmt das entsprechende Fett mit Crotonöl völlig, mit Curcasöl, das optisch inaktiv ist, nur teilweise überein; nachdem man im Hygienischen Institute in Hamburg (Dtsch. med. Wochenschr. 1911. Nr. 2; Margarine-Zeitung 1911. Nr. 2) aus Hydrocarpusamen (Marottfett) ein Fett mit ebenso giftigen Eigenschaften, wie sie das Curcasöl besitzt, gewonnen hat, dürfte letzteres nicht mehr in Frage kommen. Unterss. an Cardamom- oder Marottfett ergaben für:

	Raffin.			Raffin.	
	Rohfett	Fett		Rohfett	Fett
Säurezahl . . . . .	20,81	0,65	Acetylsäurezahl . . .	210,5	214,2
VZ. . . . .	203,2	201,0	Acetylzahl . . . . .	10,70	5,05
REICHERT - MEISZLSche			Unverseifbares . . .	0,28%	0,27%
Zahl . . . . .	0,65	0,95	Drehung der 10% <sub>ig</sub> .		
POLENSKESche Zahl . .	0,90	1,10	Lsg. im 100 mm-Rohr	5,20°	5,10°
Jodzahl . . . . .	81,70	77,50			

Dieses Fett enthält eine giftige S., die die gleichen Krankheitserscheinungen hervorruft wie die Margarineproben. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 21. 257—65. 1/3. [13/2.] Solingen. Öffentl. Nahrungsmittel-Unters.-Amt.) RÜHLE.

A. Wellenstein, *Moste des Jahrganges 1910 aus dem Gebiete der Mosel und ihrer Nebenflüsse*. Die Ergebnisse der Unterss., die sich auf Mostgewicht und S. erstrecken, sind in Tabellen angeordnet. Es gelangten rund 1200 Weißweinste aus 111 Gemeinden des Dienstbezirkes zur Unters. Die mittleren Werte sind für:

Weinbaugebiet	Zahl der Proben	Grade ÖCHSLE	Säure %
Saar . . . . .	162	64,3	1,30
Obermosel und Sauer . . . . .	233	53,8	1,74
Mittelmosel (von Conz bis Trittenheim) . . . . .	282	65,9	1,41
Mittelmosel (von Neumagen bis Reil) . . . . .	429	66,3	1,46
Ruwer . . . . .	53	64,8	1,35
Lieser . . . . .	37	57,7	1,57

(Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 290—94. 1/3. [24/1.] Trier. Nahrungsmittel-Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

T. F. Hanausek, *Bemerkung zu dem Aufsatz von F. Netolitzky: „Über das Vorkommen von Krystallsandzellen im Kaffee“* (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 221; C. 1910. II. 1153). Das V. von Calciumoxalat in Frucht und Samen des Kaffeebaumes ist eine schon länger bekannte Tatsache und vom Vf. auch entwicklungsgeschichtlich nachgewiesen. (Ztschr. f. Nahrungsmittel- u. Genußmittel 21. 295. 1/3. [21/2.] Krems a. d. Donau.) RÜHLE.

F. E. Nottbohm und E. Koch, *Arsenhaltige Kaffeeglasurmittel*. Zwei trockene Mischungen von feinkörnigem, bezw. gepulvertem Schellack und Kolophonium und eine schellackhaltige, alkal. Lsg. erwiesen sich als arsenhaltig; bei mit diesen Mitteln in üblicher Weise glasierten Kaffeebohnen war das As noch vorhanden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 288—90. 1/3. 1911. [30/12. 1910.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

Julius Meyer, *Zur Kenntnis der Seychellenzimtrinde*. Die unters. Probe enthielt neben recht wertvollen, gewürzreichen jungen u. inneren älteren Teilen auch ziemlich wertlose äußere, die als Gewürz nicht in Betracht kommen können. Der Aschengehalt der Rinde ist höher, als der von den „Vereinbarungen“ für Ceylon- und Cassiazimt als höchste Grenzzahl festgesetzte; nur die wertlose Außenrinde erreicht nicht die dort angegebene Grenzzahl von 5%. — Das alkoh. Extrakt der Innenrinde ist bedeutend gehaltreicher, aber viel schwächer gefärbt, als dasjenige der Außen- und Gesamtrinde. Dasselbe betrug bei der Durchschnittsrinde im Mittel 10,37%, bei der dünnen Rinde 12,1%, bei der dicken Rinde: ungespalten 9,5%, innere Rinde 15,5%, äußere Rinde 7,94%. Der Gehalt der inneren Schicht der Seychellenzimtrinde ist reich an Zimtöl, und auch der Gehalt der dünnen Rindenschicht ist nicht unbeträchtlich, während die Außenrinde nur wenig Öl besitzt. (Durchschnittsrinde 1,12, dünne Rinde 1,76, dicke Rinde: ungespalten 0,90, innen 2,86, außen 0,36, Mittel 0,96% Zimtöl.) Das Seychellenzimtöl besitzt einen ebenso hohen Gehalt an Zimaldehyd, wie das Ceylonöl, übertrifft es aber etwas durch seinen Gehalt an Eugenol; der Aldehydgehalt schwankt zwischen 60—72,6%, der Eugenolgehalt zwischen 14,5—17,3% bei den verschiedenen Rindenteilen. — Die BUSSEsche Bleizahl (vgl. Arb. Kais. Gesundh.-Amt 9. 529; C. 94. II. 849) war bei den Rindenanteilen um so größer, je geringer ihr Gehalt an ätherischen Ölen, und je geringer daher ihr Gewürzwert war. — Der Rohfasergehalt betrug bei der Durchschnittsrinde 38,1%, bei der dünnen Rinde 39,1%, bei der dicken Rinde:

Gesamtrinde 37,5, Außenrinde 19,5, Mittelrinde 33,6, Innenrinde 40%. Der Seychellenzimt steht auch hinsichtlich der von FLÜCKIGER angegebenen Jodrk. nahe dem Ceylonzimt. Zucker ließ sich trotz des deutlich süßen Geschmacks der Innenrinde polarimetrisch nicht nachweisen.

Die chem. Unters. liefert somit ein Analysenbild, welches in seiner Gesamtheit zwar charakteristisch für die Seychellenzimtrinde ist; besonders kennzeichnend für diese Droge ist aber der Gehalt an einem einzelnen Bestandteil oder eine sonstige Konstante nicht. Es ist daher nicht möglich, auf chem.-analytischem Wege Seychellenzimtrinde von den anderen Zimtsorten sicher zu unterscheiden u. vor allem nicht ein Gemisch der verschiedenen Zimtsorten zu erkennen.

Vf. teilt schließlich die Resultate der morphologisch-anatomischen Unters. von Quer- und Längsschnitten an Seychellenzimtrinde, chinesischem Zimt, Saigoncassia mit; diese Unterss. wurden von MÜLLER im Kaiserl. Gesundheitsamt ausgeführt. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 36. 372—81. Februar. 1911. [Aug. 1910.] Berlin.)

PROSKAUER.

C. Griebel, *Über die Zusammensetzung des Fruchtmuses von Cassia fistula L.* Bei Unters. von 3 Proben unveränderten Cassiamuses, sowie 1 Probe gereinigten Cassiamuses, aber ohne Zuckerzusatz, wurde ein Saccharosegehalt, bezogen auf Trockensubstanz, von 53,13—66,31% festgestellt, der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt schwankte von 20,31—24,32%, und an Asche von 3,98—5,67% der Trockensubstanz. Eine nach den Vorschriften der Arzneibücher hergestellte Pulpa Cassiae depurata enthielt 72,36% Saccharose, 14,33% zuckerfreien Extrakt und 2,91% Mineralstoffe, und ein gleiches Präparat des Handels entsprechend 26,25, 14,36, 2,82%, bezogen auf Trockensubstanz. Es ergibt sich hieraus, daß der Saccharosegehalt eines gereinigten Cassiamuses in den meisten Fällen kaum einen Rückschluß auf einen etwaigen Zusatz von Zucker gestatten wird; wohl aber geben hierfür der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt und an Mineralstoffen geeignete Kriterien ab. Das V. von Saccharose in dem Cassiamuse wurde durch Reindarst. der Saccharose aus dem Fruchtmarke und Identifizierung nachgewiesen. Neben Saccharose wurden im l. Teile des Fruchtmuses weiterhin ermittelt: Invertzucker, Citronensäure, gerbstoffartige Körper, darunter ein zum Teil in Ä. l. gelber Farbstoff, Pektinstoffe und ein brauner Farbstoff. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 21. 283—88. 1/3. 1911. [22/12. 1910.] Berlin. Staatl. Anst. zur Unters. von Nahrungs- u. Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen f. d. Landespolizeibezirk.)

RÜHLE.

## Agrikulturchemie.

Julius Stoklasa, *Biochemischer Kreislauf des Phosphations im Boden.* Der Ackerboden ist ein Gelgemenge, welches selektive Absorptionsaffinität besitzt. Die Absorptionsprozesse sind physikalischer, chemischer und biologischer Natur, von den klimatischen und geologischen Faktoren, sowie von der physikalischen, chemischen und biologischen Beschaffenheit des Ackerbodens und von den Einflüssen der höheren Vegetation und des höheren Tierlebens abhängig. Der anorganische Phosphor kommt im Boden als Mono-, Di-, Tri- u. Tetraphosphat des K, Na, Ca, Mg, Al, Fe und Mn vor oder in Bodenwässern gel. als Phosphation. Die größte Menge  $P_2O_5$ , welcher sich in anorganischer Form im Boden vorfindet, ist als Di-, Tri- und Tetraphosphat des Ca und Mg vorhanden: Das Monoaluminiumphosphat verhält sich im Boden wie das Monocalcium- u. Monomagnesiumphosphat. Alle anorganischen Phosphate kommen im Boden in ariden u. humiden Zonen in kolloidalen und kristallinen Formen vor. Die Umwandlung der in

W. l.  $P_2O_5$  in die unl. Form in den ariden und humiden Zonen ist von der physikalischen, chemischen und biologischen Beschaffenheit des Bodens abhängig. Aus den Bodenwässern, in denen die Phosphationen vorhanden sind, werden durch Einw. der Hydroxyde des Ca, Mg, Fe und Al, ferner durch den Einfluß der Carbonate des Ca, Mg und Fe, sowie durch die Einw. der Silicate des Ca, Mg, Al u. der Triphosphate des Ca, Mg, Fe und Al wasserunl. Phosphate abgeschieden. Bei Ggw. von hinreichenden Mengen von  $CaCO_3$  im Boden erscheint schon nach 50 bis 60 Tagen der größte Teil der durch die Anwendung von Superphosphaten ausgestreuten, in W. l.  $P_2O_5$  in die unl. Form übergeführt, wobei es nicht gleichgültig ist, ob die in W. l.  $P_2O_5$  in Form von Monocalciumphosphat oder von freier Orthophosphorsäure dem Boden zugeführt wird. Wenn die Ferro- u. Ferrisulfate mit der wasserlöslichen  $P_2O_5$  im Boden in Berührung kommen, so entstehen immer wasserunl. Ferro- und Ferriphosphate. Die Ferro- und Ferrihydroxyde sind imstande, dem Tricalciumphosphat bei Ggw. von  $CO_2$  die Phosphorsäure zu entziehen und letztere in wl. Verbb. umzuwandeln. Die Metamorphose der wasserlöslichen  $P_2O_5$  in unl. Verbb. verläuft schon in den obersten Schichten der Ackererde.

Es läßt sich annehmen, daß in fruchtbaren Böden das  $P_2O_5$  größtenteils in organischen Verbb. vertreten ist. Als solche kommen in Betracht neben anderen unbekanntem Phosphorverbb. die Phosphatide, Phytine u. Nucleoproteine. In 1 kg Wiesen-, Wald- oder Torfboden sind 0,018—0,034 g Phosphor in Form von Phosphatiden vorhanden. Die wasserunl. Phosphate im Boden werden durch  $CO_2$  u. organische SS. von den Mikroorganismen (Auto- oder Heterotrophen) angegriffen; diese Stoffe werden durch den aeroben und anaeroben Stoffwechselprozeß der Bakterien sezerniert. 1 g Bakterienmasse auf Trockensubstanz berechnet, atmet in 24 Stdn. bei 25° anaerobiotisch aus: *Clostridium butyricum* 0,511 g  $CO_2$ , *Bact. Hartlebii* 0,27 g  $CO_2$ ; aerobiotisch: *Azotobaeter chroococcum* 1,273 g  $CO_2$ , *Bac. mycoides* 0,213 g  $CO_2$  (Pilze: *Aspergillus niger* 0,18 g  $CO_2$ , *Penicillium glaucum* 0,13 g  $CO_2$ ; Algen: *Nostoc commune* 0,055 g  $CO_2$ ). Ein *Indicator der Atmungsintensität der in verschiedenartigen Böden vorhandenen Mikroben* ist die von denselben in 1 kg Boden bei gleicher Temp. und bei gleichem Feuchtigkeitsgehalt ausgeschiedene Menge  $CO_2$ . Die Atmungsintensität der verschiedenen Bodenmikroorganismen variiert stark und ist von einer Reihe Faktoren abhängig. — Durch die Einw. der organischen SS. auf die Phosphate, Carbonate und Silicate im Boden werden jene neutralisiert; die entstandenen organischen Salze dienen als Nährmaterial für die Bakterien, und die Milch-, Essig-, Ameisen- und Buttersäure werden bis zu  $CO_2$ , H u. event. W. abgebaut. Der Lösungseffekt der in den Böden vorhandenen Phosphate durch die Einw. des  $CO_2$ -haltigen W., sowie der  $\frac{1}{2}\%$ ig. Essig- und Ameisensäure ist verschieden. Die größte Menge von Phosphaten wurde entschieden durch Einw. der  $\frac{1}{2}\%$ ig. Ameisensäure gel., die kleinste aber zeigte sich infolge Einw. des  $CO_2$ -haltigen W.

Die Synergie, welche zwischen den verschiedenen Bodenmikroben (Auto- und Heterotrophen) herrscht, läßt sich nicht allein dadurch erklären, daß die abgestorbenen Autotrophen den Heterotrophen leicht abbaufähige Kohlenhydrate bieten, die als C-Nährquelle und Respirationsmittel dienen, sondern daß die Autotrophen stets Phosphatide enthalten, wodurch die Heterotrophen zu ihrer Entw. auch den nötigen Phosphor in leicht assimilierbarer Form vorfinden. Die *Glycerinphosphorsäure*, die im Lecithin vorhanden ist, ist ein vorzüglicher Nährstoff für beide Mikrobenarten; aus dem *Cholin* entsteht durch Einw. der Heterotrophen neben  $CO_2$  und  $CH_4$  immer  $NH_3$ . Die Heterotrophen zers. mit Hilfe ihrer Enzyme bei Ggw. leicht aufnahmefähiger N-Verbb. die labilen Lecithinmoleküle, verbrauchen einen Teil der im Lecithin vorhandenen gesamten  $P_2O_5$  zum Aufbau neuer lebender Bakterienzellen und machen den anderen Teil frei, der wieder für die Entw. der

Autotrophen als unumgänglich notwendiger Nährstoff dient. — Die Bakterien zers. die großen Moleküle der *Nucleinsäure* nur dann, wenn nicht nur genügende Mengen geeigneter C-Nährquellen, sondern für gewisse Arten der Bakterien auch genug geeignete N-Nährquellen in dem Nährmedium vorhanden sind. Um den nötigen Phosphor für den Aufbau neuer Bakterienzellen zu gewinnen, scheiden die Bakterien Enzyme aus, die bei Ggw. von O zuerst eine Hydrolyse der Nucleinsäure hervorrufen u. dann das ganze Molekül bis in seine einfachen Bruchstücke spalten. Dabei wird  $P_2O_5$  in wasserlösliche Form übergeführt und steht sodann bei Ggw. von geeigneten C-Nährquellen, N-Nährquellen und allen anderen organischen Nährstoffen zum Aufbau neuer lebender Zellen zur Verfügung.

Durch die Einw. der Feuchtigkeit und  $CO_2$  auf die Mineralkörner entsteht die *Verwitterung*, ein Lösungsprozeß, den die  $CO_2$  einleitet, worauf die hydrolytischen Prozesse folgen. Die dadurch erzeugten anorganischen Nährstoffe kommen zunächst den Luftalgen (*Oscillaria*, *Nostoc*, *Ulothrix*formen) zugute, wodurch der Humusboden erzeugt wird und neue organische Stoffe entstehen. Die grünen oder blaugrünen Algen leben in Symbiose mit Bakterien und fangen an, die nötigen Nährstoffe, namentlich das Phosphation zu assimilieren. An Stellen, wo Algen mit den Mikroben wuchern, setzen sich häufig Flechten an, welche, gemeinsam mit den Algen, nach ihrem Absterben die erste Grundlage zu einem guten Nährmedium für die weitere Entw. der Bakterien bilden. Nach dem Absterben der Flechten nimmt die Menge der Cellulose und Furfuroide zu, dieselben stellen auch schon ein ansehnliches Energiematerial für die Entw. der N-assimilierenden Bakterien dar. Die Aufschließung der Phosphate infolge der Tätigkeit der einzelnen Gruppen der Bakterien hängt von der Intensität der Dissimilationsprozesse durch dieselben ab, wobei ein großer Einfluß auf die Umwandlung der wasserunl. Phosphate ausgeübt wird. Durch das Azotobakter wird ein großer Teil der Phosphate in Monophosphate umgewandelt, fast derselbe Teil von den Bakterien assimiliert und in organische Formen, namentlich Nucleoproteide und Phosphatide umgewandelt. Ganz andere Verhältnisse, wie bei chemisch reinen Phosphaten herrschten hingegen während der gleichen Versuchszeit bei den angewandten Ackerböden. In der Lsg. konnte kein wasserlösliches  $P_2O_5$  nachgewiesen werden, da die erzeugten Monophosphate von den Bakterien assimiliert worden waren. Die Aufschließung der Phosphate, sowie die Assimilation des Phosphations durch die Bakterien steht mit der Energie der Assimilation des elementaren N in einem Abhängigkeitsverhältnis. Die Intensität des Absorptionsverlaufes in einem bakterienreichen- und -armen Boden, welche beide eine und dieselbe chemische und physikalische Beschaffenheit aufweisen, sind sehr schwankende. Es findet eine biologische Absorption des Phosphations im Boden tatsächlich statt. Die Impfung der Böden mit *Bac. mycoides* trägt entschieden zur Erhöhung des Ertrages der Gerste bei. Per 1 g  $P_2O_5$  wurden von dem Azotobakter 2—2,3 g elementaren N assimiliert. Der Abbau der N-haltigen Substanzen geht nur dann vor sich, wenn alle Vegetationsfaktoren zur Entw. der Bakterien vorhanden sind. Bei diesen Vorgängen ist der Phosphor unentbehrlich. Die Menge des  $P_2O_5$ , welche in organische Phosphorverb. übergeführt wurde, war bei den Ammonisationsbakterien größer, wie beim Azotobakter. Die Vermehrung der Ammonisationsmikroben und deren starke Entw. veranlassen durch die Tätigkeit der Atmungsenzyme die Ausscheidung von Sekreten, welche die Di-, Tri- und Tetraphosphate in Monophosphate umwandeln, die sich dann durch die elektrolytische Dissoziation in Phosphation  $PO_4'''$ , event. in Hydrophosphation  $HPO_4''$  oder Dihydrophosphation  $H_2PO_4'$  spalten. Die günstige Wrkg. des  $(NH_4)_2SO_4$  bei der Aufschließung der Phosphate im Boden muß man auch der Vermehrung der Ammonisationsbakterien zuschreiben. Die *Denitrifikationsbakterien* verhalten sich im Ackerboden mit einer genügenden



Luftkapazität ganz anders, wie die Ammonisationsbakterien; sie wandeln in Ggw. geeigneter C-Nährquellen den Nitrat-N größtenteils in eiweißartige Formen um, u. zwar nur bei Ggw. leicht assimilierbarer  $P_2O_5$  im Boden. Die Denitrifikationsprozesse, wenn sich solche im Ackerboden überhaupt abspielen, sinken dann auf ein Minimum. Wenn die Denitrifikationsbakterien im Ackerboden neben den Nitraten ein geeignetes Energiematerial vorfinden, so benutzen sie die freigewordenen Phosphationen nur für den Aufbau neuer lebender Bakterienmasse. Dieser Prozeß geht nur bei genügendem Luftzutritt vor sich.

Vf. bespricht schließlich die Folgerungen, welche sich aus den Unterss. betreffs der Unentbehrlichkeit des Phosphors für die B. neuer lebender Bakterienzellen ergeben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 29. 385—519. 22/3. Prag. Chem.-physiolog. Vers.-Stat. an der K. K. böhmischen techn. Hochschule.)

PROSKAUER.

Otto R. v. Czadek, *Fütterungsversuche mit getrockneter Bierhefe*. Vf. verwendete zu seinen Verss. ein aus ungewaschener Bierhefe auf einem Walzen-trockenapp. hergestelltes Präparat, das keine lebenden Hefezellen mehr enthielt. Es wurden Ausnutzungs- und praktische Fütterungsversuche an Schweinen angestellt. Die Trockenhefe erwies sich als ein haltbares Futtermittel von hohem Proteingehalt (55,63% Rohprotein) und hoher Verdaulichkeit (90,8% für das Rohprotein). Des geringen Fettgehaltes wegen eignet sich das Prod. in besonderem Maße zur Einstellung eines gewünschten Nährstoffverhältnisses. Der hohe Gehalt an Phosphorsäure (4,5%, wovon 83,8% verdaulich sind) läßt die Hefe als Futterbeigabe für wachsende Tiere oder bei Verfütterung phosphorsäure-ärmer Futtermittel besonders geeignet erscheinen. Die Trockenhefe wurde selbst in größeren Mengen von den Versuchstieren anstandslos genommen, ohne daß hierbei schädliche Nebenwirkungen auftraten. Die erzielte Gewichtszunahme war eine vollständig befriedigende. Beschaffenheit und Geschmack des Fleisches wurden nicht nachteilig beeinflusst, so daß die getrocknete Bierhefe als ein vorzügliches Nebenfuttermittel bei der Schweinehaltung zu bezeichnen ist. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 214—31. März.)

KEMPE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

B. Kolb, *Vergleich von Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit in bezug auf die Veränderung ihrer geometrischen und optischen Verhältnisse mit der Temperatur*. Untersucht wurden die Änderung der Angulardimensionen im Intervall  $-60^\circ$  bis ca.  $500^\circ$ , die der optischen Werte bei steigender Wärme u. die optischen Verhältnisse bei gewöhnlicher Temp. Das Achsenverhältnis ändert sich um beim Anhydrit von 0,8911 : 1 : 0,9996 bei  $-64^\circ$  in 0,8996 : 1 : 1,0025 bei  $+500^\circ$ , beim Cölestin von 0,7785 : 1 : 1,2821 bei  $-62^\circ$  in 0,7794 : 1 : 1,2780 bei  $550^\circ$ , beim Baryt von 0,8161 : 1 : 1,3121 bei  $-60^\circ$  in 0,8124 : 1 : 1,3047 bei  $570^\circ$ , beim Anglesit von 0,7852 : 1 : 1,2891 bei  $-62^\circ$  in 0,7894 : 1 : 1,2870 bei  $514^\circ$ . Bei gewöhnlicher Temp. wird die Doppelbrechung  $\gamma - \alpha$  und  $\gamma - \beta$  bei allen vier Sulfaten mit abnehmender Wellenlänge größer, während  $\beta - \alpha$  fast gleich bleibt. Mit steigender Temp. nehmen allenthalben die Brechungsexponenten für alle Linien ab. Gleiches gilt für die Doppelbrechung  $\gamma - \alpha$  und  $\gamma - \beta$ , dagegen findet für  $\beta - \alpha$  nur beim Anhydrit eine Abnahme, bei den übrigen Sulfaten aber eine Zunahme statt. Die Dispersion  $G - B$  zeigt mit steigender Temp. bei Anhydrit, Cölestin und Baryt eine geringe, bei Anglesit eine relativ starke Zunahme. Wegen des Zahlenwerkes, der Detailangaben über die Krystallwinkel, die Winkel der optischen

Achsen und deren Änderungen muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 14—61. 14/3. Leipzig.) ETZOLD.

**G. Ponte, Mesolith von Palagonia.** Drusen in palagonitischen Tuffen von Nußgröße, der Querbruch hat radiaalfaseriges Aussehen und Seidenglanz. Die mikroskopischen Nadelchen mit Härte 5 u. D. 2,188 zeigen bald negative, bald positive Verlängerungsrichtung, so daß es sich möglicherweise um eine Mischung von Natrolith und Skolezite handelt. Die untenstehende Analyse stimmt mit dem Mesolith überein, die daraus hergeleitete Formel  $\text{Na}_4\text{CaAl}_6\text{Si}_7\text{O}_{30} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  stellt die Mischung von zwei Natrolithmolekülen mit einem Skolezitmolekül dar. Über Schwefelsäure gibt der Mesolith nach und nach in 300 Stdn. 2,89% W. ab, die an feuchter Luft in 1 Stde. wieder aufgenommen werden. Bei 360° stieg die Wasserabgabe auf 7,49% an, durch Rotglühen wird die Adsorptionsfähigkeit vernichtet. Um den Gewichtsverlust zu verfolgen, wurde das Mineral in eine Platinschale gelegt, die in einem Luftbade erhitzt wurde. Die Schale hing an einem mit einer WESTPHALSchen Wage verbundenen Faden. Die Gewichte, welche zur Herst. des Gleichgewichtes entfernt werden mußten, lieferten die bei jeder Temp. entwichenen Wassermengen.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
46,61	26,36	4,82	11,28	0,24	10,87	100,18

(Atti Accad. Gioenia di Scienze Nat. in Catania [5a] 1. Abh. 15; Ztschr. f. Krystallogr. 49. 111—12. 14/3. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

**F. A. Canfield, W. F. Hillebrand und W. T. Schaller, Mosesit, ein neues Quecksilbermineral von Terlingua, Texas.** (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 1—8. — C. 1910. II. 1774.) ETZOLD.

**W. T. Schaller, Die Identität von Stelznerit und Antlerit.** (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 9—10. — C. 1911. I. 95.) ETZOLD.

**P. Krusch, Über die nutzbaren Radiumlagerstätten und die Zukunft des Radiummarktes.** In dem auf dem Internationalen Geologenkongreß zu Stockholm 1910 gehaltenen Vortrage wurden die nutzbaren Lagerstätten systematisch besprochen. a) Als magmatische Ausscheidung auf Pegmatitgängen wird das Vork. von Lunkwengule im Ulugurugebirge, Bezirk Morogoro, Ostafrika, erwähnt. Die dortigen Gänge werden auf Glimmer ausgebeutet, in u. auf dessen Tafeln Körner u. bis 30 und 35 kg schwere MM. von Uranpecherz sitzen (vgl. MARCKWALD, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1906. 761; C. 1907. I. 369). KLÜSZ fand an tunlichst frischem Material die Zahlen unter 1. bei D. 8,635. Bei einem Uranoxydul enthaltenden *Fergusonit* von Morogoro fand KLÜSZ die Zus. 2 bei D. 4,801. Die Lagerstätte könnte wohl größere Mengen radioaktiven Uranpecherzes liefern. Norwegen hat zwei entsprechende Uranpecherzlagerstätten. Bei Evje, nördlich von Kristiansand, tritt Pechblende als Einsprengung in dem auf Feldspat ausgebeuteten Pegmatit auf. Bei Stavanger hat eine englische Gesellschaft einige Zeit die pechblendehaltigen Pegmatitgänge abzubauen versucht, es scheint aber, als ob die norwegischen Vorkommnisse trotz hohen Urangelhaltes nur schwach radioaktiv wären. — b) Uranmineralien führende Zinnerzgänge mit sulfidischen Erzen treten in Cornwall und Süddevon auf, und zwar sind dort Granite verbreitet, die zum Teil von kontaktmetamorphen Schiefen bedeckt und gleich letzteren von jüngeren Porphyren durchsetzt werden. Das meiste Uranerz liefert die Uraniummine bei Gram-pound, doch scheint dessen Verteilung sehr unregelmäßig und die Radioaktivität

schwach zu sein. — c) Zu den Uranmineralien führenden Kobalt-, Nickel- u. Edelmetallgängen gehört Joachimsthal. Besonders reich sind hier die Gangkreuze, charakteristisch ist, daß Braun- und Kalkspat in der Nähe der Pechblende rot bis rotbraun gefärbt sind, und daß letztere besonders oft in engste Verb. mit Schiefer tritt. Als Durchschnittsmaß kann dienen, daß 1 kg. Pechblende mit 60%  $U_3O_8$  eine Radioaktivität entwickelt, die 0,333 mg Radiumbromid entspricht. Geschätzt wird, daß beide Gruben längere Zeit pro Jahr 16—20 t Erz mit durchschnittlich 55%  $U_3O_8$  liefern können. Uran und Radium lassen sich so vollständig trennen, daß die Rückstände der Uranfarbenfabrikation die gesamte Radiummenge der ursprünglichen Pechblende enthalten. — In den an Edelmetallen reichen Gängen von Gilpin County (Colorado) ist Pechblende ein primärer, aber recht unregelmäßig verteilter Gemengteil, jedenfalls sind die dortigen Uranerze nicht als reich zu bezeichnen.

Im Kolm Schwedens (vgl. WINKLER, ferner NORDENSKJÖLD, Öfersigt af Kongl. Vetenskaps Ak. Förh. 1901. 502. 505; C. 1905. II. 701) wies LANDINS (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 53. 487; C. 1905. II. 1661) Radium nach, das vorliegende Analysenmaterial läßt auf 0,405% Uranoxyduloxyd in frischem Material schließen. Für die Chancen der schwedischen Kolm-Gesellschaft wird wohl bestimmend sein, ob sie die großen Alaunschiefermassen, die mit gewonnen werden müssen, verwerten kann. — Die vergleichende Betrachtung der Lagerstätten zeigt, daß Ra ein saures Element ist (Uran gleichfalls), daß sein häufiger Begleiter Flußspat zu den sehr h. Exhalationsprodd. gehört, daß die Uranerze sich in bemerkenswerter Weise mit sulfidischen Erzen von Edelmetall, Cu, Co und Ni vergesellschaften, daß uranerzverdächtig solche sulfidische Erzgänge sind, die in oder in der Nähe von zinnerzführenden Graniten aufsetzen. Gänge ohne sulfidische Erze mit Uranglimmer sind nur dann weiter zu verfolgen, wenn letzterer in der primären Zone in Uranpecherz übergeht. Die Möglichkeit muß zugegeben werden, daß Ra in der Natur allein ohne U vorgefunden werden kann; ein und dasselbe Mineral kann bald radiumhaltig, bald radiumfrei sein. Ausschließlich sekundär sind Uranocker und Uranylcarbonat, bald primär, bald sekundär ist der Uranglimmer, u. ausschließlich primär das Pecherz. — Bezüglich der Radiumproduktion kommt nach Vf. zunächst nur Joachimsthal in Frage, und da dürfte mit einer Jahresproduktion von 1,8 g Radiumsalz höchster Aktivität zu rechnen sein. Dieselben würden zurzeit einem Werte von 720000 Franc entsprechen, von denen auf Unkosten 18000 Franc zu rechnen wären. Ein gesunder Radiummarkt erscheint nur möglich durch Zusammenschluß aller Bergwerksinteressenten, die bei der Absatzigkeit der Erzmittel ausgedehnte Aufschlußarbeiten treiben und stets für erhebliche Vorratsmengen sorgen müssen, also ein bedeutendes Risiko eingehen. Es möchte sowohl für Hebung des Konsums der Uranfarben, wie der Radiumsalze höchster Aktivität, bzgl. des reinen Radiums gesorgt werden:

	$U_3O_8$	UO	PbO	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	ThO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
1.	89,47	—	6,87	0,82	0,52	0,48	0,20	2,03
2.	—	13,60	7,55	2,84	—	—	—	6,23
	$Nb_2O_5$	$Ta_2O_5$	TiO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	MnO
2.	46,03	1,20	0,90	14,12	5,72	0,17	1,21	0,28

(Ztschr. f. prakt. Geologie 19. S3—90. März. Berlin.)

ETZOLD.

Karl A. Redlich, *Woher stammt der Chromgehalt des Talkes und des sericitischen Nebengesteines auf den Erzlagerstätten der Ostalpen?* Die zahlreichen Vorkommnisse grüner Talke u. Glimmer werden aufgezählt und neue Fundortangaben gemacht. Nach WEINSCHENK müßte der Chromgehalt von den Graniten, nach Vf.

und CORNU von den großen Diabaseruptionen hergeleitet werden. Tatsächlich beschreibt ROSENBUSCH einen Augit aus dem Diabas von Hemple bei Sleben mit 1,01% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, auch erhielt Vf. bei zwei aus der Nähe von Erzlagerstätten der Ostalpen stammenden Grünschiefern eine deutliche Cr-Rk. Für WEINSCHENKS Ansicht sprechen dagegen die Befunde in den Gängen von Mooslach und eine vom Vf. in Utö (Schweden) gemachte Beobachtung. Die dortigen Pegmatitgänge sind nämlich blau, wo sie Turmalin führen, lichtviolett, wo der Lepidolith vorherrscht, und grün, wo ein Chromgehalt die sonst weiße M. färbt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 126. März. Leoben.) ETZOLD.

Ferd. Schulz, *Zur Charakteristik der künstlichen Erdöle*. Das rohe Erdöl und seine Destillate (angefangen bei Fraktionen von etwa 160—170°), der natürliche und der Petroleumasphalt zeigen dieselbe *Pikrinsäurerk.* (Rotfärbung beim Vermischen mit der Auflösung von Pikrinsäure in Bzl.; vgl. Chem.-Ztg. 32. 345; C. 1908. I. 1581) wie die Destillate von Fettsäuren (Stearin-, Arachin-, Laurinsäure, Fischtranfettsäure), von Bienenwachs, von Fetten (Baumwollsaatöl, Wollfett) u. von Cholesterin. Bei dem *künstlichen Amylenerdöl* erscheint die Rk. erst nach der Dest. (Petroleum 6. 657—58. 15/3. Prag.) BLOCH.

## Analytische Chemie.

J. Amann, *Die direkte Zählung der Wasserbakterien mittels des Ultramikroskopes*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 29. 381—84. 2/3. 1911. Lausanne. — C. 1910. II. 1777.) PROSKAUER.

A. Bolland, *Mikrochemische Studien. V. Teil*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 31. 269; C. 1910. II. 684.) Es werden die mikrochemischen Rkk. der folgenden 34 Alkaloide angegeben: *Anagyrin, Alstonin, Anhalonin, Mescaline, Pelletin, Quebrachin, Aspidospermin, Apotropin, Homotropin, Methyلاتropin, Atroscin, Belladonin, Bebeerin, Hydroberberin, Oxyacanthin, Boldin, Carpain, Conessin, Corydalin, Bulbocapnin, Ditain, Cephaelin, Erythrophlein, Gelseminin, Lupinin, Apomorphin, Apokodein, Hydrokotarnin, Äthylnarcein, Pereirin, Pilocarpidin, Oxysparteine, Sabadin und Sabadinin*. (Monatshefte f. Chemie 32. 117—31. 16/3. 1911. [9/12. 1910.]\* Krakau. Handelsakademie.) HÖHN.

E. M. Chamot, D. S. Pratt und H. W. Redfield, *Eine Studie über die Phenolsulfosäuremethode zur Bestimmung der Nitrate im Wasser*. III. Mitteilung. *Die hauptsächlichsten Fehlerquellen der Methode*. (II. vgl. CHAMOT, PRATT, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 630; C. 1910. II. 416.) Die Unterss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: Phenolsulfosäurereagenzien, welche Monosulfosäuren enthalten, verändern sich nach längerer Zeit und geben dann zu Resultaten Anlaß, welche stark durch die Temp., Konzentration, Charakter des Alkalis etc. beeinflusst werden. Um genaue Resultate zu erhalten, müssen Chloride, Carbonate und organische Substanz vorher entfernt werden. Sind Nitrite in geringer Menge zugegen, so beeinflussen sie das Endresultat nicht merklich; sind sie in außergewöhnlich hoher Menge vorhanden, so müssen sie zerstört, oder es muß eine Korrektur für sie eingeführt werden. Es sollte stets ein Sulfosäurereagens von bestimmter Zus. angewendet werden, wie es im nachfolgenden Referat beschrieben ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 366—81. März 1911. [19/12. 1910.] Lab. Sanit. Chem. Cornell Univ.) BLOCH.

E. M. Chamot, D. S. Pratt und H. W. Redfield, *Eine Studie über die Phenolsulfosäuremethode zur Bestimmung von Nitraten in Wasser*. IV. Mitteilung.

*Eine abgeänderte Phenolsulfosäuremethode.* (III. vgl. vorstehendes Referat.) Darst. eines mono- und trisulfosäurefreien Phenoldisulfosäurereagenses. Man l. 25 g von reinem weißen Phenol in 150 ccm reiner konz.  $H_2SO_4$ , fügt 75 ccm rauch.  $H_2SO_4$  (mit 13%  $SO_3$ ) zu, schüttelt gut und erhitzt 2 Stdn. auf etwa  $100^\circ$ . Theoretisch sollten 2 ccm dieses Reagenses fähig sein, 0,000 297 Tle. N als Nitrat aufzunehmen; aber bei über 0,000 050 Tln. kommt es schon zu Störungen. — Zur Best. der Nitrate im Wasser stellt man zuerst Alkalität, Chlor-, Nitritgehalt und Farbe fest u. entfärbt event. mit Aluminiumcreme. Dann mißt man 100 ccm (wenn der Nitratgehalt hoch ist, ein Volumen mit etwa 0,000 010 Tln. Nitratstickstoff) ab, fügt  $^{0.04}/_1$ -n. oder  $^{0.02}/_1$ -n.  $H_2SO_4$  zu, bis die Alkalität nicht ganz neutralisiert ist, dann ein Volumen von einer nitratfreien  $Ag_2SO_4$ -Lsg., so daß das Cl gefällt wird, erhitzt zum Sd., fügt etwas Aluminiumcreme zu, filtriert, wäscht mit wenig h. W., verdunstet zur Trockne, fügt unter gutem Schütteln 2 ccm Disulfosäurereagens zu, verd., setzt langsam eine  $^{10-12}/_1$ -n. KOH zu, bis das Maximum der Farbe vorhanden ist, und vergleicht colorimetrisch mit einer  $KNO_3$ - oder Trikaliumnitrophenoldisulfonatlg. — Bei einem Gehalt von mehr als 1 : 1 000 000 Tln. Nitrit oxydiert man dieses mit einigen Tropfen  $H_2O_2$  in der Wärme oder gibt  $KMnO_4$ -Lsg. zu und korrigiert das Resultat entsprechend.

Zur Darst. des *Trikaliumsalzes der Nitrophenoldisulfosäure*,  $KO \cdot C_6H_3(NO_2)(SO_3K)_2$ , fügt man allmählich zum oben beschriebenen Disulfosäurereagens die theoretische Menge von feingepulvertem  $KNO_3$ , führt in das Ba-Salz über, kocht den Nd. bis zur Erschöpfung mit h. W. aus (das Ba-Salz der S. ist wl. in W.), dunstet ein und krystallisiert aus W. um. Dieses Salz l. man in W. u. stellt die Lsg. colorimetrisch durch Vergleich mit einer  $KNO_3$ -Lsg. ein. — Die Verss. der Darst. des Salzes aus o-Nitrophenol und rauch.  $H_2SO_4$  bei  $100^\circ$  hatten heftige Explosionen zur Folge, bei 24-stdg. Behandlung mit rauch.  $H_2SO_4$  in der Kälte wird die  $NO_2$ -Gruppe abgespalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 381—84. März 1911. [19/12. 1910.] Lab. Sanit. Chem. Cornell Univ.) BLOCH.

**Gunner Jörgensen**, *Zur Frage der Bestimmung der Phosphorsäure.* Veranlaßt durch einige Bemerkungen von VON LORENZ (S. 686), gibt Vf. eine kurze Darst. seines Verf. (vgl. Vf., The Analyst **34**. 392; C. 1909. II. 1377); es war ihm bei Ausarbeitung seines Verf. das VON LORENZsche Verf. (l. c.) wohl bekannt, indes sah sich Vf. zu einer Durchprüfung desselben nicht veranlaßt, da theoretisch kein Grund zu der Annahme einer wirklichen Konstanz der Phosphorsäuremenge des Molybdänniederschlages vorliegt, weil die Molybdänlg.  $(NH_4)_2SO_4$  enthält. (Ztschr. f. angew. Ch. **24**. 542—44. 24/3. [16/2.] Kopenhagen. Lab. STEIN.) RÜHLE.

**Philip Schidrowitz** und **H. A. Goldsbrough**, *Bemerkung über den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Antimons.* Die Unterss. erstreckten sich I. auf den Nachweis und die Best. in farblosen, wss. Lsgg. und II. in gewissen Nahrungsmitteln, wie präserviertem Fleisch. — I. Das Verf. beruht auf der Verwendung eines Schutzkolloids (Akaziengummi), das den durch  $H_2S$  erzeugten Nd. in Lsg. hält unter charakteristischer Färbung der Lsg., die mit einer auf gleichem Wege hergestellten Lsg. bekannten Gehaltes an Sb verglichen wird. Als Vergleichslsg. wird eine solche von Brechweinstein (bekannte Mengen davon nach Zusatz von 0,5 ccm konz. HCl und 0,1 ccm einer 10%ig. Lsg. von Akaziengummi als Schutzkolloid auf 10 ccm mit W. aufgefüllt) verwendet. Hiernach geben noch 0,005 mg Sb in 10 ccm Lsg. eine deutliche Färbung, entsprechend einer Verdünnung von 1 : 2 000 000; bei Mengen bis herab zu 0,02 mg Sb genügt es,  $H_2S$  in der Kälte einzuleiten, bei noch geringeren Mengen empfiehlt es sich, die Fällung in der Hitze vorzunehmen. Andere Schwermetalle, wie As und Hg, müssen abwesend

sein. — II. Liegt Sb in Ggw. von Cu vor, so wird der Nd. beider einige Minuten mit 5 ccm 5%ig. KOH, 10 ccm W. und  $\text{KMnO}_4$  im Überschusse (in der Regel genügt 1 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. entsprechend 0,01 g Fe) auf etwa  $70^\circ$  erwärmt, vom Cu abfiltriert, das Filtrat gekocht und vom  $\text{MnO}_2$  abfiltriert; das überschüssige  $\text{KMnO}_4$  wird durch Kochen mit Weinsäure bis zur Entfärbung zerstört. Die nun erhaltene Lsg. wird wie unter I. angegeben weiter behandelt. Es gelingt auf diese Art, den Gehalt an Sb angenähert zu bestimmen; bei Verss. mit bekannten Mengen Sb wurden 70—80% wieder gefunden. (The Analyst 36. 101—3. März. [1/2.\*]) RÜHLE.

**G. P. Pamfil**, *Analytische Notizen. Qualitative Analyse der Metalle ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium*. Nach einer Reihe von Vorprüfungen ist der schematische Analysengang folgender: Wiederholtes Eindampfen mit konz.  $\text{HNO}_3$ ; Rückstand  $\text{SnO}_2$  u.  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Aus dem Filtrat fallen mit  $\text{HCl}$ :  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ . Durch Aufkochen der filtrierten Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fällt  $\text{BiOCl}$ . Man macht dann das Filtrat mit  $\text{KOH}$  alkal., verjagt den  $\text{NH}_3$ , löst den event. Nd. mit  $\text{HCl}$  und fällt mit  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH}$ . Der Nd. enthält  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ,  $\text{U}_2\text{O}_7\text{K}_2$  und einen Teil des  $\text{Mg}$  als  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Aus dem Filtrat fallen nach dem Ansäuern mit  $\text{HCl}$  und Übersättigen mit  $\text{NH}_3$ :  $\text{AlPO}_4$  u.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Mit Ammoniumcarbonat scheidet man dann  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$  u.  $\text{Ca}$  ab, aus dem ungesäuerten Filtrat mit Ferrocyankalium das  $\text{Zn}$ , dann mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Ä. das  $\text{Cr}$ , wobei sich schließlich noch  $\text{Mg}$  u.  $\text{As}$  in Lsg. befinden, die mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  zusammen ausfallen. Trennung der einzelnen Gruppen siehe Original.

*Bestimmung von Titan in Silicaten*. Die Ggw. von Fe stört die gewöhnliche colorimetrische Best. des Ti mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Zur Umgehung dieser Fehlerquelle benutzt Vf. die Eigenschaft der Alkalipersulfate, Ferrosalze zu Ferrisalzen zu oxydieren, ohne die Salze des  $\text{TiO}_2$  in solche der  $\text{TiO}_3$  überzuführen, und ohne mit Titansalzen die bekannte Orangefärbung zu geben. Man schm. das gewogene Gemisch von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{KHSO}_4$ , nimmt in sd. W. auf, gibt 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu u. setzt zu 250 ccm der Lsg. 5 ccm konz. Kaliumpersulfatlsg. In einem gleichen Gefäß versetzt man 250 ccm 5%ig. Schwefelsäure so lange mit Ferrisulfat, bis die Lsg. den gleichen Farbton hat wie die im 1. Gefäß, und benutzt die 2. Lsg. bei der colorimetrischen Titanbest. als Vergleichsflüssigkeit, indem man sie mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dann aus einer Bürette mit Titanlsg. von bekanntem Gehalt versetzt. (Moniteur scient. [4] 24. II. 641—44. Oktober 1910.) HÖHN.

**E. Heyn** und **O. Bauer**, *Untersuchungen über Lagermetalle. Rohguß*. II. Mitteilung. (I. vgl. Vff., S. 925 und Stahl u. Eisen 31. 509—12.) Es sollte durch chemische Untersuchung ermittelt werden die chemische Zus. der Rohmaterialien ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zn}$ ) und der daraus hergestellten Gußstücke, sowie der Einfluß des fünfmaligen Umschmelzens der Gußstücke auf ihre chemische Zus. Ferner sollte durch metallographische Unters. und Festigkeitsverss. der Einfluß der Art der Herst., des wiederholten Umschmelzens und eines steigenden  $\text{As}$ -Gehalts auf Gefüge und Festigkeit des Gußstückes festgestellt werden. Das  $\text{Sn}$  enthielt weniger als 0,2% Verunreinigungen ( $\text{Cu}$  0,04%,  $\text{Pb}$  0,02%,  $\text{As}$  0,05%,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Fe}$  u.  $\text{S}$  Spuren), das  $\text{Zn}$  weniger als 1,5%  $\text{Pb}$  und weniger als 0,1% sonstige Verunreinigungen ( $\text{Pb}$  1,06%,  $\text{Fe}$  0,03%,  $\text{Cu}$ ,  $\text{S}$  u.  $\text{As}$  Spuren); für  $\text{Cu}$  ist keine besondere chemische Zus. vorgeschrieben. Die Gußstücke (Lagerschalen u. Gußstäbe) enthielten die in der umstehenden Tabelle angegebenen Werte.

$\text{S}$  war in Spuren vorhanden,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Al}$  und  $\text{P}$  fehlten völlig. Die chemische Zus. stimmt annähernd mit der von den besonderen Bedingungen für die Lieferung von Materialien für die „Preußische Staatseisenbahnverwaltung“ ge-

	Lagerschalen		Gußstäbe	
	einmal umgeschmolzen	fünfmal	Kokillenguß	Sandguß
Sn . . . . .	15,24%	15,00%	15,92%	16,05%
As . . . . .	0,19 "	0,18 "	0,20 "	0,18 "
Pb . . . . .	0,08 "	0,07 "	0,09 "	0,06 "
Cu . . . . .	84,39 "	84,57 "	83,58 "	83,56 "
Fe . . . . .	0,09 "	0 "	0,09 "	0,02 "
Zn . . . . .	0,09 "	0,10 "	0,20 "	0,20 "

forderten (84% Cu, 15% Sn, 1% Zn) überein, nur der Zinkgehalt ist zu niedrig. Der Unterschied in der chemischen Zus. der einmal und der fünfmal umgeschmolzenen Lagerschalen ist nur gering. Bei so zinkarmen Legierungen ist aber auch eine wesentliche Änderung der chemischen Zus. nicht zu erwarten, selbst wenn infolge teilweisen Überganges von Sn in SnO<sub>2</sub> eine wesentliche Änderung der Legierung eingetreten sein sollte; denn die gebildete SnO<sub>2</sub> tritt nicht aus der Legierung aus, so daß ihr Sn-Gehalt bei der Analyse mit gefunden und als metallisches Sn angegeben wird. Daß im vorliegenden Falle nach fünfmaligem Umschmelzen tatsächlich Oxydation eines Teiles des Sn zu SnO<sub>2</sub> eingetreten ist, wird durch die Prüfung u. Mk. erwiesen. Die zur Prüfung der Einw. eines As-Gehalts auf Gefüge und Festigkeit hergestellten Gußstücke enthielten 0,18—1,52% As. Die Ergebnisse der metallographischen Unters. und Festigkeitsverss. sind im Originale nachzulesen. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 63—110. Abt. 4. [Metallographie].)

RÜHLE.

**Edmund Knecht und Eva Hibbert**, *Ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Wolfram*. Das Verf. beruht auf der Reduktion des W in stark salzsaurer Lsg. mittels Zn zu Tetrachlorid und Oxydation mit Eisensalaunlg. (Rhodankalium als Indicator) in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre; das auf gleicher Grundlage beruhende Verf. von VON DER PFORDTEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 508 [1883]) verwendet zum Oxydieren KMnO<sub>4</sub>. Die Verwendung von Eisensalaun hat den Vorteil, daß die Titration auch in Ggw. von FeO vor sich gehen kann, und daß das Verf. nicht nur bei Wolframsäure des Handels u. Wolframaten, sondern auch bei Wolframstahl eine schnelle und sichere Best. gestattet. (The Analyst 36. 96 bis 98. März 1911. [7/12.\* 1910.])

RÜHLE.

**Edmund Knecht und F. W. Atack**, *Ein neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von Molybdän*. Das Verf. beruht auf der Reduktion des Mo in stark salzsaurer Lsg. mittels Zn zu MoCl<sub>3</sub> und Oxydation in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre mit Methylenblaulsg. bekannten Gehalts (vgl. KNECHT, Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists 21. 9; C. 1905. I. 777). Die Oxydation geht bis zur B. von MoCl<sub>5</sub>; der Endpunkt wird durch das Bestehenbleiben der blauen Färbung der Methylenblaulsg. angezeigt. Da FeO Methylenblau nicht reduziert, ist das Verf. auch in Ggw. von Fe, sofern es als Ferrosalz zugegen ist, ausführbar. Bei Verwendung dieses Verf. zur Unters. von Stahl ist zu berücksichtigen, daß die niederen Oxyde von Ti, W, Cr und V Methylenblau reduzieren. (The Analyst 36. 98—100. März 1911. [7/12.\* 1910.])

RÜHLE.

**E. Fleurent und Lucien Lévi**, *Über eine Methode zur genauen Bestimmung der Asche bei der Analyse der pflanzlichen und tierischen Stoffe*. Die bei den gewöhnlichen Verff. entstehenden Verluste an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> führen Vff. auf folgende Ursachen zurück. 1. Einw. der Kohle. 2. Einw. der SiO<sub>2</sub>. 3. Einw. der Fette, wodurch

ein Teil des P in Form von flüchtigen Verbb. während der Periode der Dest. der organischen Substanz mitgerissen wird. Die Methode, welche Vff. empfehlen, um die Gesamtmenge der Asche zu erhalten, besteht in folgender Arbeitsweise. 1. Die fettreichen Substanzen vorher zu entfetten. 2. Die Substanz in einem bedeckten Platintiegel bei möglichst niedriger Temp. zu verkohlen. 3. Die Kohle zu pulverisieren, in den Tiegel zurückzugeben, dort mit Kalkwasser oder Kalkmilch, welche pro 10 g Ausgangsmaterial je nach dessen Phosphorreichthum 0,040—0,150 g CaO enthält, zu befeuchten, die M. einzutrocknen und nach der SCHLOESINGSchen Methode zu veraschen. Von dem erhaltenen Gewicht ist die zugesetzte CaO-Menge in Abzug zu bringen. — Bei 3 Weizensorten betrug die Differenz des Aschengehaltes nach dem alten und neuen Verf. 7,37—8,80% (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 715—18. [13/3.\*]; Ann. Chim. analyt. appl. 16. 125—32. 15/4.) DÜSTERBEHN.

P. Carles, *Weinsäurebestimmung in den Traubentrestern in der Kälte*. Man nimmt eine Durchschnittsprobe von 200 g, sondert die Trauben ab, zerschneidet sie mit der Schere, drückt sie fest in einen gläsernen Perkolator, schichtet die Kerne und Schalen darauf und übergießt das Ganze mit einer Lsg. von 2,50 g trockener Soda oder  $K_2CO_3$  in 200 g oder so viel k. W., daß die Fl. die M. bedeckt. Nach 1—2 Stdn. ist die anfangs dunkel bis schwarz gefärbte Fl. farblos und neutral, bezw. sauer geworden; man läßt sie ab, löst in ihr von neuem 1 g Alkalicarbonat auf und gießt die wieder schwarz gewordene Fl. auf die Trester zurück. Man wiederholt diesen Prozeß alle 2 Stdn., solange sich die Fl. noch entfärbt; man verbraucht etwa 6,50 g Soda, bezw. 7 g  $K_2CO_3$  und beendet die Operation, wenn die Fl. nach 5-stdg. Stehen über den Trester noch dunkel gefärbt und deutlich alkal. ist. Man wäscht die Trester dreimal mit k. W. nach und dampft Washwasser und Auszug unter Zusatz von so viel Essigsäure, daß die Rk. noch alkal. bleibt, bei gelindem Feuer (ohne den Kp. zu erreichen) auf etwa 125 cem ein. Diese Fl. enthält das gesamte Ditartrat der Trester.

Die von ihrem Ditartrat befreiten Trester übergießt man mit W., welches 5 cem HCl enthält, zieht die Fl. alle halbe Stunden ab, um sie von neuem aufzugießen, läßt nach 3—4 Stdn. endgültig ablaufen, wäscht dreimal mit W. nach und dampft Washwasser und Auszug in der oben angegebenen Weise gleichfalls auf ca. 125 cem ein. Letztere Fl. enthält das Calciumtartrat. Man erhitzt jetzt beide Fl., die alkal. und die saure, getrennt auf dem Wasserbade, säuert die alkal. mit HCl oder Essigsäure an und trägt in beide Fll. in Zwischenräumen von 5 Min. je 10 cem gesättigte Calciumacetatlg., im ganzen 70—80 cem, ein, worauf die Weinsäure in beiden Fll. als Calciumtartrat auskrystallisiert. Nach 35—40 Minuten entfernt man das Feuer, läßt 10—20 Stdn. ruhig stehen, dekantiert die Mutterlauge, wäscht die Krystalle dreimal mit der Mutterlauge, welche mit dem gleichen Volumen W. verdünnt ist, nach, trocknet die Krystalle auf dem Wasserbade, bis sie nicht mehr anhängen, und wägt. Man multipliziert das aus dem Ditartrat stammende Calciumtartrat mit 0,723, um das Gewicht in Ditartrat zurückzuerhalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 199—202. 5/3.; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 28. 561—64. Febr.; Ann. Chim. analyt. appl. 16. 144—46. 15/4.) DÜSTERB.

A. Beythien, *Die Bestimmung des Stärkesirups in Pflaumenmarmeladen*. Es scheint, daß bzgl. der Beurteilung von Zwetschen- und Pflaumenmarmeladen die Ansicht vorwaltet, man müsse vor Berechnung des Stärkesirupgehaltes von der ermittelten spezifischen Drehung der invertierten Trockensubstanz den Wert 21,5 abziehen und erst die der Differenz entsprechende Zahl aus der JUCKENACKSchen Tabelle (JUCKENACK u. PRAUSE, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 8. 26; C. 1904. II. 735) entnehmen, wie auch JUCKENACK u. PRAUSE (l. c.)



vorschreiben. Diese Ansicht ist, wie Vf. mittels mathematischer Ableitung und mehreren Beispielen zeigt irrig. Danach ist vielmehr bei der Unters. von Pflaumenmus ohne Zusatz von Rohrzucker die Formel:  $x = \frac{100}{134,1} \times D$  anzuwenden, in

der  $x$  den prozentischen Gehalt des invertierten Extraktes an wasserfreiem Stärkesirup u.  $D$  die spezifische Drehung des Extraktes darstellt. Bei Best. des Stärkesirupgehaltes in Pflaumenmarmeladen dagegen empfiehlt sich, das JUCKENACKSche Verf. unverändert beizubehalten. Die Kritik von HÄRTEL u. SÖLLING (S. 1011) an den von BEYTHIEN u. SIMMICH (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 241; C. 1910. II. 1408) angegebenen Verf. zur Unters. von Marmeladen wird als nicht zutreffend zurückgewiesen. Vor dem von HÄRTEL u. SÖLLING (l. c.) beabsichtigten Ersatz der Tierkohle durch Bleiessig muß Vf. dringend warnen, da die Behandlung mit Tierkohle ein integrierender Bestandteil des JUCKENACKSchen Verf. ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 271—80. 1/3. 1911. [18/12. 1910.] Dresden. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

**Charles Granvigne und Gaston Cassez, Der Wert von physikalischen und chemischen Bestimmungen in der Milch und dem daraus gewonnenen Fette für den Nachweis von Milchverfälschungen.** Vf. haben in zahlreichen einwandfreien Milchproben den Gehalt an fettfreier Trockensubstanz, Milchzucker, Casein und Asche bestimmt, um Durchschnittswerte für die Begutachtung verdächtiger Milchproben zu bekommen. Betreffs Einzelheiten, besonders des reichhaltigen Tabellenmaterials, muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. des Falsifications 4. 77—85. Febr. Boulogne-sur-Mer. Laboratoire départemental.) GRIMME.

**O. Jäggi u. J. Thomann, Zur Katalasebestimmung der Milch.** Definition der „geformten Fermente“ (Katalase, Peroxydase, Reduktase) nebst Angaben über ihre vermutliche Herkunft. Nähere Angaben über Wesen u. Ausführung der Katalasebestimmung nebst Beschreibung der nötigen Apparatur nach GERBER u. OTTKER (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 316—27; C. 1910. II. 599), resp. GERBER und LOBECK (Jahresbericht der Molkereischule Rüti 1909). Nach den Verss. der Vf. sind folgende Grenzzahlen mit den verschiedenen, gebräuchlichsten App. einander gleichzustellen:

2,5 ccm Gasentw. mit App.	KÖNIG	aus 15 ccm Milch und 5 ccm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3,0 ccm „ „ „	KÖSTLER	„ 10 ccm „ „ 5 ccm „
4,0 ccm „ „ „	LOBECK	„ 9 ccm „ „ 5 ccm „

Höhere Katalasegehalte machen Stallproben und mkr. Unters. auf Leukocyten nötig. Es folgen eine Reihe von Analysen von Säuglingsmilch, Marktmilch u. abnormaler Milch. Die Katalasebest. gestattet folgende Schlüsse: Eine Erhöhung kann durch einen vermehrten Gehalt an Leukocyten bedingt sein; der Gehalt an Katalase steht in deutlichem Verhältnis zum Alter der Milch und zu der bei der Gewinnung angewandten Reinlichkeit. Keine Beziehung besteht zwischen Katalasegehalt u. dem Gehalte der Milch an Fett und Trockensubst., sowie dem Säuregrade. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 129—37. 11./3.; 145—50. 18./3. Bern.) GRIMME.

**G. Blanc, Biologische Methoden und der Nachweis von Pferdefleisch in Metzgererzeugnissen.** Vf. gibt eine Übersicht über das Wesen der biologisch-chemischen Methoden u. weist vor allem auf die Präcipitinrk. zum Nachweis von Pferdefleisch hin. (Ann. des Falsifications 3. 516. Dezember 1910. Armeekonserven-Lab.) GRIMME.

**G. Blanc**, *Die Glykogenmethode und der Nachweis von Pferdefleisch in Metzgereiprodukten.* (Vgl. das vorstehende Ref.) Besprechung der Methode, auf Grund der Anwesenheit von Glykogen den Nachweis von Pferdefleisch in Wurstwaren zu erbringen. Vf. weist nach, daß schon bei einem Gehalte von 0,5—1% Stärke in der betreffenden Ware der Nachweis unmöglich ist. (Ann. des Falsifications 4. 1—3. Januar. Armeekonserven-Lab.) GRIMME.

**G. Blanc**, *Biologische Methoden und der Nachweis von Pferdefleisch in Metzgereiprodukten.* (Vgl. die vorstehenden Referate.) Angaben über Herst. des Pferdefleischantiseraums und Best. des Wirkungswertes. Der Untersuchungsgang für den Nachweis von Pferdefleisch ist in kurzen Zügen folgender: 1. Rohe Wurstwaren: Möglichst sterile Entnahme von 25 g fettfreier Substanz aus der Mitte, 48 Stdn. bei ca. 0° ausziehen mit 30—40 ccm NaCl-Lsg. (8,5‰), filtrieren u. Rückstand auspressen. Vereinigte Auszüge zentrifugieren. Verdünnen von 1 ccm klarer Lsg. auf 20 ccm mit NaCl-Lsg. Herstellung von Vergleichslsgg. aus reiner Schweine-, resp. Schweine-Rinderwurst. Vier Reagiergläser von 10 mm Weite und 10 cm Länge werden wie folgt beschildert: Nr. I. 1 ccm der fraglichen Lsg. Nr. II. do. Nr. III. 1 ccm Lsg. aus Schweinewurst. Nr. IV. 1 ccm Lsg. aus Schweine- u. Rinderwurst. Zugaben von 0,1 ccm Antiserum zu I, III und IV, zu II 0,1 ccm normales Kaninchenserum. Bei Anwesenheit von Pferdefleisch (5% und darüber) trübt sich I in 1—2 Minuten, die Trübung verstärkt sich allmählich und bleibt einige Stdn. bestehen. 2. Gekochte Wurstwaren: Probenahme u. Verarbeitung wie bei 1. Zentrifugieren des Auszuges, Erwärmen der Lsg. auf 90—95° u. abermaliges Zentrifugieren. Sonst wie bei 1. (Ann. des Falsifikations 4. 49—57. Febr. Armeekonserven-Lab.) GRIMME.

**G. Blanc**, *Untersuchung von Metzgereiprodukten.* (Vergleiche die vorstehenden Referate.) Bei Beanstandungen verdorbener Wurstwaren ist es niemals ausgeschlossen, daß bei der langen Dauer der Unters. vom Beklagten behauptet wird, daß die Ware erst während der Unters. verdorben sei. Um diesem Einwurf zu begegnen, empfiehlt Vf., daß Untersuchungsobjekt bei ca. 0° und genügend feucht aufzubewahren u. die bakteriologische Unters. sofort in Angriff zu nehmen. (Ann. des Falsifikations 4. 131—33. März. Armeekonserven-Lab.) GRIMME.

**P. Carles**, *Über die Bestimmung der Stärke in den Fleischwaren.* Vf. hat 30 g zerkleinerte Leber mit 300 ccm W., welches 3 g HCl enthielt, 6 Stdn. am Rückfußkühler gekocht u. in dem neutralisierten, durch Bleiacetat gereinigten Auszug den vorhandenen Zucker mittels FEHLINGScher Lsg. titriert. Gefunden wurden in Entenleber 1,55% reduzierende Stoffe = 1,39% Stärke, in Gänseleber 2,15, bezw. 1,93‰, in Rindsleber 2,48, bezw. 2,23‰, in Schweineleber 3,09, bezw. 2,77‰, in Kalbsleber 8,90, bezw. 8,01‰. Bei der Analyse von Pasteten, welche Leber verschiedener Tiere enthalten, kann diese B. von reduzierenden Stoffen in der Leber bei der Best. der Stärke eine Fehlerquelle werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 89—90. März.) DÜSTERBEHN.

**J. Sanarens**, *Fette von Tieren, welche mit Baumwollsaatmehl gefüttert waren.* Vf. hat Kühe und Schweine mit Baumwollsaatmehl gefüttert und die Fette derselben sowohl nach HALPHEN, als auch mit AgNO<sub>3</sub> auf Baumwollsaatöl geprüft und in beiden Fällen positive Rk. bekommen. Die Rk. nach HALPHEN war so stark, daß eine Verfälschung mit bis zu 4,5% Baumwollsaatöl vorgetäuscht werden kann. Die Fettsäuren reagierten dagegen nicht mit AgNO<sub>3</sub>. Vf. schlägt daher vor, stets auch diese Rk. vorzunehmen, um eine Verfälschung einwandfrei nach-

zuweisen. In einer Tabelle gibt Vf. Aufschluß über die Konstanten der untersuchten Fette. (Ann. des Falsifications 4. 72—75. Februar. Le Havre. Städt. Untersuchungsamt.) GRIMME.

Léon Bussard, *Die Grünfärbung der Rapskuchen*. Indische Rapskuchen sind sehr oft mit 0,75—1% Soda versetzt, um dadurch die grüne Farbe europäischer Ware vorzutäuschen. Für die Entscheidung der Provenienz sollte stets nur die mkr. Analyse maßgebend sein. (Ann. des Falsifications 4. 75—77. Februar. Paris. Samenkontrollstation.) GRIMME.

Eduard Herzog, *Zum Nachweise des Fuselöls in Trinkbranntwein*. Die Rk. von HOLLÄNDER (Münch. med. Wchschr. 57. 82; C. 1910. I. 671) zum Nachweise von *Amylalkohol* ist eine ausgesprochene Furfurolreaktion und die von HOLLÄNDER (l. c.) dafür aufgestellte Reaktionsgleichung unbegründet. Die Rk. ist weit weniger empfindlich als die bisher dafür angewendeten Rkk. und wird auch durch zahlreiche Stoffe, die als Zusätze zu Trinkbranntweinen Verwendung finden, besonders durch Benzaldehyd, Fenchelöl und Zimtöl, ausgelöst. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 21. 280—82. 1/3. 1911. [21/12. 1910.] Czernowitz. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.) RÜHLE.

Worth Hale, *Biologische Wertbestimmung von Drogen*. Eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur über die Wertbestimmung von Drogen mittels Tierverss. Berücksichtigt sind die Extrakte der Digitalisgruppe: Strophantin, Convallamarin, Digitoxin, Digitalin (Deutsch), Digitalein und Digitalin (Französisch), außerdem Ergotin. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Amer. Journ. Pharm. 83. 97—111. März. Washington. Hyg. Lab.) GRIMME.

L. Grimbert, *Über die Trennung des Urobilins von seinem Chromogen*. Frischer Harn enthält kein freies Urobilin, sondern dessen Chromogen, das *Urobilinogen*, welches beim Schütteln des Harns mit Chlf. in dieses übergeht. Durch Zusatz eines geeigneten Oxydationsmittels, wie Jod, wird das Urobilinogen in Urobilin verwandelt, welches in üblicher Weise durch alkoh. Zinkacetatlg. nachgewiesen wird. Das Urobilinogen gibt ferner beim Erhitzen seiner Chloroformlg. mit einer 2% ig. Lsg. von p-Dimethylaminobenzaldehyd, dem EHRlichsen Reagens, unter Zusatz von etwas A. eine purpurrote Färbung, freies Urobilin dagegen nicht. Schüttelt man eine Chloroformlg. des Urobilinogens mit einer Phenolphthalein gegenüber neutralen Dinatriumphosphatlg., so geht von dem Chromogen nichts in die wss. Lsg. über, während freies Urobilin von dieser Lsg. leicht aufgenommen wird. Verwendet man dagegen eine stark verd. Natronlauge oder eine mit einigen Tropfen 10% ig. Natronlauge versetzte Dinatriumphosphatlg., so wird das Urobilinogen von der wss. Fl. glatt aufgenommen, welche dasselbe nach vorausgegangenem Ansäuern mit Phosphorsäure wieder an Chlf. abgibt. Auf diese Weise läßt sich in einem Harn das Urobilin von seinem Chromogen trennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 727—28. [13./3.\*].) DÜSTERBEHN.

R. Becker, *Einiges über das Kautschuktetrabromid nach Hübener*. Vf. hält seine gegen die HÜBENERSche Methode erhobenen Einwände (vgl. S. 515) aufrecht, die sich in der Hauptsache gegen die Annahme richteten, daß auch bei Ggw. von Faktis die ausschließliche Behandlung mit h. W. genüge, um ein chemisch reines *Kautschuktetrabromid* zu erhalten, und daß Gutta kein dem Kautschuktetrabromid entsprechendes Bromid gebe. (Gummi-Ztg. 25. 675—78. 10/2.) ALEXANDER.

**Gerhard Hübener**, *Einiges über das Kautschuktetrabromid nach Hübener*. Nochmalige Erwiderung auf die Ausführungen BECKERS (vgl. das vorst. Ref.). (Gummi-Ztg. 25. 751—52. 24/2.) ALEXANDER.

**C. Bartsch**, *Vorbereitung von Pergamentpapier für die mikroskopische Untersuchung*. Während sich gewöhnliches Papier durch Kochen mit 1%ig. NaOH und nachfolgendem Schütteln mit Granaten leicht zerfasern läßt, ist dies bei Pergamentpapier nicht der Fall, da das beim Pergamentierungsvorgang aus Cellulose entstehende Amyloid in Lauge unl. ist. Dagegen führt zum Ziel Behandeln des Papierses in 50 ccm verd.  $H_2SO_4$  (gleiche Raumteile konz.  $H_2SO_4$  [D. 1,84] u. W.) von 50—60° unter kräftigem Umrühren. In der Regel ist die Zerfaserung in 2 bis 5 Min. vollständig; erweist sich der Zellstoff u. Mk. stark angegriffen, so hat die Einw. der  $H_2SO_4$  zu lange gedauert. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 61—62. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

### Technische Chemie.

**Ed. Donath und A. Indra**, *Über leicht entglasendes Glas*. Ein Glas zeigte in besonders hohem Grad Entglasung. Die erhitzten, porzellanartig erscheinenden Stellen waren von einer bläulich opaleszierenden oder himmelblauen Zone umgeben, so daß die Entglasung als Vorlesungsdemonstration gezeigt werden konnte. Dieses Glas hatte die Zus.:  $SiO_2$  67,72,  $BaO$  7,98,  $Al_2O_3$  6,63,  $CaO$  11,55,  $MgO$  0,61,  $K_2O$  0,93,  $Na_2O$  4,52%. D. des nicht entglasten Glases 2,523; D. des entglasten 2,528. Das entglaste Glas gab bei der Zers. mit HCl den größten Teil von  $BaO$  u.  $CaO$  an die Lsg. ab, was für die GRÖGERSche Annahme (DINGLERS Polytechn. Journ. 1889. 297) spricht, daß bei der *Entglasung* eine Trennung der einzelnen Silicate voneinander stattgefunden hat. Die entglasten Stücke geben schon beim Erhitzen bis zur nicht vollständigen Schmelzung wieder eine ganz durchsichtige Glasmasse. Ein solches Glas, in welchem ein Teil des Alkalisilicats durch Kalk- oder Barytsilicat ersetzt ist, scheint besonders leicht entglasbar zu sein. (Sprechsaal 44. 160. 16/3. Lab. f. chem. Technologie I. Deutsche techn. Hochschule Brünn.) BLOCH.

**Otto Ruff**, *Über die Fabrikation dichten Steinzeugs aus westpreußischen Tonen*. In tertiären, Braunkohle führenden Schichten bei Danzig finden sich zwei abnorm eisenreiche, auch Schwefeleisen enthaltende Tonarten, über der Braunkohle eine an Tonsubstanz sehr reiche, unter der Braunkohle eine an Tonsubstanz ärmere, an Feldspat reichere. Die an Tonsubstanz reiche beginnt gegen 1400° wenig zu sintern und schm. bei etwa 1750°, die tonsubstanzärmere sintert bei 1250°, erweicht über 1350° und schm. bei etwa 1400° zu einem grünen Glas. Die rationelle Analyse ergab: 85% Tonsubstanz, 12% Quarz, 2,4 bis 3% Feldspat, bzw. 38, 52 u. 10%. Die Totalanalyse der ersteren Tonart erbrachte: 47,7%  $SiO_2$ , 23,9%  $Al_2O_3$ , 9,0% Fe (zum Teil als  $Fe_2O_3$ ,  $FeS_2$  und  $FeSO_4$  vorhanden), 3,4%  $CaO$ , 2,0%  $MgO$ , 0,87%  $K_2O$ , 3,6% S, 11% Glühverlust. Die zweite Tonart enthielt 14,4% Fe und ca. 2,8% S. — Anschließend werden Verss. beschrieben, welche die Eignung dieser Tone zur Fabrikation dichten Steinzeugs dartun. (Sprechsaal 44. 157—59. 16/3. Anorg. u. elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Danzig.) BLOCH.

**Ernst Stern**, *Über die Anwendung physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden auf die Zementforschung*. Es wird empfohlen, die Gefüglehre des Zementes zur Grundlage einer wissenschaftlichen Zementforschung zu machen (vgl. Vf., K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 173; C. 1910. II.

250) und zusammenfassend die damit bereits erreichten Einblicke in die Natur u. Zus. des Zementes besprochen. (Zbl. f. Chemie u. Analyse d. Hydraul. Zemente 1. 167—70. Nov. [31/10. 1910.] Berlin.) RÜHLE.

Leopold Jesser, *Über den Einfluß der Magnesia auf den Mineralbestand des Portlandzementes.* (Vortrag auf der XV. ordentl. Generalversammlung des Vereins der österr. Zementfabrikanten am 29/3. 1909 in Wien.) Charakteristisch für das Magnesiatreiben von Portlandzement ist das späte Einsetzen der Zerstörung des bereits erhärteten Mörtels, beruhend auf dem späten Beginn der Hydratisierung. MgO kommt im Zement zum Teil krystallisiert vor, entsprechend dem natürlich vorkommenden Minerale Periklas. Der Übergang der amorphen MgO in die krystallisierte Form, die durch Hydratisierung das Treiben verursacht, geht während des Sinterns nur langsam vor sich; hiermit stimmt die Beobachtung DYCKERHOF'S überein, daß die schädliche Wrkg. der MgO mit der Brenndauer zunimmt. Es ist anzunehmen, daß geringe Mengen MgO im Zementklinker als Silicat vorhanden sind; dagegen ist man nach den neuesten Forschungen berechtigt, anzunehmen, daß Aluminate, wie bisher behauptet wurde, beim Sintern von Portlandzement nicht entstehen können. (Zbl. f. Chemie u. Analyse d. Hydraul. Zemente 1. 39 bis 44. März. 1910.) RÜHLE.

E. Dittler u. L. Jesser, *Über einige thermochemische Versuche an sinternden Portlandzement-Rohmehlen.* Versuche von JESSER. Es wurde die Wärmetönung beim Lösen von ungar gebrannter Portlandzement-Rohmasse, bezw. Klinkern verschiedener Herkunft bestimmt. Die Sinterung ist ein endothermer Vorgang, und die zuzuführende Wassermenge je nach der Herkunft der M. verschieden. — Versuche von DITTLER. Der Sinterungsprozeß wurde thermisch u. mkr. untersucht. Bei 1350 und 1500° setzte ein endothermer Prozeß ein, der von 1425—1430° durch eine stark exotherme Rk. unterbrochen wird. Im Heizmikroskop gewahrt man bei 1375° ein starkes Zusammensintern, und bei 1425—1450° eine plötzliche Krystallausscheidung (Alit mit wenig Celit; Belit u. Felit fehlen). Rasches Hineinbringen der Rohmasse in den auf 1200° erhitzten Ofen ist für den Sinterungsprozeß günstiger als langes Vorwärmen. Zwischen 1100 und 1350° finden in der vorgebrannten Rohmasse keine thermisch wahrnehmbaren Umsetzungen statt. (Zbl. f. Chemie u. Analyse d. Hydraul. Zemente 1. 71—78. Ende Mai. [19/4.] 1910. Wien. Mineral. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

H. J. Coe, *Mangan in Gußeisen und die Volumveränderungen während der Abkühlung.* Vf. studierte den Einfluß des Mangengehaltes auf Gußeisen mit dem *Extensometer* von TURNER (Beschreibung u. Abbildung s. im Original; vgl. auch TURNER, Journ. of the Iron and Steel Inst. 1906. I. 48). Außerdem wurden die Legierungen thermisch und mkr. untersucht und die Härte mit dem SHORESchen Skleroskop bestimmt. I. Versuche mit weißem Eisen. Während das reine kohlenstoffhaltige Eisen sich beim Erstarren nicht ausdehnte, zeigte das Mn-haltige Eisen unabhängig von Kohlenstoffgehalt eine Ausdehnung, welche mit dem Ende der Erstarrung aufhörte. Die Kurve der Abhängigkeit dieser Ausdehnung vom Mn-Gehalt zeigte mehrere Maxima (bei 2, 7, 12, 16,3% Mn, höchstes Maximum konstant von 21 bis mindestens 39%) und Minima (bei 0, 5, 10, 15,3 19% Mn entsprechend der Existenz von reinem Fe<sub>3</sub>C, 8Fe<sub>3</sub>C·Mn<sub>3</sub>C, 4Fe<sub>3</sub>C·Mn<sub>3</sub>C, 2Fe<sub>3</sub>C·Mn<sub>3</sub>C, 3Fe<sub>3</sub>C·2Mn<sub>3</sub>C). Mn erniedrigt ferner unabhängig vom C-Gehalt die Temp. der primären Ausscheidung, bei mehr als 20% Mn auch die eutektische Temp. Bei 4,05% C, 26—28% Mn scheint ein praktisch reines Eutektikum (eutektische Temp. 15° unter der des reinen Kohlenstoffeisens) von Fe<sub>3</sub>C·Mn<sub>3</sub>C und Eisenmischkrystall zu bestehen. Mn erniedrigt die Temp. von Ar<sub>1</sub> um ca. 20° für je 1% Mn; die

Dauer dieses Haltepunktes nimmt mit wachsendem Mn-Gehalt allmählich ab, bis er, bei etwa 10%, verschwindet. Der Perlit wird bis 5% Mn feiner, mehr sorbitisch; das freie Carbid scheidet sich aus der festen Lsg. ab. Oberhalb 5% Mn bleibt die feste Lsg. beim Abkühlen im wesentlichen unverändert. Die Härte nimmt zu bis 6,3% Mn, fällt darauf bis 12%, wonach sie steigt u., nach leichtem vorübergehenden Abnehmen bei 19%, bis über 23% konstant bleibt.

II. Versuche mit grauem Eisen. Der Mn-Zusatz veranlaßt ebenfalls eine Ausdehnung der Legierungen beim Erstarren; die Verhältnisse sind hier jedoch weniger übersichtlich infolge der Graphitausscheidung als bei dem weißen Eisen. Nach einem Fallen bis 1,6% wurde die Ausdehnung größer mit dem Mn-Zuwachs (Maximum bei 10%, Minimum bei 17,5%). Die Temp. der primären Ausscheidung steigt auf Zusatz der ersten wenigen Prozente Mn, um dann schließlich bis auf 1100° für Legierungen mit 7—17,5% Mn zu fallen. Der Perlitpunkt verschwindet plötzlich bei 3,5—4% Mn. Eine Abnahme des Graphitgehaltes (unter gleichzeitiger Zunahme des gebundenen Kohlenstoffs) macht sich erst bei mehr als 17,3% Mn bemerkbar. Die Schwindung des grauen Eisens nimmt mit zunehmendem Mn-Gehalt zu, aber stets weniger als bei dem weißen Eisen. Die Härte der Proben stieg mit dem Mn-Zuwachs bis 2% Mn, fiel darauf bis 2,65%, stieg dann bis 4%, um dann gleichmäßig zuzunehmen. (Metallurgie 8. 102—18. 22/2.; Journ. of the Iron and Steel Inst. 1910. Sept. Birmingham.) GROSCHUFF.

A. Hague und T. Turner, *Der Einfluß des Siliciums auf reines Gußeisen.* (Vgl. TURNER, Journ. Chem. Soc. London 47. [Trans.] 577. [1886.]; Journ. of the Iron and Steel Institute 1906. I. 48; ferner Metallurgie 6. 371; C. 1909. II. 382 und vorsteh. Ref.) Amerikanisches Wascheisen mit 3% Kohlenstoff zeigt ein geringes Lösungsvermögen für Ferrosilicium; größere Mengen Si (bis zu 20%) wurden erst aufgenommen, als man den C-Gehalt durch Zusatz von Bessemerstahl auf 1% erniedrigte. Durch Si-Zusatz geht weißes Eisen allmählich in graues über. Die Temp. des Graphiteutektikums steigt durch Zusatz von 4,83% Si von 1136/38 auf 1161°, die des Perlitpunktes von 700 auf 795°. Zusatz von 0,5% Mn erniedrigt den Perlitpunkt (bei 3% Si um 87°), während der gebundene Kohlenstoff von 0,84 auf 0,22 fällt (die primäre Graphitausscheidung sinkt gleichzeitig, während die sekundäre wächst). — Reines Wascheisen zieht sich während und nach dem Erstarren gleichmäßig zusammen u. zeigt nur zwei unbedeutende Haltepunkte (Eutektikum- u. Perlitausscheidung). Ein Si-Zusatz veranlaßt eine Ausdehnung beim Erstarren, auch wenn sich kein Graphit bildet. Die Härte des Wascheisens steigt bei einem Si-Zusatz bis 1%, fällt dann, während das vorher weiße Material grauen Bruch annimmt, (bis 2%) u. steigt darauf abermals. (Metallurgie 8. 118—24. 22/2.; Journ. of Iron and Steel Inst. 1910. Herbst.) GROSCHUFF.

M. Oknow, *Zur Frage über den inneren Aufbau des perlitischen Stahles.* Zur Erforschung der Raumverteilung der Strukturelemente in Schlifflinien empfiehlt Vf. den Schliff mehrere Male abzuschleifen und jedesmal die gleiche Stelle (markiert durch ein mit einer feinen Nadel einzukratzendes Kreuz, welches seinerseits durch dreieckige Einkerbungen an den Kanten fixiert wird) zu photographieren. Nach dieser Methode konnte Vf. die Anschauung OSMONDS, daß der Perlit nicht aus einzelnen Körnern, sondern aus einer einheitlichen zusammenhängenden Grundmasse besteht, in der Ferrit und Zementit als isolierte, mehr oder weniger große Körner auftreten, bestätigen. (Metallurgie 8. 138—39. 8/3. Petersburg. Metallurg. Lab. des polytechn. Inst.) GROSCHUFF.

Eug. Prost, *Versuche über den Einfluß von Kalk auf den Gehalt gerösteter Blenden an Schwefel.* Die mit Hinsicht auf die Zinkindustrie angestellten Verss.

ergaben, daß eine bedeutende Menge des Kalks, der in den Chargen vorhanden ist, während des Röstens sulfatisiert wird, u. daß das gebildete Calciumsulfat bis zum Ende der Operation unverändert bleibt. — Ist der Kalk einmal hydratisiert, so reagiert er mit feuchtem Zinksulfat u. verwandelt dieses mehr oder weniger vollständig in unl. Hydrat. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 103—15. Febr. [20/1.] Lab. f. Metallurgie Univ. Lüttich.)

BLOCH.

G. Horsin-Déon, *Die Zuckerindustrie in Formosa*. Vf. schildert das primitive, von den Eingeborenen ausgeübte Verf. zur Darst. von „chinesischem Zucker“ und die von den Japanern eingerichtete moderne Zuckerindustrie u. ihre Verff. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 28. 613—24. März.)

PINNER.

P. Zilchert, *Zur Kenntnis der Kautschukharze*. Vf. berichtet über Verss. durch die festgestellt werden sollte, in welchen Zeiten unter gleichen Versuchsbedingungen eine erschöpfende Extraktion von Kautschukproben mit Aceton stattfindet. Die Verss. ergaben, daß die Löslichkeitsverhältnisse der *Kautschukharze* bei gleichen Versuchsbedingungen gar nicht so verschieden sind, wie bisher angenommen worden ist. Es herrscht sogar im Gegenteil bezüglich des größten Teiles der Harze insofern eine bemerkenswerte Übereinstimmung, als aus harzreichen Kautschuksorten in derselben Zeit absolut mehr, aber, bezogen auf den Gesamtharzgehalt, ungefähr dieselben Mengen extrahiert werden, wie aus harzarmen Sorten. Nur bezüglich der letzten zu extrahierenden Anteile herrscht größere Verschiedenheit. Jedenfalls scheint eine ca. 10-stdg. Extraktionsdauer bei intensiver Arbeit des Extraktors Resultate zu ergeben, die in weitaus den meisten Fällen für technische Zwecke von genügender Genauigkeit sein dürften. (Gummi-Ztg. 25. 716—17. 17/2. [Jan.] St. Petersburg. Lab. der Russian-American India Rubber Co. „Treuholnik“.)

ALEXANDER.

Eugen Seidl, *Über die Wirkung des Bleioxyds bei der Heißvulkanisation des Kautschuks*. Vf. beschreibt Verss., die er mit Hilfe eines dem vorliegenden Zwecke angepaßten Calorimeters ausführte, u. zieht aus den Ergebnissen dieser Verss. die folgenden Schlüsse:

Die die *Vulkanisation beschleunigende Wirkung des Bleioxyds* kommt dadurch zustande, daß in den PbO enthaltenden Mischungen eine höhere Temp. herrscht, als in einer gleichzeitig geheizten, andere Minerale enthaltenden Kautschukmischung. Die erhöhte Temp. dieser Bleioxydmischungen, welche auch höher ist als die der Umgebung, entsteht zum Teil durch die Rk. zwischen PbO u. H<sub>2</sub>S. H<sub>2</sub>S entsteht durch die Einw. von S auf die Harze und sonstige Verunreinigungen des Kautschuks. Diese Rk. geht aber nur dann mit genügender Schnelligkeit vor sich, wenn der entstehende H<sub>2</sub>S sofort gebunden wird. Durch die Selbsterwärmung wird die Rk. zwischen S und organischer Substanz sehr beschleunigt. Sind die organischen Verunreinigungen verzehrt, so sinkt die Temp. im Vulkanisiergut. Entfernt man aus dem Kautschuk einen Teil der Verunreinigungen, z. B. aus Para die Harze durch Extraktion, so tritt auch nur eine geringe Temperaturerhöhung ein, und mit ihr eine geringere Beschleunigung der Vulkanisation. Entfernt man die Verunreinigungen vollständig, so bleibt bei Anwesenheit von PbO jede Wrkg. aus. Das vulkanisierte Prod. enthält dann auch nur Spuren PbS, die der Nebenrk. zwischen PbO u. S entstammen. Setzt man dem teilweise von seinen Verunreinigungen befreiten Kautschuk mit S reagierende organische Substanzen zu, so tritt die beschleunigende Wrkg. der Bleiglätte wieder ein.

Nach den Unterss. von C. O. WEBER (Gummi-Ztg. 16. 564) ist der Vulkanisationsprozeß eine endothermische Rk. Ein Teil der bei Anwesenheit von PbO

entwickelten Wärme wird deshalb zum Vulkanisationsprozeß verbraucht u. gelangt nicht zur Wahrnehmung. Die vulkanisationsbeschleunigende Wrkg. von PbO läßt sich demnach auf eine thermische Rk. zurückführen.

Es wird sodann die Frage erörtert, ob auch durch andere thermische Rkk. sich eine gleiche Wrkg. erzielen lasse. Es müßten dazu die folgenden Bedingungen erfüllt sein: 1. Beginn der Wärmeentw. bei Vulkanisationstemp., am besten beim F. des Schwefels; 2. vollkommene Abwesenheit von W.; 3. genügende Wärmemenge, um eine Temperaturerhöhung um 10—15° herbeizuführen. Es konnte bis jetzt nur eine Rk. gefunden werden, welche diesen Bedingungen entspricht, und zwar die Rk. zwischen Natriumsuperoxyd und Schwefel. Die Verss. ergaben, daß Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tatsächlich eine analoge Wrkg. hervorruft, wie PbO, doch dürfte technisch die Verwendung von Natriumsuperoxyd als vulkanisationsbeschleunigendes Mittel nicht in Frage kommen, da Kautschukwaren, welche 5% Na<sub>2</sub>S und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthalten, nicht verwendet werden können. Ein die Vulkanisation beschleunigendes Mittel, das nicht die unangenehmen Eigenschaften des Bleioxyds — Giftigkeit u. dunkle Färbung — besitzt, würde von großem technischen Werte sein.

Einzelheiten über die Ausführung der Verss. sind dem Original zu entnehmen. (Gummi-Ztg. 25. 710—13. 17/2. 748—51. 24/2. Wien. Lab. d. Österreichisch-Amerikanischen Gummiwarenfabrik.)

ALEXANDER.

**B. Kohnstein**, *Chemismus und Fortschritte in der Gerbereitechnik*. (Vortrag im Verein österr. Chemiker am 19/11. 1910.) Kurzer Abriß der Entw. der Gerberei und zusammenfassende Darst. des Baues und der Eigenschaften der Haut, der Vorarbeiten zum Gerbvorgang, der vegetabilischen Gerbstoffe und der Lederbereitung mit ihnen, ferner der Herst., Entfärbung und Klärung der Gerbstoffextrakte, der Mineral- und Fettgerbung und der Theorie des Gerbvorganges. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 54—59. 1/3. 70—73. 15/3.)

RÜHLE.

## Patente.

**Kl. 12a. Nr. 233588** vom 5/6. 1907. [10/4. 1911].

**Carl Hermann Mehner**, Velten (Mark), *Verfahren zum Eindampfen oder Erwärmen von Flüssigkeiten aller Art*, dadurch gekennzeichnet, daß die in feiner Verteilung in den Verdampfapp. eingeführte Fl. strahlender Wärme ausgesetzt wird unter möglicher Vermeidung des Antreffens der Tropfen an die h. Wand. Das Verf. ist besonders geeignet zum Eindampfen von Mus, Fruchtsaft, Milch, überhaupt für alle leicht durch Hitze zersetzlichen Substanzen. Das Verf. ist ferner vorteilhaft für solche Eindampfprozesse, bei denen die Wand Schaden leiden könnte, z. B. beim Eindampfen von Laugen (Chlormagnesiumlauge, Natronlauge), bei der Dampferzeugung aus hartem, Kesselstein bildendem W.

**Kl. 12g. Nr. 233640** vom 19/9. 1909. [13/4. 1911].

**Siemens & Halske**, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Zerlegung gasförmiger Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß die gasförmigen Verb. der Einw. eines Amalgams der Metalle der seltenen Erden, der Alkali- oder Erdalkalimetalle unterworfen werden.

**Kl. 12i. Nr. 233517** vom 19/2. 1910. [10/4. 1911].

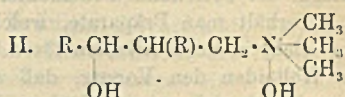
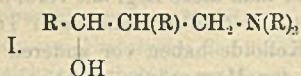
**Carl Dreymann**, Düsseldorf, *Verfahren zur Verarbeitung des bei der Raffination organischer Produkte abfallenden Säureteers*. Der Säureteer wird durch



Kneten in einer indifferenten Fl., z. B. Benzin oder Petroleum, in S. und Pech getrennt.

Kl. 12o. Nr. 233519 vom 22/3. 1910. [8/4. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Olefinalkoholen der Formel*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{R}) : \text{CH}_2$  ( $\text{R} = \text{Wasserstoff}$  oder  $\text{Alkyl}$ ). Man kann  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone leicht dadurch in *Olefinalkohole* von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CR} : \text{CH}_2$  ( $\text{R} = \text{Wasserstoff}$  oder  $\text{Alkyl}$ ) überführen, daß man sie zunächst in bekannter Weise mittels Ammoniak, Methylamin oder Dimethylamin in Ketonbasen von der Formel  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{R})_2$  umwandelt, diese zu den Oxybasen (I.) reduziert und die hieraus durch erschöpfende Methy-



lierung u. nach bekannten Methoden erhältlichen Ammoniumhydroxyde (II.) durch Erhitzen spaltet, wobei sie in *Olefinalkohole*, Trimethylamin und W. zerfallen. — Das durch Vereinigung von *Methylenäthylmethylketon*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$ , mit wss. Dimethylamin erhältliche  $\beta$ -*Acetylpropyldimethylamin*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , ist ein farbloses, ll., coniuartig riechendes Öl, Kp.<sub>12</sub> 51,5°. Es wird mit Natriumamalgam oder elektrolytisch zu *2-Methyl-3-oxybutyldimethylamin*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , reduziert; dieses bildet ein farbloses, piperidinartig riechendes, mit W. mischbares Öl, Kp.<sub>16</sub> 64–66°, Kp.<sub>700</sub> 166–167°. Sein Jodmethylat schm. bei 154° und gibt mit frisch gefälltem Silberoxyd die freie Ammoniumbase, nach der Konzentration einen Sirup, der bei 140–160° in W., Trimethylamin und *Isopropenylmethylcarbinol* zerfällt. Diese Verb. ist ein farbloses, in W. wl. Öl von schwachem, eigenartigem Geruch, Kp. 113–115°. Beim Oxydieren mit Chromsäuregemisch tritt der stechende Geruch von *Methylenmethyläthylketon* auf. Der *Olefinalkohol* wird auch erhalten, indem man *2-Methyl-3-oxybutyldimethylamin* durch Erhitzen mit der berechneten Menge *Chlormethyl* im Autoklaven auf 80° in das entsprechende Ammoniumchlorid verwandelt u. letzteres, ein zähes, in W. ll. Öl, mit konz. Natronlauge der Dest. unterwirft. — Zur Darst. des *3-Oxybutyldimethylamins* dient die durch direkte Vereinigung von *Methylenaceton*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , u. Dimethylamin entstehende *Ketonbase*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , ein farbloses, in W. ll. Öl, Kp.<sub>14</sub> 39–45°. Das durch Reduktion daraus erhältliche *3-Oxybutyldimethylamin*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , ist ein farbloses, in W. ll., piperidinartig riechendes Öl, Kp. 150–155°. Es dient als Ausgangsmaterial zur Darst. von *Vinylmethylcarbinol*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , farbl. Öl, Kp. 98–100°; in W. wl. — Die *Olefinalkohole* sollen zur Darst. pharmazeutischer Prodd. oder anderer technisch wichtiger Körper Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 233589 vom 21/12. 1909. [10/4. 1911].

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Formylcellulosen*, dadurch gekennzeichnet, daß man der Einw. konz. Ameisensäure solche *Cellulosehydrate* unterwirft, die bei der Kunstseidenfabrikation als Nebenprodd. abfallen. Als solche kommen in Betracht denitrierte Nitrocellulosefäden, Glanzstofffäden (Kupferammoniakverf.) und Viscosefäden. Die Lsg. erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Erwärmung auf 40–50° wird sie beschleunigt; bei noch höherer Temp. geht die Lsg. noch rascher vor sich, doch sind die erhaltenen Lsgg. dünnflüssiger, vermutlich infolge weiterer Hydrolyse des Cellulosehydrates und B. hydratierterer Formylcellulosen. Zweckmäßig stellt man

z. B. eine nur 6%ige. Lsg. bei ca. 25° her und destilliert aus der klaren Lsg. bei gelinder Wärme den Überschuß von Ameisensäure im luftverdünnten Raum so lange ab, bis die gewünschte Konsistenz erreicht ist. Die erhaltene Formylcellulose-lsg. kann direkt weiter verwendet werden zu Films, Fäden, plastischen MM., Glanzeffekten durch Aufspritzen u. dgl.

**Kl. 12 o. Nr. 233638** vom 25/3. 1910. [13/4. 1911].

**Karl Roth**, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung organischer Schwermetallpräparate, die in verdünnten Alkalien kolloidal leicht löslich sind.* Die Alkalisalze der Harzsäuren geben mit Schwermetallsalzen, Alkali und Reduktionsmitteln kolloidale Lsgg. der betreffenden Elemente. Versetzt man diese Lsg. mit verd. Mineralsäuren, so erhält man Präparate, welche auch nach dem Waschen und Trocknen sich sehr leicht in verd. Alkalien lösen. Diese Kolloide haben vor anderen wasserlöslichen Kolloiden den Vorzug, daß sie von der Magensäure nicht angegriffen werden und sich daher in denjenigen Fällen als innere Medikamente eignen, wo die Wrkg. im Darm vor sich gehen soll. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Herst. eines Silberpräparates aus copaiyasauren Natrium. Als Reduktionsmittel kommen folgende Substanzen vorzugsweise in Frage: Hydroxylamin, Hydrazinhydrat, Formaldehyd, Natriumsulfit etc.

**Kl. 12 p. Nr. 233520** vom 19/4. 1910. [10/4. 1911].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines schwefelhaltigen Carbazolderivates* durch Einw. von Schwefelchlorür auf Carbazol in geeigneten Verdünnungsmitteln. Das Prod. enthält 39,4% Schwefel und 6% Stickstoff, es ist ein gelbes Pulver, das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie A., Ä. oder Bzl. unl. ist. Es soll zur Darst. weiterer Carbazolderivate Verwendung finden.

**Kl. 12 q. Nr. 233551** vom 28/7. 1909. [10/4. 1911].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Oxyphenyläthylaminen und deren Alkyläthern*, darin bestehend, daß man in Oxyphenylpropionsäuren oder ihren Alkyläthern die Carboxylgruppe nach der Hofmannschen Methode durch die Aminogruppe ersetzt und gegebenenfalls die Alkyläther der Oxyphenyläthylamine mit konz. Halogenwasserstoffsäuren verseift. — *p*-Methoxyphenylpropionsäureamid,  $(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$  (F. 120°; aus Methylhydro-*p*-cumarsäure), liefert mit Natriumhypochlorit *p*-Methoxyphenyläthylamin, dessen Chlorhydrat aus h. A. in glänzenden Blättchen, F. 210°, kristallisiert, in W. zll., in Kochsalzlg. wl. Durch Spaltung mit konz. Halogenwasserstoffsäuren entsteht *p*-Oxyphenyläthylamin. — Aus dem *m*-Äthoxyphenylpropionsäureamid erhält man *m*-Äthoxyphenyläthylamin. Das Chlorhydrat dieser Base ist ll. in W. und A., wl. in Aceton, unl. in Ä. und kristallisiert aus einem Gemisch von A. und Ä. in glänzenden Krystallen von nicht ganz scharfem F. 160—165°. — Das isomere *o*-Äthoxyphenyläthylamin zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. Es kristallisiert aus einem Alkohol-Äthergemisch in schillernden Blättchen. F. 210°. — *p*-Oxyphenylpropionsäureäthylester (aus der S. durch A. und Schwefelsäure), F. 45°,  $\text{Kp}_{15}$  185°, gibt mit Ammoniak das Amid vom F. 125°, in A. und h. W. ll., in Ä. und k. W. wl., das mit Natriumhypochlorit *p*-Oxyphenyläthylamin liefert. — Das aus *o*-Oxyphenylpropionsäureamid dargestellte *o*-Oxyphenyläthylamin gibt ein Chlorhydrat, das aus A.-Ä. in glänzenden Blättchen, F. 155°, kristallisiert; in W. sl.; die wss. Lsg. färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett. — Das Chlorhydrat von *m*-Oxyphenyläthylamin schm. bei 145°.

Kl. 22e. Nr. 233600 vom 25/5. 1910. [11/4. 1911].

**Ludwig Stange**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von tiefschwarzen wasserlöslichen Nigrosinen, bezw. Indulinen*. Die in Spirit l. Nigrosine, bezw. Induline werden mit Dinitrochlorbenzol zur Rk. gebracht und die erhaltenen Prodd. in üblicher Weise wasserlöslich gemacht. Man kann auch von in W. l. Nigrosinen oder Indulinen ausgehen und diese mit Dinitrochlorbenzol in Rk. bringen. Die neuen Nigrosinfarbstoffe geben ohne die sonst übliche Beimischung von Metanilgelb tief schwarze Färbungen. Sie lassen sich auch fester fixieren als die bekannten Nigrosine; ihre Lacke liefern farblose Abwässer.

Kl. 22e. Nr. 233601 vom 20/5. 1909. [13/4. 1911].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a/M., *Verfahren zum Bromieren von Farbstoffen der Thioindigoreihe*. Die Farbstoffe der Thioindigoreihe, unter welchen Farbstoffe verstanden sind, welche mindestens einen Thionaphthenrest enthalten (also z. B. Thioindigo und dessen Substitutionsprodd., ferner Kondensationsprodd. aus Isatinen oder Isatinchloriden, bezw.  $\alpha$ -Aryliden und Oxythionaphthenen), lassen sich in wss. Suspension bromieren. In der Indigogruppe und bei Thioindigofarbstoffen, die einen an Schwefel gebundenen Rest enthalten, ist das Verf. nicht anwendbar. — Die bromierten Prodd. sind als Pasten nach dem Auswaschen der Preßkuchen direkt verwendbar. Je nach der Verwendung von mehr oder weniger Brom, bezw. etwas höherer Temp. erhält man schwächer oder stärker bromierte Prodd.

Kl. 42i. Nr. 233530 vom 28/8. 1910. [10/4. 1911].

**Kurt Kottmann**, Bern, *Viscosimeter*. Das zur Aufnahme der Versuchsflüssigkeit dienende Gefäß ist in gleichmäßige Drehung versetzbar. Ein in das Gefäß hineinragendes Reibungsorgan ist durch eine innerhalb des Gefäßes frei drehbare Stange mit einem Zeiger verbunden und steht unter der Wirkung einer Feder, so daß bei Drehung des Gefäßes die Stange und der Zeiger durch die Einw. der Fl. auf das Reibungsorgan um einen durch die Gegenwirkung der Feder begrenzten, das Maß für die Viscosität der Versuchsfl. darstellenden und aus der Stellung des Zeigers bezüglich einer Skala sofort ablesbaren Betrag gedreht werden.

## Bibliographie.

**Auskunftsbuch** für die chemische Industrie, herausgegeben von **H. Blücher**, 7. Auflage (1910—11). Berlin 1911. gr. S. 1417 SS. Leinenband. Mark 15.

**Einzelschriften** zur Chemischen Technologie, herausgegeben von **T. Weyl**. Band I (Liefg. 1—3). Leipzig 1911. S. 399 SS. mit 1 Tafel u. 83 Figuren. Mark 13.

Einzeln: Liefg. 1: **Dalén, G.**, Chemische Technologie des Papierses. 125 SS. mit 1 Tafel u. 40 Fig. Mark 4. — Liefg. 2: **Müller, B.**, u. **Pässler, J.**, Chemische Technologie des Glases und des Leders. 131 SS. mit 21 Fig. Mark 4. — Liefg. 3: **Stiepel, C.**, Chemische Technologie der Fette, Öle und Wachse. 156 SS. mit 22 Fig. Mark 5.

**Handlexikon**, Biochemisches. Bearbeitet von **H. ALTENBURG**, **I. BANG**, **W. CRAMER**, **R. ROBERT** u. a., herausgegeben von **E. Abderhalden**. (7 Bände.) Band III u. V. Berlin 1911. gr. S. Mark 58.

Band III: Fette, Wachse, Phosphatide, Protagon, Cerebroside, Sterine, Gallensäuren. 344 SS. Mark 20. — Bd. V: Alkaloide, tierische Gifte, Produkte

- der inneren Sekretion, Antigene, Fermente. 680 SS. Mark 38. — Bd. IV. 1. Hälfte und Bd. VII. 1. Hälfte (soweit erschienen). 1910. 382 u. 578 SS. Mark 36.
- Jahresbericht** über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von J. Troeger und E. Baur. Heft 20 u. 21. Braunschweig 1911. gr. 8. Organischer Teil S. 4081—4320 und Anorganischer Teil S. 481—720. Mark 24.
- India-Rubber Journal**, ed. by H. Wright. London. — Year 1911 (26 Nrn.). Mark 18.
- Kellas, A. M.**, Manual of practical Inorganic Chemistry. London 1910. 356 pg. with figures. cloth. Mark 5,20.
- Das Leben der Pflanze.** Gesamtbild des botanischen Wissens. Herausgeber u. Bearbeiter: A. Kölsch, W. Lange, R. Pilger u. a. (8 Bände in 104 Lieferungen.) Stuttgart 1911. gr. 8. mit z. T. colorierten Tafeln u. Figuren. — Liefg. 53 u. 54: S. 1—64 (von Bd. V) mit 4 Tafeln (2 color.). Jede Liefg. Mark 1.  
Liefg. 1—52 (Band I—IV) erscheint später. — Bd. I enthält: Allgemeine Morphologie; II—V: Flora Mitteleuropas; VI: Entwicklungsgeschichte der Pflanzenwelt; VII: Garten, Obstbau, Pflanzen der Feldwirtschaft, Wald als Kultur- und Wirtschaftsobjekt; VIII: Verwertung der pflanzlichen Produkte.
- Lenicque, H.**, Géologie nouvelle. Théorie chimique de la formation de la Terre et des Roches terrestres. Paris 1910. S. XVI et 273 pg. av. 16 planches et 57 figures. Mark 5,60.
- London, E. S.**, Das Radium in der Biologie und Medizin. Leipzig 1911. gr. 8. VII und 199 SS. mit 20 Figuren. Mark 6.
- Mecklenburg, W.**, Grundbegriffe der Chemie. Einführung in die Lehre von den Nichtmetallen. Leipzig 1910. S. 86 SS. mit 18 Figuren. Mark 1.
- Merrill, G. P.**, The Non-Metallic Minerals, their occurrence and use. 2. edition, revised. New York 1911. 8. 444 pg. with 55 figures and 38 plates. bd. Mark 18.
- Michelson, A. A.**, Lichtwellen und ihre Anwendungen. Übersetzt und durch Zusätze erweitert durch M. Iklé. Leipzig 1911. S. IV u. 236 SS. m. 3 farbigen Tafeln und 108 Figuren. Mark 7,60.
- Rauch und Staub.** Zeitschrift für ihre Bekämpfung. Herausgegeben von Anshäuser. Düsseldorf. kl. 4. mit Figuren. — Jahrgang 1: 1910—1911. (12 Hefte). Mark 12.
- Revue de Métallurgie**, dir. p. H. Le Chatelier. Paris. gr. in-8. av. figures. — Année 1911 (12 livraisons). Mark 33.
- Savoia, U.**, La Métallographie appliquée aux Produits sidérurgiques. Paris 1911. S. X et 218 pg. av. 94 figures. Mark 3.
- Schmidt, J.**, Der Äther und seine Aggregatzustände. Elberfeld 1910. S. 71 SS. Mark 2.
- Sommerfeldt, E.**, Die Krystallgruppen nebst ihren Beziehungen zu den Raumgittern. Dresden 1911. gr. 8. 86 SS. mit 14 Stereokopfbildern u. 60 Figuren. Mark 3.
- Tidsskrift for Kemi og Farmaci**, redig. af E. Koren. Kristiania. 8. — Jahrgang 1911 (24 Nrn.). Mark 7.
- Tschirch, A.**, Handbuch der Pharmakognosie. (2 Bände in etwa 36 Lieferungen.) Leipzig 1910. gr. 8. mit Karten, Tafeln und Figuren. — Lieferung 22 u. 23: SS. 193—320. Jede Lieferung Mark 2.  
Band I (Allgemeine Pharmakognosie), jetzt vollständig, 1082 SS. mit 4 Karten, 38 Tafeln u. Figuren. Mark 36.