

Apparate.

Georg Grassor, *Kleine Vorteile aus der Laboratoriumspraxis*. Ein einfach und billig herstellbarer *Filterständer*, der Filtrationen verschiedener Lsgg. nebeneinander gestattet und Verwechslungen der einzelnen Filtrats fast unmöglich macht, wird aus starkem Kupferdraht durch Biegen hergestellt; den einzelnen Ringen des Drahtes kann durch Einlöten nach unten konisch verlaufender Hütechen ein Halt für den Trichter gegen Umnicken gegeben werden (vgl. Abbildung im Original). — Eine *Trockenvorrichtung* für feuchte extrahierte Gerbmaterien, die für die Analyse zerkleinert werden müssen, besteht aus einem Eisenblechrahmen mit Querträgern, auf die Kupferblechtassen ($30 \times 15 \times 2$ cm) mit den Materialien geschoben werden; vor Bedarf wird die Vorrichtung auf einen Gasofen oder sonstigen Trockenapp. gestellt, wobei das Material in etwa einer Stunde auf 8–12% Feuchtigkeit aufgetrocknet und zum Mahlen geeignet ist (vgl. Abbildung im Original). — Die *Korkpresse* kann auch zum Zerteilen und zur Vorzerkleinerung von Valoneafruchtbechern dienen. Das Brechen und Zerkleinern *ganzer Myrobalanen* wird durch Einweichen in destilliertem W. von etwa 40° während einer Stunde oder von gewöhnlicher Temp. über Nacht erleichtert (vgl. Vf., S. 99 und 1098). (Collegium 1911. 157–59. 29/4. [31/3.] Graz. Chem. Lab. der Lederfabrik FRANZ RIECKH Söhne.)

RÜHLE.

Hodes und Göbel, *Apparat zur sicheren und gleichmäßigen Veraschung*. Der in Fig. 71. abgebildete App. beruht auf dem von APS (S. 525) angegebenen Prinzip. Auf einem Dreifuß, dessen Ring *R* ein rinnenförmiges Kugellager enthält, wird eine die Stützen für den Tiegelhalter tragende Ringscheibe *S* mit schräger Seitenfläche mittels eines Keilantriebes *K* in Bewegung gesetzt. Die kleine Vollscheibe *s* verhindert das Hochkippen von *S*. Die Träger *T* sind an der Spitze eingekerbt, um Dreiecke von verschiedener Seitenlänge aufnehmen zu können. Die Flamme des mit gebogenem Aufsatz versehenen Brenners bespült den Tiegel *t* von der Seite, so daß auf der Gegenseite stets wieder Sauerstoff zutreten kann. Es lassen sich mehrere Dreifüße der angegebenen Konstruktion nebeneinander aufstellen, ohne daß eine weitere Antriebsvorrichtung nötig ist, da dann die Ringscheiben *S* sich gegenseitig in Bewegung setzen. Die Scheibe *s* fällt dann weg. (Chem.-Ztg. 35. 488. 6/5.)

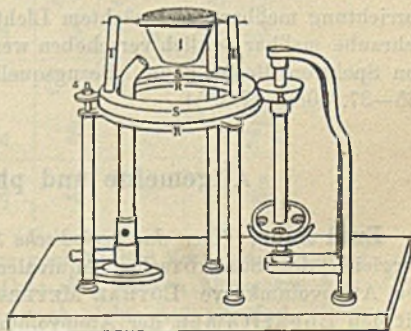


Fig. 71.

ALEXANDER.

E. Baum, *Destillationsrohr zur fraktionierten Destillation*. Der vom Vf. konstruierte *Destillationsaufsatz* stellt eine Übertragung der Kapselkolonne in die Laboratoriumspraxis dar. Der oben befindliche Dephlegmator wird mit Paraffinöl gefüllt u. seine Temp. während der Dest. durch geeignete Regulierung des Wasserzufflusses in dem kleinen Kühler des Dephlegmators dauernd 10° unter der Temp. der abdestillierenden Fl. gehalten. Die Dämpfe treten durch \wedge -förmige Rührchen in die Kugeln u. durchstreichen das Kondensat in gleichmäßigen Blasen, wodurch ein gleichmäßiges Dephlegmieren bewirkt wird. Der App. eignet sich auch für die Dest. sehr niedrig sd. Substanzen, wie Chloräthyl. Der App. wird in 2 Formen (mit 4, bzw. 5 Kugeln) von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin Nr. 39, hergestellt. (Chem.-Ztg. 35. 497. 9/5.) STEINHORST.

W. Borchers, *Elektrischer Tiegelofen zum Schmelzen und Vergießen von Metallen*. Vf. beschreibt eine Modifikation seines Elektrolysier- und elektrischen Schmelztiegelofens (Elektrometallurgie, 2. Aufl., S. 147), welche den Ofen (Elektrodenofen mit Lichtbogen- oder Widerstandserhitzung) als Metall-Schmelz- und Gießapparat geeigneter macht. (Metallurgie 8. 209—11. 8/4. Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektromet. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

F. Bölling, *Nochmals das Widerstandsmaterial für elektrische Öfen*. Im Anschluß an die Arbeit von SCHUEN (S. 447) setzt Vf. die Unterschiede zwischen *Carborundum*, *Silundum* und *Siloxicon* auseinander und bespricht einige Eigenschaften des Silundums. (Vgl. das folgende Referat.) (Elektrochem. Ztschr. 17. 331—33. März. Frankfurt a/M.) LÖB.

W. Schuen, *Widerstandsmaterial für elektrische Öfen*. (Entgegnung.) Vf. sucht seine Auffassung (S. 447) gegenüber den Bemerkungen von BÖLLING (vgl. das vorangehende Referat) zu stützen. (Elektrochem. Ztschr. 18. 5. April.) LÖB.

Erich Lehmann, *Eine neue Photometerkonstruktion*. Der App. ist konstruiert, um den Intensitätsverlauf photographisch aufgenommener Linienspektren (im Ultraviolett) messend zu verfolgen. Ein regulierbarer Spalt wird mit der zu untersuchenden Platte in direkten Kontakt gebracht mit homogenem Licht bestrahlt und das durch die photographische Platte hindurchgehende Licht in der üblichen Weise mit Hilfe eines LUMMER-BRODHUNschen Würfels mit durch eine Polarisationsvorrichtung meßbar geschwächtem Licht verglichen. Die Platte kann mittels einer Schraube meßbar seitlich verschoben werden, so daß der App. auch zur Ausmessung von Spektren dienen kann. Bezugsquelle R. FUESS-Steglitz. (Verh. Phys. Ges. 13. 335—37. 30/4. [17/3.*].) W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Emil Baur, *Über das periodische System der Elemente*. Angeregt durch den Vergleich der SCHMIDT'schen Äquivalentvolumen-Atomgewichtskurve (S. 775) mit der Atomvolumkurve LOTHAR MEYERS hat Vf. nebenstehende Kurve (Fig. 72) mit den Logarithmen der Atomvolumina gezeichnet. Es zeigt sich, daß diese Darstellungsart eine ganze Reihe Vorzüge vor der L. MEYER'schen Kurve hat. Die Werte wachsen gruppenweise ziemlich genau logarithmisch, der Unterschied der Haupt- und Nebengruppen kommt ganz scharf zum Ausdruck, außerdem lassen die Zugstraßen der natürlichen Gruppen viel mehr übereinstimmende Merkmale erkennen. Die Gruppenlinien ziehen in entsprechenden Atomgewichtsbereichen nahe

parallel, gelegentlich schwach fächerförmig auseinanderstrahlend, so daß die Bahnen sich gegenseitig kontrollieren. Man kann daher mit einiger Sicherheit graphisch

Die Klammern bedeuten Anfang und Ende der Hauptperioden.

Nullte Gruppe	Erste Haupt-, Neben- gruppe	Zweite Haupt-, Neben- gruppe	Dritte Haupt-, Neben- gruppe	Vierte Haupt-, Neben- gruppe	Gruppe der seltenen Erden	Fünfte Haupt-, Neben- gruppe	Sechste Haupt-, Neben- gruppe	Siebente Gruppe	Eisen- Platin- gruppe
He	Li	Be	B	C		N	O	F	
Ne	Na	Mg	Al	Si		P	S	Cl	
Ar	K	Ca	Sc	Ti		V	Cr		$\left\{ \begin{array}{l} Mn \\ Fe \\ Co \end{array} \right.$
Kr	Rb	Zn	Y	Zr		[As	Se	Br	Ru Rh Pd
X	Cs	Ba	La	Ce	$\left\{ \begin{array}{l} Pr \\ Sm \\ Gd \\ Dy \\ Er \\ Nd \\ Eu \\ Tb \\ Ho \\ Tm \\ Lu \end{array} \right.$	[Sb	Te	J	Os Ir Pt
Em	Supra- caes.	Ra	Akt.	Th		[Bi	Pol.	Supra- jod	
		Hg	Pb				U		

inter- u. extrapolieren, und Vf. hat nicht nur nach diesem Verf. einige beobachtete Dichtewerte korrigiert, sondern auch die Orte von solchen Elementen bestimmt, welche entweder noch nicht gemessen oder noch nicht entdeckt sind. Es wurde ermittelt für Radium das At.-Gew. 226, für Suprajod 213, für Aktinium 230, für Radiotellur 210, für Supracaesium 220, für Emanation 217. Der wahre Platz des Scandiums liegt wohl etwas tiefer. Korrigiert wurde der Wert für die D. von Xenon zu 3,07, Cer ca. 7,48, Uran 25,15, Niob ca. 7,8, festem Stickstoff 1,79 (?). Kohlenstoff ordnet sich als Graphit, Titan als sog. amorphes Titan mit D. ca. 4 in

die Kurve ein. Aus dem Periodenverband, nicht aber aus den Zugstraßen der Gruppen fallen heraus *Argon, Tellur, Calcium, Kupfer und Blei*. Es folgt die der

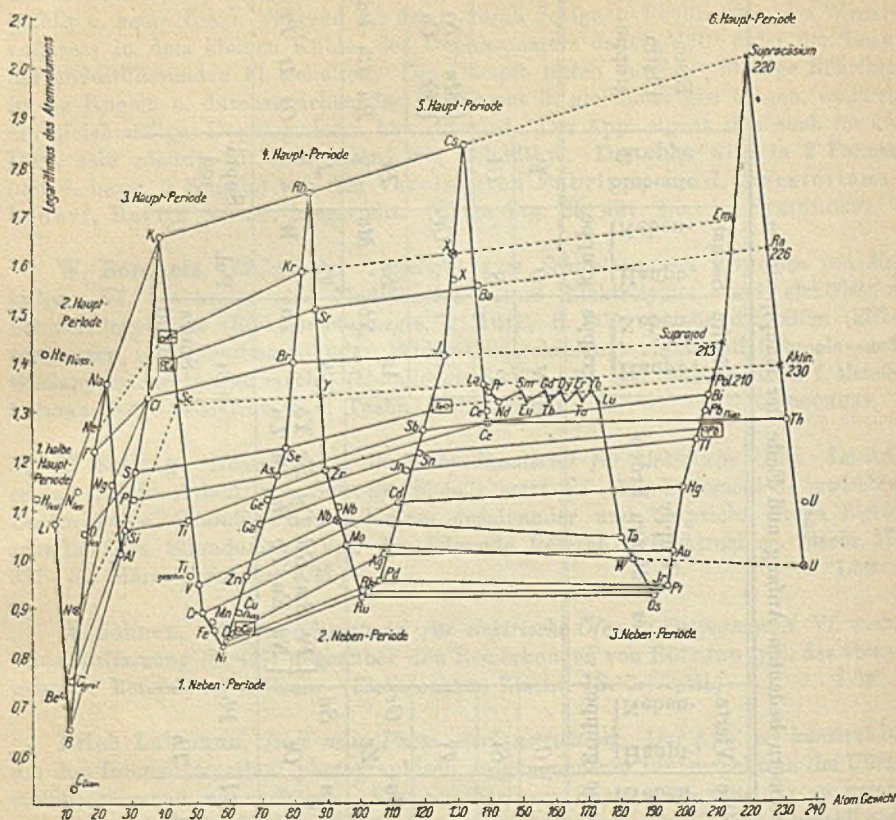


Fig. 72.

neuen Sachlage entsprechend etwas abgeänderte MENDELEJEFFSche Elemententafel (siehe die Tabelle). (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 569—83. 5/5. [Febr.] Braunschweig.) LEIMBACH.

Chil-Hilary Lachs, *Adiabatische und simultane Reaktionskinetik des Diazoessigesters*. Es soll noch einmal an einem anderen Stoffe als H_2O_2 , die Beziehung geprüft werden, welche die von BREDIG u. EPSTEIN (Ztschr. f. anorg. Ch. 42. 341; C. 1904. II. 1561) entwickelte Gleichung zwischen *Zeit u. Temp. eines adiabatisch sich erheizenden Systems* ausdrückt. Die Gleichung ist nur dann gültig, wenn sich eine einzige Rk. abspielt. Treten aber irgendwelche Umstände auf, die diesen einfachen Reaktionsverlauf trüben, so sind dadurch die Beziehungen, welche die Gleichung ausdrückt, geschwächt oder gestört. Außer rein experimentellen Ursachen wie Ungenauigkeit der Temp.- und Zeitablesung, Wärmeverluste, Verdampfung des Lösungsmittels, Gasentw. während der Rk. können auch Umstände, welche mit der Rk. selbst innig verbunden sind, wie eine Nebenrk., eine solche einfache Selbsterhitzung komplizieren. Im vorliegenden Fall bei der Zers. des *Diazoessigesters* in wss., bezw. 50%ig. methyl- oder äthylalkoh. Lsg. führt die auf-

tretende Nebenrk. (Doppelesterbildung) keine erhebliche thermische Störung ein, u. der Gang der Konstanten kommt ausschließlich infolge Verschwindens des *Katalysators* zustande. Die entwickelte Gleichung ist also richtig. Sie ermöglicht, mit dem Thermometer auf adiabatischem Wege die *isothermen Geschwindigkeitskonstanten* auch solcher *Zerss.* zu bestimmen, die innerhalb weniger Minuten praktisch vollständig verlaufen. (Verhandl. des Natur-Histor. Medizin. Vereins zu Heidelberg. N. F. 11. 45—114. 1910. [Dez. 1909.] Heidelberg. Chem. Univ. Lab.) LEIMBACH.

Iwan Ostromysslenski, *Über eine neue, auf dem Massenwirkungsgesetz fußende Analysenmethode einiger binärer Verbindungen. Zur Prioritätsfrage.* Prioritätsansprüche gegenüber RUFF (vgl. S. 943). Es scheint, daß RUFF sich in seiner Unters. auf den spektrometrischen Weg beschränkt hat, während Vf. in seiner Methode ein allgemeines, weit anwendbares analytisches Mittel sieht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1189—90. 6/5. [31/3.]) BUSCH.

O. Lehmann, *Konische Strukturstörungen bei flüssigen Pseudokrystallen.* Fl. Krystalle können dieselben Symmetrieverhältnisse, also dieselbe Raumgitterstruktur aufweisen wie feste Krystalle. So bildet *p-Azoxybenzoesäureäthylester* beim Ausschneiden aus Xylol-Lsg. im ersten Moment tetragonale Oktaeder, die dann zu Pseudokrystallen zusammenlaufen. Solche pseudoisotropen Massen können im Gegensatz zu amorphen Körpern noch wachsen, sind also Krystalle. Verhindert man die B. freier Oberflächen, so bilden sich homogene fl. Krystalle. Auf die eingestreuten Bemerkungen und Anmerkungen (polemischen, historischen Inhalts) und die nebenherlaufende Diskussion der Unterscheidungsmerkmale der Zustandsformen der Materie sei nur hingewiesen.

Man kann mit den vom Vf. angegebenen Vorrichtungen mehrere mm lange Pseudokrystalle erhalten. Ihre gestörte Struktur wird durch Zeichnungen verdeutlicht, die Deformationen werden besprochen. Auf die optischen Erscheinungen kann nicht kurz eingegangen werden. (Verh. Phys. Ges. 13. 338—44. 30/4. [29/3.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Marc und **A. Ritzel**, *Über die Faktoren, die den Krystallhabitus bedingen.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (MARC S. 778; RITZEL, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 498; C. 1910. II. 864) und im Verfolg einer Theorie CURIES sind Vf. jetzt gemeinsam auf folgende Tatsachen gestoßen: Unter dem Einfluß der Oberflächenspannung allein ist der Krystall bestrebt, die Form anzunehmen, für die die gesamte Oberflächenenergie ein Maximum ist. Unter dem Einfluß des Auflösungsbestrebens, das in verschiedenen Richtungen verschiedene Werte besitzt u. durch die Löslichkeit isolierter Flächen gemessen wird, ist der Krystall bestrebt, die löslichere Fläche zugunsten der schwerer löslichen verschwinden zu lassen. Der Krystall wird eine Form als Gleichgewichtsform annehmen, bei der sich die beiden Tendenzen die Wage halten. Dieses Ergebnis einer einfachen Überlegung wird in einer mathematischen Betrachtungsweise bestätigt. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 584—90. 5/5. 1911. [18/11. 1910.] Jena.) LEIMBACH.

Fr. Flade, *Beiträge zur Kenntnis der Passivität.* An Eisen, Nickel u. Chrom als Elektroden und meist mit 0,1 n. H_2SO_4 als Elektrolyt wurde das Verhalten von in den passiven Zustand gebrachten Elektroden untersucht, wenn sie bei konstanten Versuchsbedingungen Anoden in einem Stromkreis waren. Ferner wurden die Änderungen ermittelt, die auftraten, wenn man, von dem stationären Zustand ausgehend, Änderungen in den Versuchsbedingungen vornahm, den Widerstand im Stromkreis und die Temp. änderte; schließlich aber wurde noch bei Ni u. Fe der

Vorgang des Aktivwerdens, wenn der Stromkreis geöffnet wurde, untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse der Unters. sind im folgenden zusammengefaßt: Es ist zu unterscheiden zwischen dem bei dem eigentlichen Passivierungsvorgang erzeugten primären Zustand und dem sich bei dauernder anodischer Polarisation unter konstanten Bedingungen einstellenden stationären Zustand. Der stationäre Zustand stellt sich nach geringfügigen Änderungen in den Polarisationsbedingungen wieder ein, ist aber bei verschiedenen Verss. nicht reproduzierbar.

Ändert man das Polarisationspotential einer im stationären Zustand befindlichen passiven Elektrode durch Änderung des Widerstandes im Stromkreis, so zeigen Nickel und Chrom normales Verhalten, indem mit abnehmendem Widerstand entsprechend einem erhöhten Polarisationspotential die Stromstärke steigt. Beim Eisen besteht, wenn auch keine absol., so doch eine sehr weitgehende Unabhängigkeit der Stromstärke vom Potential. Mit steigender Temp. nimmt das Potential einer stationären passiven Elektrode ab, die Stromstärke steigt. Der Temperaturkoeffizient dieser Änderungen ist daher bei den verschiedenen Verss. verschieden. Das Aktivwerden einer in verd. H_2SO_4 befindlichen Elektrode nach dem Öffnen des Stromkreises erfolgt bei Ni nicht ganz gleichmäßig; jedoch sind Unstetigkeiten nicht besonders ausgeprägt. Beim Fe erfolgt der Vorgang in der Weise, daß zuerst ein ziemlich steiler Abfall des Potentials erfolgt; dann verläuft die Kurve flacher und unstetig, jedoch treten diese Unstetigkeitspunkte bei den einzelnen Verss. nicht in derselben Weise auf.

Einen scharf definierten Punkt, der unabhängig ist von der Geschichte des Einzelversuchs, stellt beim Fe das Potential dar, bei dem ein plötzliches Aktivwerden erfolgt — Umschlagspunkt. Dies Potential ist unabhängig von der Ggw. von Ferro- und Ferriionen, aber abhängig von der Säurekonzentration; Fe wird mit steigender Konzentration edler. Für die Erklärung der Zustandsänderungen, die an der Elektrode beim Erreichen des stationären Zustandes erfolgen, scheint die Annahme von Oxydschichten wechselnder Zus. und event. auch verschiedener mechanischer Beschaffenheit die brauchbarste Erklärungsmöglichkeit zu sein. Für die Herausbildung der den primären passiven Zustand bedingenden Oberflächenbeschaffenheit, deren spontanes Verschwinden, dann beim Eisen umgekehrt wieder das plötzliche Aktivwerden bedingen würde, käme auch die Annahme der B. einer Sauerstofflegierung in Betracht. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 513—59. 5/5. [20/1.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.)

LEIMBACH.

J. Franck und P. Pringsheim, *Über das elektrische und optische Verhalten der Chlorflamme*. Während die Geschwindigkeiten der positiven und negativen Ionen bei gewöhnlicher Temp. wenig verschieden sind, ist in gewöhnlichen Flammgasen das negative Ion (freies Elektron) bei weitem geschwinder als das positive. Die Vff. vermuten, daß in stark elektronegativen Gasen die Elektronen selbst bei Flammentemp. nicht ohne Massenlagerung existieren können. Die *Chlorwasserstoffflamme* muß sich also anders verhalten wie eine Leuchtgas- oder Knallgasflamme. Das beobachten die Vff. in der Tat. Die Unipolarität einer Knallgasflamme bei ungleichen Elektroden kehrt sich beim Zulassen von Chlor um. Bei gleichförmigen Elektroden ist in der Chlorknallgasflamme die Temp. der Anode für die Stromstärke maßgebend. Die Beweglichkeit der positiven Ionen ist um ein Mehrfaches größer als die der negativen.

Das Nichtauftreten der *Natriumfärbung in der Chlorflamme* hängt anscheinend mit der großen Affinität des Chlors zu den Elektronen und der dadurch bedingten Unbeständigkeit freier Elektronen in der Chlorflamme zusammen. Die Gelbfärbung tritt sofort stark auf, wenn ein oszillierender Funke durch die mit Salz beschickte

Chlorflamme schlägt. (Verh. Phys. Ges. 13. 328—34. 30/4. [März]. Phys. Inst. Univ. Berlin.)
W. A. ROTH-Greifswald.

A. L. Bernoulli, *Das Gesetz von Babo und die Elektronentheorie der metallischen Mischkrystalle.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 33. 690; C. 1910. II. 1647.) SCHENCK'S Ableitung läßt für die *Thermokräfte* zwischen *fester Lsg.* und *reinem Lösungsmetall* das entgegengesetzte Vorzeichen erwarten, als die Verss. ergeben. Der Vf. gibt eine neue Ableitung, die zu den richtigen Werten führt, ohne daß deswegen die SCHENCK'Sche Theorie der Abweichungen vom WIEDEMANN-FRANZ'Schen Gesetz abgeändert werden müßte. Er nimmt analog dem BABO'Schen Gesetz für fl. Lsgg. an, daß durch die Auflösung des Fremdmalles der *Elektronendampfdruck* des reinen Metalles *erniedrigt* wird. Alsdann ergibt sich das SCHENCK'Sche Gesetz mit dem richtigen Vorzeichen und überraschend guter Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung, falls die festen Metallsgg. verd. sind. (Verh. Phys. Ges. 13. 213—18. 15/3. [24/2.] Bonn.)
W. A. ROTH-Greifswald.

M. de Broglie, *Die kleinen Ionen aus den Gasen der Flammen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 563; C. 1907. I. 1169.) Der Vf. hat Beweglichkeiten der von einer radioaktiven Substanz erzeugten *Ionen* und der aus der Flamme von *Kohlenoxyd* stammenden Ionen gemessen (Methode ZÉLÉNY). Man findet für das Verhältnis der Beweglichkeiten von Flammenionen u. durch β - u. γ -Strahlen erzeugten Ionen folgende Werte: $+$ Ion 0,83, $-$ Ion 0,59. Beide Arten von Ionen sind daher wohl identisch. Zu demselben Ergebnis führen auch die Bestst. der Diffusionskoeffizienten (nach TOWNSEND). Es ist unter gewissen Bedingungen möglich, auch wasserstoffhaltige Flammen zu erhalten, die nur kleine Ionen produzieren. Man muß hierzu das Gas, bezw. die Dämpfe in einem N-Strom verdünnen und mit einer sehr kleinen Flamme operieren. Zu den Gasen, deren Flammen auf diese Weise Ionen von einer 0,75—1-fachen Beweglichkeit wie die der durch X- und Radiumstrahlen erzeugten Ionen liefern, gehören außer dem *Wasserstoff* die Dämpfe von Äther, Aldehyd, Aceton, Pentan etc.; Leuchtgas gibt unter den gleichen Bedingungen Ionen von schwächerer Beweglichkeit. (Le Radium 8. 106—8. März. [5/2.])
BUGGE.

J. H. Clo, *Wirkung der Temperatur auf die Ionisation eines Gases.* Der Vf. untersuchte die Ionisation von *Luft* und *Wasserstoff* durch γ -Strahlen bei konstanter Dichte und für ein Temperaturintervall zwischen gewöhnlicher Temp. und ca. 615°. Es ergab sich, daß die Ionisation von Luft für dieses Temperaturbereich von der Temp. bis auf weniger als 0,2% unabhängig ist. Für Wasserstoff wurde die gleiche Unabhängigkeit für Temp. bis 430° erwiesen. Eine Veränderung von mehr als 200% in der absol. Temp. eines Gases genügt nicht, um die Ionisation um mehr als 0,1% zu verändern. (Le Radium 8. 108—12. März. [15/1.] Chicago. Univ. Lab. f. Physik.)
BUGGE.

Gouy, *Über die Struktur und die Eigenschaften der magnetokathodischen Strahlen in einem gleichförmigen Feld.* Zusammenfassende Arbeit; vgl. S. 1179 und frühere. (Le Radium 8. 129—34. April. [10/3.] Lyon. Faculté des Sciences. Lab. de Phys.)
BUGGE.

A. Righi, *Neue Untersuchungen über das Entladungspotential im magnetischen Felde.* (Vgl. S. 112.) Auch die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Erscheinungen machen die Hypothese wahrscheinlich, daß durch das magnetische Feld eine *Ionisation*, hauptsächlich an der Kathode, hervorgerufen wird. (Le Radium 8. 135—39. April. [1/4.] Bologna. Univ. Lab. f. Physik.)
BUGGE.

Charles Niven, *Über die Messung der dielektrischen Kapazität*. Der Vf. bestimmte nach einer Methode, die im wesentlichen eine Modifizierung des von THWING angegebenen Verf. darstellt, die DEE. für Wasser u. Alkohol. Resultate: Wasser; k_0 (dielektrische Kapazität bei 0°) = 90,36; k = 80,06 (7°), 69,31 (33°), 58,32 (59,5°), 37,97 (83°). — Alkohol; k = 24,5 (12°), 16,0 (64,2°). (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 139—45. 11/4. [23/2.*] Aberdeen. Univ.) BUGGE.

H. Brereton Baker, *Ionisation von Gasen und chemische Veränderung*. (Vortrag vor der Royal Institution, am 11. März 1910.) Im wesentlichen bereits S. 531 referiert. Nachzutragen ist folgender Vers.: Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd können bei gewöhnlicher Temp. in Ggw. von Spuren von Feuchtigkeit miteinander gemischt werden; in Ggw. von fl. W. dagegen findet Zers. in Schwefel und Wasser statt. Die Gase wurden vor dem Mischen mit CaCl_2 getrocknet, so daß etwa 4 mg Wasserdampf pro l im Gas verblieben. Das Gasgemisch blieb, in Ggw. eines kleinen, offenen, 2 mg getrockneten Radiumbromids enthaltenden Quarzröhrchens 6 Stdn. lang anscheinend unverändert. Als man Luft in das Gefäß einströmen ließ, war sein Inhalt fast geruchlos. Beim Erhitzen der Radiumröhre wurde eine beträchtliche Wassermenge herausgetrieben, u. eine reichliche Abseidung von Schwefel wurde sichtbar. Der gesamte Gasinhalt des Gefäßes kondensierte sich in der kleinen das Ra enthaltenden Röhre. (Chem. News 103. 173 bis 174. 13/4.) BUGGE.

Gutton, *Versuche über die Geschwindigkeit des Lichtes in doppelbrechenden Medien*. Für das Verhältnis $V:W$ der Lichtgeschwindigkeiten in Luft u. in Wasser ergaben sich folgende Werte: 1,32 für Gelb, 1,36 für Blau. Diese Zahlen liegen sehr nahe an den Brechungsindices. Verss. mit Fll., die eine große Dispersion zeigen, ergaben abweichende Resultate. Die Kurven für V/W bei verschiedenen Wellenlängen für Monobromnaphthalin u. für Schwefelkohlenstoff liegen weit oberhalb der die entsprechenden Brechungsindices darstellenden Kurven. Dies Ergebnis steht im Einklang mit der von GOUY (C. r. d. l'Acad. des sciences 91. 877) entwickelten Theorie. Danach pflanzen sich die auf dem Wege der Lichtwellen erzeugten Veränderungen mit einer Geschwindigkeit W fort, die viel kleiner ist als die aus dem Refraktionsindex abgeleitete. Die aus der Theorie von GOUY berechneten Werte von $V:W$ ergeben eine Kurve, die sich der experimentell vom Vf. erhaltenen Kurve sehr viel mehr nähert als der Kurve der Brechungsindices. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1089—91. 24/4. [10/4.*]) BUGGE.

P. Lenard und C. Ramsauer, *Über die Einwirkung des ultravioletten Lichts von sehr kurzer Wellenlänge auf die Gase und über eine sehr kräftige Quelle dieser Strahlen*. (Referat nach Sitzungsber. der Heidelberger Akad. d. Wiss. 1910.) Die kräftigste Quelle für ultraviolette Strahlen ist der kondensierte Funken. Es treten um so mehr ultraviolette Strahlen auf, je größer die durch den Funken gehende Elektrizitätsmenge ist. Die Vff. haben, von diesem Prinzip ausgehend, einen Transformator mit dickem Draht konstruiert, der es gestattet, Funken von 1 cm Länge mit einer großen Stromintensität zu erhalten. Die Qualität der ultravioletten Strahlen hängt von der Natur der Elektroden ab; die Vff. fanden am geeignetsten Elektroden aus Aluminium. Während die gewöhnlichen ultravioletten Strahlen sehr rasch von Luft absorbiert werden, ionisieren die von den Vff. erhaltenen Strahlen noch in einer Entfernung von 26 cm von der Quelle die Luft merkbar. Wahrscheinlich handelt es sich um Strahlen mit Wellenlängen unter $90 \mu\mu$. (Le Radium 8. 115—19. März. [17/2.] Heidelberg. Univ. Inst. f. Radiologie.) BUGGE.

R. Whiddington, *Die Produktion und die Eigenschaften von weicher Röntgenstrahlung*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 574; C. 1910. II. 1734.) Der Vf. untersuchte für eine Anzahl von Antikathoden (Ag, Al, Sb, Cu, Fe, Ni, Pb, Pt, Sn, Zn) die Abhängigkeit der relativen X-Strahlungen von dem Erzeugungspotential. Die Potentialgrenzen waren 1500 und 3600 Volt. Die angeführten Antikathoden haben, mit Ausnahme von Al u. Pt, bestimmte Strahlungswerte, die nicht von dem Erzeugungspotential abhängen. Beim *Aluminium und Platin* nehmen die Strahlungswerte rasch mit steigendem Potential zu. Für jedes bestimmte Erzeugungspotential hängt der wirkliche Strahlungswert von Al- und Pt-Antikathoden sehr beträchtlich von dem Betrag der von der Ionisationskammer absorbierten Energie ab, während die Strahlungswerte der übrigen Metalle nicht so sehr beeinflusst werden. Unterhalb eines Potentials von 1200 Volt kann man nur eine sehr weiche X-Strahlung wahrnehmen, die als Sekundäreffekt des Fensters aufgefaßt werden kann. Oberhalb 1200 Volt existiert ein linearer Zusammenhang zwischen der Energie der aus dem Rohr kommenden Energie der X-Strahlen und der von der Entladung absorbierten Energie, wenn der Strom durch die Röhre konstant gehalten wird. Bei Anwendung von 3000 Volt senden Al u. Pt Sekundärstrahlen aus; dagegen fehlen diese fast vollständig bei den von den übrigen Metallen emittierten Strahlen. Beide Gruppen von Metallen unterscheiden sich ferner darin, daß Al u. Pt unter der Einw. der weichen Strahlen außer den oben erwähnten sekundären X-Strahlen Korpuskularstrahlen aussenden, während die andern Metalle dies nicht tun. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 85. 99—118. 11/4. [16/2.*] Cambridge. St. Johns Coll. BUGGE.)

Guilleminot, *Intensität und Qualität der von Aluminiumblättchen von verschiedener Dicke zerstreuten X-Strahlen (Sekundärstrahlen)*. (Vgl. S. 1572.) Aus den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verss. ergibt sich ebenso wie aus den früheren, daß die nicht ablenkbaren S-Strahlen aus Aluminium aus primären zertretenen X-Strahlen bestehen und nicht eine neue Strahlenart vorstellen. Die für das Primärbündel gültige Formel für die Durchdringungsfähigkeit hat auch für diese Sekundärstrahlen Gültigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1092—95. [24/4.*]) BUGGE.

C.-E. Guye und S. Ratnowsky, *Experimentelle Bestimmung der Änderung der Trägheit von Kathodenstrahlenkorpuskeln mit der Geschwindigkeit*. Ausführlichere Beschreibung von Verss., über deren Ergebnis schon früher referiert worden ist; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 326; C. 1910. I. 1574. Über die von den Vf. angewendete Methode ist nachzutragen, daß die Ablenkung eines Kathodenstrahlenbündels unter der sukzessiv abwechselnden Einw. eines elektrischen und magnetischen Feldes beobachtet wurde. Diese Methode liefert relativ gute Resultate, wenn man mit einer konstanten Ablenkung und einem variablen magnetischen oder elektrischen Feld arbeitet (Methode der „identischen Bahnen“); in diesem Falle verfolgen die Korpuskeln großer und kleiner Geschwindigkeit infolge der Ausschaltung des Erdfeldes praktisch die gleichen Bahnen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 31. 293—321. 15/4.) BUGGE.

J. Franck und R. Pohl, *Bemerkung zu den Versuchen des Herrn Marx über die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen*. (Vgl. S. 532 u. Physikal. Ztschr. 11. 952; C. 1910. II. 1858.) Nach den Vf. macht MARX auch bei seiner zweiten Methode keinen Vers., um durch direkte Spannungsmessung zu zeigen, daß an der Empfangselektrode kein Interferenzpotential einer elektrischen Luft- u. Drahtwelle auftritt. Sie haben seinerzeit bei der Wiederholung von MARX' erster Methode die Spannung gemessen, das Interferenzpotential aber nicht vermeiden

können. MARX gebe keinen experimentellen Beweis, daß die Auslösung einer Entladung durch Röntgenstrahlen, die bei hohen Drucken träge ist, bei tiefen Drucken ihre Trägheit verliert. Hiernach sehen die Vff. keinen Grund, die MARXschen Verss. anders wie durch Interferenz elektrischer Luft- u. Drahtwellen zu erklären, zumal man dann die Messungskurven deuten kann, ohne über die Wrkg. der Röntgenstrahlen mehr voraussehen zu müssen, als daß sie, wie bekannt, überhaupt fähig sind, eine selbständige Gasentladung auszulösen. (Ann. der Physik [4] 34. 936—40. 9/5. [Januar.] Berlin. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Vsevolod Fréedericksz, *Einige Zahlen zu der neuen von Herrn Bernoulli aufgestellten Beziehung zwischen den optischen Konstanten und dem Eigenpotential der Metalle.* (Vgl. S. 195.) Vf. prüft die Beziehung von BERNOULLI an einigen Zahlen aus der Literatur. Sie stimmt für $\lambda = 589 \mu\mu$ keineswegs glänzend und wird für andere Wellenlängen vollständig ungültig. (Physikal. Ztschr. 12. 346—47. 1/5. [Februar.] Göttingen.) BYK.

J. Stark, *Bemerkung zu den Beobachtungen der Herren Gehrcke und Reichenheim über den Dopplereffekt von Wasserstoffkanalstrahlen.* (Vgl. S. 1029.) Dort sind die Versuchsbedingungen nicht so eingehend beschrieben, daß eine genaue Reproduktion möglich ist. Die Diskussion der Resultate erscheint nicht fehlerfrei, sie widersprechen älteren Verss. von PASCHEN und anderen. (Verh. Phys. Ges. 13. 353—56. 30/4. [8/4.] Aachen. Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) W.A.ROTH-Greifsw.

W. Reinders, *Untersuchungen über Photohaloide III.* (Vgl. S. 454.) Es wird der Einfluß von Gelatine und anderen Kolloiden auf die Farbe und Lichtempfindlichkeit von Silberchlorid und Photochloriden und auf die Aufnahme von kolloidalem Silber in AgCl untersucht. Vor allem wird durch die Ggw. der Gelatine die Lichtempfindlichkeit des inneren AgCl-Krystallteils stark vergrößert. Ausdrücklich nachgewiesen wird, daß die Wrkg. der Gelatine nicht mit vorhergegangener Reduktion des AgCl erklärt werden kann. Es erklärt sich dann die durch Gelatine vergrößerte Lichtempfindlichkeit des AgCl am einfachsten damit, daß die Gelatine den Krystall durchdringt und durch Aufnahme des abgeschiedenen Cl die Abscheidung von Ag möglich macht. AgCl-Krystalle aus gelatinereichen Lsgg. sind rosa gefärbt, solche aus gelatinearmen Krystallen sind blauviolett. Die Ggw. von 1 mg Gelatine in 10 l Lsg. verursacht noch eine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit. Bei arabischem Gummi, der die Lichtempfindlichkeit stark erhöhte, war die unterste Grenze des wahrnehmbaren Einflusses zwischen 0,001 und 0,01%. Bei Casein und Albuminen lag sie zwischen 0,00001 und 0,0001%. Bei Saccharose und bei Agar-Agar wurde keine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit beobachtet. Aus konz. Glucoselsgg., die selbst schon gelb wurden, entstanden rosagefärbte Krystalle mit etwas gesteigerter Lichtempfindlichkeit, aus verd. Glucoselsgg., entstanden die gewöhnlichen farblosen Krystalle. Mehr als 0,01%ig. Dextrinlsgg. lieferten Krystalle mit einer sehr wenig erhöhten Lichtempfindlichkeit. Bei einem Vergleich unter gleichen Bedingungen war die Lichtempfindlichkeit am größten bei Gelatine und Albumin, etwas weniger bei Casein und Pepton, wieder etwas weniger bei Pepsin und dem Labferment und nicht bemerkbar bei zusammengesetzten Kohlenhydraten und Zuckern.

Die Aufnahme von kolloidalem Ag durch das auskrystallisierende AgCl kann sowohl bei schneller als auch bei langsamer Krystallisation durch die Ggw. von Gelatine verhindert werden. Die Menge Ag und Gelatine, welche in die AgCl-Krystalle aufgenommen werden, stehen in einem bestimmten Verhältnis zueinander, das abhängig ist von dem Verhältnis, in welchen die beiden in der Lsg. vorhanden

sind. Art und Intensität der Farbe, welche in den Krystallen vor und nach der Belichtung auftritt, ist von der Menge des aufgenommenen Ag abhängig. Auch andere Kolloide, wie Eiweiß und Agar-Agar, haben einen ähnlichen Einfluß wie Gelatine. Aus diesem Verhalten geht hervor, daß man die Farbe der Photohaloide nicht einem oder mehreren besonderen Subhaloiden zuzuschreiben hat, sondern der Ggw. von fein verteiltem Silber, das durch andere Stoffe verdrängt werden kann. Bei der Aufnahme dieser Stoffe durch den AgCl-Krystall handelt es sich offenbar um eine Absorptionserscheinung. (Chemisch Weekblad 8. 299—307. 15/4. [Febr.] Delft. Anorg. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

W. Reinders, *Über die Konstitution der Photohaloide*. Vf. sucht die Bedenken, welche TRIVELLI S. 1342 gegen die Auffassung der Photohaloide als *Absorptionsverb.* erhoben hat, zu zerstreuen u. wendet sich nach wie vor mit Gründen gegen die Subhaloidtheorie. (Chemisch Weekblad 8. 316—21. 22/4. [Febr.] Delft. Anorg. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

William Duane, *Über die von radioaktiven Substanzen erzeugte Wärme*. Zusammenfassung folgender Arbeiten: C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1448; 151. 379. 471; C. 1909. II. 336; 1910. II. 1029. 1127. — (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 31. 257—68. April.) BUGGE.

H. Dember, *Über den Einfluß von Radiumstrahlen auf die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle*. Vereinzelt Beobachtungen sprechen dafür, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit von Metallen unter der Einw. des Radiums nachläßt. Der Vf. zeigt, daß sich dieser beobachtete ermüdende Einfluß auf die sekundäre Wrkg. von in der Luft hervorgerufenen Veränderungen (B. von Ozon) zurückführen läßt, und daß den α -Strahlen sogar eine stärkende Wrkg. auf Platin zukommt, die ebenfalls von einem sekundären Prozeß herrührt (Befreiung der Metalloberfläche von den absorbierten Gasen durch das Auftreffen der α -Strahlen.) (Verh. Phys. Ges. 13. 313—27. 30/4. [15/3.] Dresden. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

L. Brüninghaus, *Eine Beziehung zwischen der Absorption und der Phosphoreszenz*. Über die vorliegende Arbeit ist bereits früher referiert worden; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1124. 1375; C. 1910. I. 502. 987). (Le Radium 8. 147 bis 153. April. [16/2.] Paris. Fac. des Sciences, Lab. de Chim.-phys.) BUGGE.

F. Schwerns, *Neue Beiträge zum Studium der Lösungen. Dritte Mitteilung. Beziehung zwischen Dichte und der magnetischen Drehung der Polarisations ebene bei binären Gemischen. Vierte Mitteilung. Dichte, magnetische Drehung und Refraktion bei dissoziierten binären Gemischen*. (Rec. trav. chim. Pays.-Bas 30. 101—7. 108 bis 115. — C. 1911. I. 449. 958.) LÖB.

A. Dufour, *Über das Zeemanphänomen, welches die Liniengruppen der Spektren vom Typus II zeigen*. (Vgl. S. 786.) Nach RYDBERG nennt man *Linienspektren* vom Typus II solche Spektren, bei denen es nicht gelungen ist, Serien von übereinstimmenden Linien zu finden, bei denen man aber gewisse Liniengruppen nachgewiesen hat, die sich verschiedene Male wiederholen. Der Vf. untersuchte von Spektren dieser Art das *Rhodium-* u. *Argonspektrum* in bezug auf den Zeemaneffekt. Die Veränderungen, welche diese Spektren im Magnetfeld erleiden, stehen in keiner unmittelbar zu erkennenden Beziehung zu der Stellung dieser Linien in der RYDBERGSchen Klassifizierung. Die Linien einer und derselben Gruppe zeigen nicht notwendigerweise denselben Zeemaneffekt; ebenso ist es mit den Linien von

gleichem Index, die verschiedenen Gruppen angehören. Man muß aber annehmen, daß die RYDBERGSche Klassifizierung in einer gewissen, wahrscheinlich sehr komplizierten Form ein zweifellos einfaches Gesetz darstellt.

Die Unters. der roten Argonlinien ergab folgendes Resultat: Die Linie 6964,8 wird im Magnetfeld in ein reines Triplet zerlegt. Der Abstand des Dupletts, welches die Schwingungen senkrecht zu den Kraftlinien bilden, beträgt angenähert $\frac{3}{2}$ des Normalabstandes. Die Linie 7066,6 liefert eine einzige parallel zu dem Feld schwingende Komponente. (Le Radium 8. 97—101. März. [1/2.] Ecole Norm. Sup., Lab. de Phys.) BUGGE.

G. A. Hemsalech, *Über einige Spektralphänomene, welche die Einwirkung eines Magnetfeldes auf den Funken begleiten* (vgl. S. 1672). Wirkt ein Magnetfeld auf einen senkrecht zu seinen Kraftlinien übergehenden Funken ein, so wird er aus seiner ursprünglichen Lage abgelenkt. Dieses „Hinwegblasen“ des Funkens ist von bemerkenswerten Veränderungen im Spektrum des Metaldampfes begleitet. Das Spektrum des Calciums, das man so in einer Atmosphäre von Wasserstoff erhält, nähert sich demjenigen, das man in den oberen Schichten der Chromosphäre der Sonne beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1086—89. [24/4.*]) BUGGE.

H. du Bois und G. J. Elias, *Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions- und Fluoreszenzspektren. (Zweite Mitteilung.)* (Vgl. Ann. der Physik. [4] 27. 233; C. 1908. II. 1847). Bei der Dispersion des Neodymnitrats sind die Anomalien des Brechungsindex nur von der Ordnung $dn = 0,0001$. Beim Rubin liegen relativ einfache Verhältnisse vor. Im starken magnetischen Feld lassen sich Quadruplette beobachten. Die Lage der Absorptionsbanden wird zwischen den Temperaturgrenzen -100° u. $+850^{\circ}$ bestimmt; die Verschiebung der roten Bande beträgt dabei ca. 11 μ . Bei Temp. unterhalb 400° ist sie in zwei Banden getrennt. Die Absorptionsspektren von reinen Erbiumverbindungen werden untersucht. Bei einem grünen Zirkon kann Uran als Ursache der Färbung festgestellt werden.

Die Fluoreszenz des Rubins ist partiell polarisiert. Die bei tiefen Temp. doppelte, später einfach rote Emissionsbande verschwindet oberhalb 435° ganz, so daß der Stein schmutziggrau erscheint. Beobachtet man zwei Rubine hintereinander, so kann man Selbstumkehrung beobachten, wie bei Flammen. Rubin eignet sich gut zur Demonstration sekundärer Effekte. Betreffs der (rein physikalischen) Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Verh. Phys. Ges. 13. 345—52. 30/4. [28/3.])

W. A. ROTH-Greifswald.

Alfred Reis, *Über ammoniak- und stickoxydhaltige Flammen.* Eine Unters. der Ammoniak-Sauerstoffflamme und der Leuchtgas-Sauerstoff-Stickoxydflamme zeigt, daß die α -Bande des sog. Ammoniumspektrums, deren Beurteilung strittig ist, nicht dem System Stickstoff + Sauerstoff zugeschrieben werden kann, sondern tatsächlich dem Ammoniak angehört. Auch wurde festgestellt, daß im Ionenkegel der Leuchtgas-Sauerstoff-Stickoxydflamme bei Leuchtgasüberschuß erhebliche Mengen von NH_3 und von Cyan oder Cyanverb. gebildet werden; die gespaltene Leuchtgas-Sauerstoff-Stickoxydflamme aber zeigt die Erscheinung eines zweiten Explosionskegels im Zwischengas. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 560—68. 5/5. [2/2.] Karlsruhe. Inst. f. physikal. Chemie und Elektrochemie an der techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Harold B. Dixon, *Beginn und Fortpflanzung von Explosionen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 661; C. 1910. I. 2061.) Auf photographischem Wege wurde die Vorflammenperiode, d. h. die bei der adiabatischen Kompression eines explosiven Gasgemisches eintretende Verzögerung der Flamme gegenüber der Ent-

zündungstemp. gemessen, wobei unter Entzündungstemp. die der kleinsten, eine Flamme noch hervorrufenden Kompression entsprechende Temp. zu verstehen ist. In derselben Weise wurde Beginn und Ausbreitung der Flamme studiert, wobei festgestellt wurde, daß weder der komprimierende Stempel noch die „Kompressionsflamme“ definierte Schallwellen hervorrufen, ganz im Gegensatz zu einer durch einen Funken eingeleiteten Explosion. Wegen der Einzelheiten, die nur an der Hand der Photogramme diskutiert werden könnten, sei auf das Original verwiesen. (Journ. Chem. Soc. London 99. 588—99. April [23/3.*]. Presidential Address, gehalten in der Generalversammlung der Chemical Society.) FRANZ.

Christian Johannes Hansen, *Schlußwort zu der Erwiderung von C. von Rechenberg auf meine Arbeit: „Über die Temperaturabnahme hochmolekularer Dämpfe bei kleinen Drucken“*. Die Erwiderung v. RECHENBERGS (S. 787) bringt sachlich nichts Neues, faßt vielmehr Tatsachen unrichtig auf. Das wird an einzelnen Fällen zu beweisen gesucht. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 753—56. 9/5. [13/3.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

C. Mariller, *Notiz über den Siedepunkt der Gemische von Wasser und Alkohol*. (Vgl. S. 1184.) Die Beziehung zwischen Kp. und Zus. eines W.-A.-Gemisches läßt sich durch die Formel: $t = 78,4^\circ + K \frac{e}{a}$, oder: $K = \frac{(t - 78,4^\circ) a}{e}$ darstellen, worin e und a die Gewichtsprocente W., bezw. A. bezeichnen. Aus den Werten für K ergibt sich, daß K eine parabolische Funktion von a ist, wenigstens ist bei Gemischen, welche 8—100% A. enthalten, $p = \frac{K^2}{2a} = \text{Konst.} = \text{ca. } 0,11$. Beim Einsetzen dieses Wertes erhält man für die Kpp. der Gemische mit mehr als 8% die Formel: $t = 78,4^\circ + \frac{e}{a} \sqrt{0,22 a}$. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 28. 768—70. April.) PINNER.

C. Mariller, *Über binäre Flüssigkeitsgemische*. Aus Verss. von RAOULT (Ann. Chim. et Phys. 1888) an äth. Lsgg. geht hervor, daß $\frac{f}{f'} \times 100 = 100 - KN$, wo f und f' die Tensionen des reinen Ä., bezw. der äth. Lsg., N die Zahl der in 100 Mol. Ä. gel. Mol. und K eine Konstante, deren Wert ungefähr 1 ist. Bezeichnet man mit n und n' die Zahl der Mol. des gel. Stoffe, bezw. des Lösungsmittels, so gilt für alle Gemische einer leicht flüchtigen mit einer weniger flüchtigen Fl. die Formel: $\frac{f - f'}{f} \cdot \frac{n + n'}{n} = \text{konst.}$ Diese Konstante k ist sehr nahe = 1. Liegt $\frac{100 n}{n + n'}$ zwischen 15 u. 70, so ist $\frac{f - f'}{f} \cdot 100$ nahe gleich $\frac{n}{n' + n} K \cdot 100$; ist $\frac{100 n}{n + n'} < 15$, so besteht die Beziehung:

$$\frac{f - f'}{f} \cdot \frac{n + n'}{n} = K \left(1 + a \frac{n}{n + n'} \right),$$

wo K und a von der Art des Gemisches abhängige konstante Koeffizienten darstellen. — Für die Lsgg. verschiedener wenig flüchtiger organischer Fl. in A. ergab sich $k = 1,0133$, für Lsgg. in CS_2 $k = 0,961$, in Aceton $k = 1,050$, in Benzol 1,005, im Mittel = 1. Für sehr verd. Lsgg. wird $n + n' = n'$, die allgemeine Gleichung nimmt also die Form an: $\frac{f - f'}{f} \cdot \frac{n'}{100 n} = 0,01$, d. h. wenn sich

1 Mol. einer wenig flüchtigen Fl. in 100 Mol. einer leicht flüchtigen Fl. löst, so wird die Tension der letzteren um $\frac{1}{100}$ ihres Wertes erniedrigt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 774—76. April.) PINNER.

C. Paal, *Über den Einfluß fremder Stoffe auf die Aktivität der Katalysatoren.* In Gemeinschaft mit A. Karl hat Vf. untersucht, ob palladierte Metallpulver in Abwesenheit von S. befähigt sind, gasförmigen Wasserstoff zu aktivieren. Es kamen als feine Pulver zur Anwendung: Mg, Al, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ag, Sn, Pb. Die Palladinierung geht bei den verschiedenen Metallen nicht mit gleicher Leichtigkeit vonstatten; die Pulver wurden zunächst mit A. und Ä., dann mit schwach salzsaurer Palladiumchlorürlsg. behandelt. Nur das palladierte Mg wirkt schon bei Zimmertemp. auf W. merklich ein unter H-Entw. und B. von $Mg(OH)_2$. Die Prüfung der Pulver auf ihre Wirksamkeit als Wasserstoffüberträger geschah in dem mit Gasbürette verbundenen Schüttelrohr (PAAL, GERUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 813. C. 1908. I. 1525), welches zu diesem Zwecke etwas modifiziert wurde (Fig. im Orig.). Für die Verss. bringt man das palladierte Metallpulver (2 g) in das Schüttelrohr, befeuchtet mit Ä., verdrängt die Luft durch H_2 , verbindet mit der Gasbürette, saugt die zu reduzierende Substanz (ein fl., ungesättigter Ester) ein und schüttelt. Die Versuchsergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. Bei Mg, Ni und Co ging die H-Übertragung auch nach Verlauf der ersten Stunde weiter und steigerte sich durch Druck und Wärme, bei den übrigen Metallen nicht. Nur Mg, Ni und Co sind ohne Einfluß auf die katalytische Wrkg. des auf ihnen niedergeschlagenen Pd, alle übrigen Metalle wirken als *Antikatalysatoren*. Nicht nur die meisten Metalle, sondern auch gewisse organ. Verbb. erweisen sich dem Pd gegenüber als Katalysatorgifte. Verwendet man für den zu reduzierenden ungesättigten Ester *Benzol* oder *Aceton* als Lösungsmittel, so wird auch palladiertes Ni unwirksam und erlangt selbst nach Entfernung des Bzl. oder durch schwaches Glühen seine Wirksamkeit nicht wieder. Im Gegensatz hierzu üben Alkohol und Äther keine passivierende Wrkg. aus. Erklären läßt sich dies durch die Annahme, daß die Tendenz des Pd zur Adsorption der erstgenannten beiden Lösungsmittel größer ist als für H, während der vom Katalysator adsorbierte Ä. oder A. durch H verdrängt werden kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1013—18. 6/5. [1/4.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Anorganische Chemie.

W. Steubing, *Zur Spektroskopie des Sauerstoffs.* Antwort an Herrn Kayser. Vf. wendet sich gegen die Kritik von H. KAYSER (S. 1105). Er meint, diese stütze sich ohne Berücksichtigung des ganzen Beobachtungsmateriales unter Mißachtung der tabellarischen Zahlenangaben auf je eine beigegebene Reproduktion. KAYSER führe die von STEUBING angegebenen Gründe für seine Folgerungen gar nicht oder unvollkommen an, ohne sie zu widerlegen. Während er die Richtigkeit von STEUBINGS Erklärung anzweifelt, macht er keinen Vers. zu einer anderen, experimentell prüfbar. (Ann. der Physik [4] 34. 1003—10. 9/5. [15/3.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) BYK.

J. Stark, *Herrn H. Kayser zur Antwort.* Vf. wendet sich scharf gegen den ihn betreffenden Teil der Kritik von H. KAYSER (S. 1105), die ein nicht sachlich begründetes, rein persönliches Werturteil darstelle. (Ann. der Physik [4] 34. 1011 bis 1014. 9/5. [16/3.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) BYK.

W. Sutherland, *Die Konstitution des Wassers*. Vf. verweist auf seine früheren Arbeiten (Philos. Magazine [6] 20. 249. 629; C. 1910. II. 714. 1518), um die in der vorliegenden Arbeit geäußerte Ansicht zu stützen. Die Ansicht besteht in der Annahme, daß das Krystallisationswasser ein festes Hydrosol in einem besonderen Zustand ist. Dann folgt eine Betrachtung über die Beschaffenheit des Wassers u. die Anwendung des Elektrons in der chemischen Dynamik. Einzelheiten entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe. (Elektrochem. Ztschr. 18. 1—4. April.) LÖB.

F. P. Burt und F. L. Usher, *Über die relativen Atomgewichte von Stickstoff und Schwefel*. Es wurde das Verhältnis N : S im Schwefelstickstoff N_4S_4 bestimmt. Letzterer war durch Einleiten von trockenem NH_3 in eine Benzollsg. von Chlorschwefel dargestellt. Zur Reinigung wurde mit trockenem Bzl. im SOXHLETSCHEN App. extrahiert, gekühlt, die ausfallenden Krystalle zweimal mit k. CS_2 dann mit Bzl. gewaschen u. im Exsiccator über $CaCl_2$ u. Cocosnußkohle getrocknet. Im Vakuum begann das Sulfid bei etwa 80° ohne Zers. zu sublimieren, auch zers. es sich nicht bei der Sublimation im Vakuum über Silbergaze bei $100-120^\circ$, während der beigemengte Schwefel von der Silbergaze festgehalten wurde und so abgetrennt werden konnte. Das Sulfid setzte sich so nach 12—24-stdg. Erhitzen im Vakuum der Quecksilberpumpe in langen, orangegelben Krystallen ab, welche frei von Flüssigkeits- und Gaseinschlüssen waren; beim Schlagen oder raschen Erhitzen in der Luft detonierten die Krystalle heftig; sie hatten wie die auf fl. Wege erhaltenen nach HERBERT SMITH monokline Form und $D^{20} 2,24$; von W. wurden sie außerordentlich langsam zers. Beim Überleiten über Quarzwolle in einem Quarzrohr bei Hellrotglut wurde die Verb. vollständig gespalten. Methode und App. sind im Original genau angegeben. Die entwickelte Menge N wurde gemessen. Sie ergab für das Verhältnis N/S 0,43687. Nimmt man für N die Zahl 14,009 ($\pm 0,001$) an, so ergibt sich daraus als *Atomgewicht für Schwefel* 32,067 ($\pm 0,002$). (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 82—98. 11/4. 1911. [26/5. 1910.] Chem. Lab. Univ. Coll. London.) BLOCH.

A. de Schulten, *Krystallographische Untersuchung einiger von Henri Moissan und seinen Schülern dargestellter Fluoride*. BaF_2 . Sehr kleine reguläre, isotrope Oktaeder mit oktaedrischer Spaltbarkeit. — SrF_2 . Reguläre isotrope Oktaeder mit oktaedrischer Spaltbarkeit. — MnF_2 (MOISSAN u. VENTURI, C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1158; C. 1900. I. 1200). Licht rosafarbene quadratische Prismen, isomorph dem Sellait. — NiF_2 . Grüne Prismen, isomorph dem vorstehenden Manganfluorid. — CoF_2 . Kleine rosafarbene quadratische Prismen, die wegen ihrer Kleinheit nicht genau gemessen werden können. Optisch positiv. — FeF_2 . Gelbliche quadratische, für genaue Messungen zu kleine Prismen. — $CdF_2, 2KF$. Farblose, quadratische, einachsige positive Tafeln. — $NiF_2 \cdot 2KF$. Grüne quadratische Tafeln, die nur schlechte Reflexe geben, einachsige negativ, ohne Pleochroismus. — $CoF_2 \cdot 2KF$. Rote, den vorstehenden gleichende Tafeln, auf m Pleochroismus. — $ZnF_2 \cdot 2KF$. Farblose, quadratische Tafeln gleich denen der vorstehenden Verb. Alle diese Doppelfluoride sind nach p u. m spaltbar. — Cr_2F_6 . Kleine grüne, rhomboedrische, oft nach einer quaternären Achse verlängerte Krystalle, die zu der vom Calcit bekannten Zwillingsbildung neigen. Leichte Spaltbarkeit nach $(10\bar{1}1)$. — Fe_2F_6 . Kleine rhomboedrische blaßgrüne Krystalle mit derselben Zwillingsbildung und Spaltbarkeit wie das Chromsesquifluorid. — $Cr_2F_6 \cdot 6KF$. Kleine, isotrope, schön grün gefärbte Oktaeder. Die Winkelmessungen sind im Original nachzulesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1261—63. [8/5.*]) ETZOLD.

A. de Schulten, *Krystallographische Untersuchung einiger von Henri Moissan und seinen Schülern dargestellter Silicide, Carbide und Boride*. Silicide. SiFe (LEBEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 933; C. 99. I. 1063) stellt reguläre, oft nach einer binären Achse verlängerte Tetraeder dar. Wahrscheinlich bildet SiFe den in Gestalt von Tetraedern vorliegenden Teil des industriellen Ferrosiliciums. — SiCo (LEBEAU, C. r. d. d'Acad. des sciences 132. 556; C. 1901. I. 815) bildet oft sehr verzweigte Krystalle mit Flächen des rhomboidalen Dodecaeders. Die Dodecaeder sind oft nach einer quaternären Achse lang ausgezogen und die Verzweigungen enden mit Tetraederflächen. — SiMn (LEBEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 89; C. 1903. I. 434) bildet reguläre Tetraeder. — SiCr_3 (ZETTEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 833; C. 98. I. 880) liegt in stahlgrauen, hexagonalen, stark glänzenden Prismen vor, an denen u. Mk. 6 Pyramidenflächen sichtbar werden. — Si_2Fe (LEBEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 681; C. 1901. I. 876) bildet glänzende, eisengraue, sehr dünne, aus Aggregaten von Krystallen mit quadratischen Konturen aufgebaute Lamellen. — SiMn_2 (LEBEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 231; C. 1903. I. 558), glänzende Säulen mit Winkeln von annähernd 60° , aber ohne Endflächen. — Si_2Cr_3 (LEBEAU u. FIGUERRAS, C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1329; C. 1903. II. 94), lange Prismen mit Winkeln von etwa 90° , aber ohne Endflächen. — Carbide. C_3Al_4 (MOISSAN, C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 839; C. 98. I. 178), kleine, sehr dünne, rhomboedrische Tafeln mit rhomboedrischer Spaltbarkeit. Einachsig, positiv. — CBe_2 (LEBEAU), reguläre, isotrope Oktaeder. — Boride. (MOISSAN u. WILLIAMS, C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 629; C. 97. II. 1095.) CaB_6 , würfelige, eisengraue, glänzende Krystalle. — BaB_6 , dem vorigen gleich. — SrB_6 , ziemlich matt aussehende Würfel, viel dunkler als die vorigen. — Die Winkelmessungen sind im Original nachzulesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1107—8. [24/4.*]) ETZOLD.

L. Hartmann, *Über den Mechanismus der dauernden Deformation in gestreckten Metallen*. Unterwirft man Metalle einem größeren Zug, so zeigen sich beim Überschreiten der Elastizitätsgrenze Deformationen, die auf molekulare Bewegungen zurückzuführen sind. Bei geeignetem Polieren der Oberfläche des gestreckten Metalles lassen diese molekularen Bewegungen bestimmte Orientierungen gegen die Zugrichtung erkennen.

Die Verss. werden ferner auf Metalle ausgedehnt, die ausgeglüht u. im kalten Zustande gehämmert waren. Beim Al, Ni, Fe-Ni, Cu-Ni, Neusilber u. der Legierung Al-Cu-Mn-Ag zeigten die molekularen Bewegungen geringe Verschiedenheiten in ihren Orientierungen gegen die Zugrichtung, je nachdem ob das untersuchte Stück ausgeglüht oder kalt gehämmert worden war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1084—86. [24/4.*] u. 1233—37. [8/5.*]) MEYER.

de Forcrand, *Die Hydrate des Kaliumfluorids*. (Vgl. S. 628. 632.) Die Best. der Löslichkeit der Erdalkali- und Alkalifluoride (I.) in W. und der Lösungswärmen (II.) bei 15° ergab folgende Werte. Die Löslichkeit von KF, RbF u. CsF ist bei 13° , diejenige der übrigen Salze bei 18° ermittelt worden:

	I.	II.	I.	II.
$\frac{\text{Ca}}{2}$ F . . .	120 770 Tle. W.	—1,35 Cal.	LiF . . . 534 Tle. W.	—1,04 Cal.
			NaF . . . 60,6 „	—0,60 „
$\frac{\text{Sr}}{2}$ F . . .	29 860 „	—1,05 „	KF . . . 5,76 od. 3,90 „	+4,10 „
			RbF . . . 4,4 „	+5,80 „
$\frac{\text{Ba}}{2}$ F . . .	2 993 „	—0,95 „	CsF . . . 2,3 „	+8,37 „

Das Hydrat $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, F. 41° , bildet sich, wenn man eine gesättigte wss. Lsg. des Salzes mit A. fällt oder langsam über H_2SO_4 verdunsten läßt oder wasserfreies Fluorid in W. ohne zu kühlen bis zur Sättigung einträgt u. die Lsg. erkalten läßt. Dieses Hydrat scheidet sich nur unterhalb 40° ab und bildet zerfließliche Krystalle, die an der Luft sich zu einer übersättigten Lsg. des Hydrats $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ verflüssigen. Das letztere Hydrat scheidet sich in luftbeständigen, durchsichtigen Krystallen vom F. $19,3^\circ$ ab, wenn man eine Lsg. von KF, die ca. 4 Mol. W. enthält, unter 20° abkühlt.

Die Lösungswärme des wasserfreien KF bei 15° beträgt $+4,100$ Cal., des Hydrats $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fest $-2,140$ Cal., des Hydrats $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fest $-6,160$ Cal., der Fl. $\text{KF} \cdot 3,90\text{H}_2\text{O}$ $+1,060$ Cal., der Fl. $\text{KF} \cdot 5,76\text{H}_2\text{O}$ $+0,375$ Cal. Hieraus folgt:

$$\text{KF fest} + 2\text{H}_2\text{O fl.} = \text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O fest} \quad . \quad . \quad . \quad +6,24 \text{ Cal.}$$

$$\text{KF fest} + 2\text{H}_2\text{O fest} = \text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O fest} \quad . \quad . \quad . \quad +3,38 \text{ Cal.},$$

für H_2O fest demnach $+1,69$ Cal. Das Dihydrat wird bei 156° sd.:

$$\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O fest} + 2\text{H}_2\text{O fl.} = \text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O fest} \quad . \quad . \quad . \quad +4,02 \text{ Cal.}$$

$$\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O fest} + 2\text{H}_2\text{O fest} = \text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O fest} \quad . \quad . \quad . \quad +1,16 \text{ Cal.},$$

für H_2O fest demnach $+0,58$ Cal. Das Tetrahydrat wird bei 119° sd. Aus den Schmelzwärmen der beiden Hydrate, $-7,22$ Cal. für das Tetrahydrat, u. $-4,36$ Cal. für das Dihydrat, und anderen thermochemischen Berechnungen läßt sich folgern, daß noch ein weiteres Hydrat, vermutlich mit 6 Mol. W., existiert, welches weniger beständig als das Tetrahydrat ist u. sich bei ca. 0° bilden dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1073—77. [24/4.*]) DÜSTERBEHN.

de Forcrand, *Über die Hydrate des Rubidium- und Caesiumfluorids.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die w. gesättigte Rubidiumfluoridlsg. scheidet beim Erkalten durchscheinende Nadeln eines Hydrats ab, wobei die Mutterlauge bei 18° die Zus. $\text{RbF} \cdot 4,44\text{H}_2\text{O}$ zeigt. Unter Atmosphärendruck über H_2SO_4 oder P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, bildet das Hydrat eine durchscheinende Krystallmasse von der Zus. $\text{RbF} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ und dem F. 36° . Die Lösungswärme dieses Hydrats beträgt bei 15° , auf RbF bezogen, $-0,62$ Cal. Trocknet man das sehr hygroskopische Hydrat nach dem Pulverisieren weiter im Vakuum über P_2O_5 , so resultiert ein zweites Hydrat von der Zus. $3\text{RbF} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Weißes, sehr hygroskopisches Pulver; Lösungswärme bei 15° , auf RbF bezogen, $+3,76$ Cal. — Das Caesiumfluorid bildet unter den gleichen Bedingungen die Hydrate $\text{CsF} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, Lösungswärme bei 15° , auf CsF bezogen, $+0,99$ Cal., und $3\text{CsF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Lösungswärme bei 15° , auf CsF bezogen, $+4,23$ Cal. Die beiden Hydrate des Caesiumfluorids sind äußerst zerfließlich. — Vf. unterzieht die hier und beim KF gewonnenen Resultate einer eingehenden Besprechung und bemerkt bezüglich der Analyse der Alkalimetalle folgendes. Das K_2SO_4 kann, da es erst bei 1060° schm., ohne weiteres im Gebläse bis zum Schmelzen erhitzt werden. Das *Caesiumsulfat* ist dagegen dreimal je 5 Min. lang über dem Bunsenbrenner zu erhitzen. Man überzeuge sich davon, daß das Endprod. gegenüber Phenolphthalein neutral reagiert. Das Rubidiumsulfat ist am besten wie das Cs_2SO_4 zu behandeln. Letzteres Sulfat ist etwas hygroskopisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1208—11. [8/5.*]) DÜSTERBEHN.

P. V. Bevan, *Die Absorptionsspektren von Lithium und Caesium.* (Vgl. folg. Ref. und Proc. Royal Soc. London, Serie A. 83. 421; C. 1910. I. 1865.) Der Vf. konnte bisher die Absorptionslinien des Lithiumdampfes nicht messen, weil bei der hohen zur Verdampfung des Li erforderlichen Temp. das Li das Material der benutzten Röhren angreift. Durch Benutzung einer Stahlröhre gelang es

jetzt, ein Absorptionsspektrum zu erhalten, das 27 Linien der Hauptserien zeigt, von denen 16 bisher nicht bekannt waren. Außer diesem Absorptionsspektrum existiert ein kannelierter Spektralbezirk, ähnlich wie beim Na- und K-Dampf; er erstreckt sich über die Wellenlängen 4500—5500 und besteht aus einer großen Anzahl feiner Linien, die bei kleiner Dispersion in der Mitte des Spektrums Banden mit deutlichen Kanten bilden. Die Formeln von RYDBERG, KAYSER u. RUNGE genügen nicht zur Darstellung der beobachteten Werte. Am besten entspricht den Tatsachen die Formel von HICKS: $n = A - N/(m + \mu + \alpha/m)^2$, worin N die universelle RYDBERGSche Konstante, 109675, ist, während m für die verschiedenen Linien der Serien die Werte 1, 2, 3 etc. annimmt. Die Werte für die Konstante A (die Wellenzahlen für die ersten Linien der Serien) sind 43482 (Li), 41446 (Na), 35006 (K), 33687 (Rb), 31400 (Cs); sie nehmen also mit steigendem At.-Gew. kontinuierlich ab.

Ferner hat der Vf. eine Neubestimmung der Wellenlängen für die Hauptserienlinien des *Caesiums* vorgenommen. Hierzu wurde nicht metallisches Cs benutzt, sondern der durch Einw. von Na- und K-Dampf aus CsCl in Freiheit gesetzte Cs-Dampf. Die Genauigkeit dieser Bestst. ist nicht so groß wie für die Li-Linien, da in der Gegend der letzteren die Dispersion beträchtlicher ist. Die im Original einzusehende Tabelle weist 24 Linien auf. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 85. 54—85. 14/3. [9/3.*] Royal Holloway Coll.)
BUGGE.

P. V. Bevan, *Dispersion in Dämpfen der Alkalimetalle.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Vf. hat die Dispersionskurven für die Dämpfe von *Natrium*, *Kalium* und *Rubidium* bestimmt. Die Resultate der Messungen lassen sich auszugsweise nicht wiedergeben. — Im Absorptionsspektrum des *Rubidiums* wurde eine Neubest. der Wellenlängen sämtlicher Linienserien ausgeführt. Dem Rb kommt auch ein kanneliertes Spektrum zu, das denen des Na und K sehr ähnelt. Es besteht aus einer großen Anzahl von Linien, welche wie Banden mit scharfen Kanten erscheinen. Als Vergleichsspektrum wurde das des *Neons* gewählt. Hierbei wurden 3 neue Ne-Linien entdeckt: 7032,86, 6929,50, 6334,61. — Ferner wurde untersucht, ob die Temp. Einfluß auf die verschiedenen Konstanten der SELMEIERSchen Dispersionsformel hat. Messungen in den Spektren von K- und Na-Dampf ergaben, daß die Quotienten der Konstanten m_1/m_2 , m_2/m_3 etc. mit zunehmender Temp. größer werden. Beziehungen zwischen den Konstanten der verschiedenen Alkalimetalle sind nicht aufzufinden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 85. 58—76. 14/3. [9/3.*] Royal Holloway Coll.)
BUGGE.

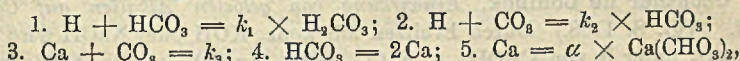
Watson Smith, *Ammoniumsulfat und seine Unbeständigkeit. Die hydrolytische Dissoziation von Ammoniumsalzen.* (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 15. 3; C. 96. I. 684.) Das *Verh. des Ammoniumsulfats beim Erhitzen* findet sich in fast allen Lehrbüchern etc. falsch beschrieben. Das Salz beginnt sich schon unter 100° unter Ammoniakentwicklung zu zers.; mit steigender Temp. nimmt die Entw. zu, der Rückstand schm. bei 300° und besteht dann aus Monoammoniumsulfat, das nach dem Erkalten den konstanten F. 140° hat. Schickt man während des Erhitzens einen schwachen Dampfstrom durch die M., so ist sogar bei Temp. über 300° das NH₃ noch nicht von SO₂ begleitet; beim Abstellen des Dampfes treten dann sofort dicke weiße Dämpfe von Ammoniumsulfat auf. — Bei der Dest. einer wss. Lsg. von *Ammoniumchlorid* entweichen zuerst geringe Mengen NH₃; wird die Fl. dann so konz., daß sie bald zu krystallisieren beginnt, so wiegt HCl in den Dämpfen vor, und zwar in weit stärkerem Maß als vorher NH₃. Der Rückstand reagiert sauer, gibt jedoch nach dem Verd. mit W. bei nochmaliger Dest. wieder zuerst NH₃, bei starker Konz. wieder HCl ab; der krystallisierte Rückstand ist stark sauer.

Eine n. Lsg. von *Ammoniumphthalat* gibt beim Eindampfen zur Trockene 32,4% ihres NH_3 ab; löst man nochmals in W. und verdampft wieder, so entweichen noch 18,4%, bei nochmaliger Wiederholung 0,5%, so daß sich dem Salz durch einfaches Eindampfen der wss. Lsg. 51,3% seines NH_3 entziehen lassen. — Eine mit NH_3 neutralisierte Lsg. von *Arsensäure*, enthaltend das Salz $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$, entläßt beim Dest. 42,5% ihres NH_3 . — Eine gesättigte Lsg. von *Ammoniumborat*, enthaltend 193 g Borsäure im Liter, entwickelt beim Eindampfen zur Trockene ca. 59% NH_3 , beim Behandeln des Rückstands mit Dampf insgesamt 67%. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 253—55. 15/3. [20/2.*]) HÖHN.

Hugo Wiener, *Bemerkungen zu dem Aufsätze: Über das spezifische Gewicht von Ammoniumsulfatlösungen*. Da sich die Zahlen der SCHIFFSchen Tabelle auf 100 g Lsg. beziehen, während die vom Vf. gefundenen (vgl. S. 1345) für 100 cem Lsg. gelten, ergibt sich eine bessere Übereinstimmung der beiden Zahlenreihen, als dort angegeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 518. 15/5. [1/4.]) BLOCH.

Walter König, *Über die Verschiebung der ultramikroskopischen Teilchen, die von sehr rasch aufeinander folgenden Schallstößen hervorgerufen wird*. Die Arbeiten von LIFCHITZ (vgl. S. 1575) geben dem Vf. Anlaß, auf seine in WIEDEMANN'S Annalen 52 (1891) veröffentlichten „Hydrodynamisch-akustischen Unterss.“ zu verweisen, in denen das gleiche Phänomen behandelt wird. Die Ursache dieser Erscheinungen ist nach Ansicht des Vf. dieselbe, welche die Verschiebungen und Staubanordnungen im KUNDTschen Rohr verursacht, nämlich die hydrodynamische bzw. aerodynamische Kraft, welche die Ggw. fester Körper in der Masse eines durch oszillatorische Bewegungen aus dem Gleichgewicht gebrachten Fluidums hervorruft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1160—63. [1/5.*]) BUGGE.

Herbert N. Me Coy und Herbert J. Smith, *Gleichgewicht zwischen Erdalkalicarbonaten, Kohlensäure und Wasser*. Für das Gleichgewicht zwischen Calciumcarbonat, CO_2 und W. gelten 6 Fundamentalgleichungen:



und 6., wenn k die Gleichgewichtskonstante der Rk. ist:

$$\frac{\alpha \times \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}{\sqrt[3]{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \sqrt[3]{\frac{k_1 \cdot k_3}{4k_2}} = k.$$

In vorliegender Arbeit wurde das Gleichgewicht bei Drucken von 0,6—25 Atmosphären geprüft. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle auf S. 1792 (Fig. 73) wiedergegeben, wo auf der Abszissenachse die Kubikwurzel der H_2CO_3 -Konzentration in Lsg., auf der Ordinatenachse die Konzentration des Ca-Bicarbonats angetragen ist. Die Kurve erreicht ihr Maximum bei 0,483-n. molekularer Lsg. entsprechend einem Druck von 15 Atmosphären, und man kann wohl annehmen, daß die Lsg. bei diesem Punkt an $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ gesättigt wird. Als Mittelwert für k aus 29 Verss. bei weniger als 15 Atmosphären wird 0,0234 gefunden; die Schwankungen betragen bis $\pm 2,5\%$. Das Löslichkeitsprod. k_3 berechnete sich zu $9,3 \cdot 10^{-9}$, wenn man für k_2 den mittleren Wert $5,5 \cdot 10^{-11}$ wählte und für k_1 $3,04 \cdot 10^{-7}$.

Für *Strontiumcarbonat* wurde aus 9 Verss. zwischen 0,05 und 1,1 Atmosphären berechnet $k = 1,29 \times 10^{-2} \pm 1,2\%$, $k_3 = 1,567 \times 10^{-9}$, für *Bariumcarbonat* zwischen 0,2 und 30 Atmosphären $k = 2,24 \cdot 10^{-2} \pm 0,8\%$, $k_3 = 8,1 \cdot 10^{-2}$. Die

maximale Löslichkeit $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2 = 0,028$ wurde erreicht bei einer H_2CO_3 -Konzentration 0,727 entsprechend einem berechneten CO_2 -Druck von 22 Atmosphären. Es lösen sich 7,3 g $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ im Liter. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 468—73. April. [25/1.] Kent Chem. Lab. Univ. of Chicago.) LEIMBACH.

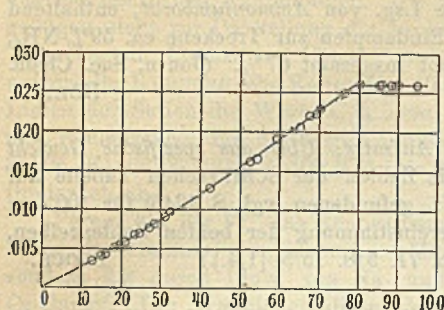


Fig. 73.

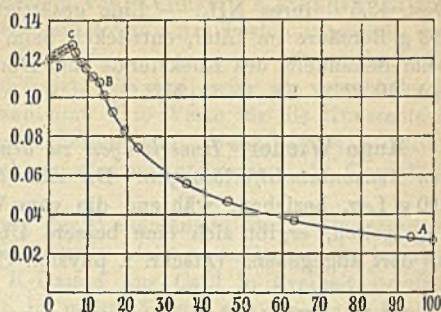
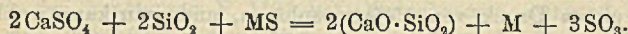


Fig. 74.

Herbert N. Mc Coy und Charles D. Test, *Gleichgewicht zwischen Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat und Wasser*. Das Ergebnis der bei 25° angestellten Unters. ist in Fig. 74 wiedergegeben. Auf der Ordinatenachse ist das Gewicht Na pro cem Lsg. aufgetragen, auf der Abszissenachse der Prozentsatz des als Bicarbonat in Lsg. befindlichen Na. Bei B sind neben der fl. und gasförmigen Phase zwei feste Phasen, Bicarbonat und Sesquicarbonat, bei C sind in fester Phase Sesquicarbonat und n. Carbonatdekahydrat anwesend. Längs AB ist Bicarbonat der feste Körper, längs BC das Sesquicarbonat, längs CD das Dekahydrat des n. Carbonats. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 473—76. April. [25/1.] Kent Chem. Lab. Univ. of Chicago.) LEIMBACH.

W. Oechsner de Coninck, *Einwirkung von gelösten Alkalien auf Calciumcarbonat*. (Vgl. S. 1188.) Durch Erhitzen mit konz. KOH oder NaOH wird CaCO_3 partiell zers. unter B. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. K_2CO_3 bzw. Na_2CO_3 . (Bull. Acad. roy Belgique, Classe des sciences 1911. 212. 216. 1/5. [4/3.*].) HENLE.

Wilhelm Schütz, *Das Verhalten von Bariumsulfat und Calciumsulfat gegen die wichtigeren Metallsulfide bei Gegenwart freier Kieselsäure*. (Vgl. MOSTOWITSCH, Metallurgie 6. 450; C. 1909. II. 1038 und HOFMANN, MOSTOWITSCH, Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 40. 25 u. 51. [1909].) Der Vf. untersuchte, ob durch den Einfluß von Metallsulfiden u. Kieselsäure die Zersetzungstemp. des CaSO_4 u. BaSO_4 erniedrigt werde. Als Sulfide wandte er Kupfersulfid, Bleisulfid u. Zinksulfid an u. arbeitete auf ein Calcium- (oder Barium-)bisilicat hin, wobei die Mischung so berechnet war, daß metallisches Cu, Pb oder Zn entstehen konnte:



Das Erhitzen geschah in einem mittels Heräusofen erhitzten Quarzrohr im Strom von reinem N, bis 1000° in gewöhnlichen Porzellanschiffchen, bei höheren Temp. in Schiffchen aus MARQUARDTSCHE Masse. — Die wesentlichsten Ergebnisse der Verss. sind: Die Zers. der beiden Sulfate beginnt unter dem Einfluß von Kieselsäure und Metallsulfiden bereits unterhalb 800°; praktisch beendet ist die Zers. von CaSO_4 bei 1000—1100°, von BaSO_4 bei 1100—1200°. — Für die Technik folgt daraus, daß die Zers. des Calciumsulfats nutzbar gemacht werden kann bei

der *Abrostung des Bleiglanzes*. Die durch die Verbrennung des überschüssigen Schwefelbleies erzeugte Wärme genügt beim verblasenden Rösten nur zum Teil zur praktisch durchführbaren Zers. des Calciumsulfats; deshalb muß in Form von Schwefeleisen (Schwefelkies) noch Wärme erzeugendes Material zugegeben werden. Der Prozeß wird ermöglicht, weil die Umsetzung von CaSO_4 bei einer Temp. erfolgt, bei der die Verdampfung von Schwefelblei noch verhältnismäßig gering ist. — Die Kieselsäure kann zum Teil durch Eisenoxyd (Kiesabbrände, Eisenerze) ersetzt werden. Deshalb ist es möglich, beim Rösten ein Prod. zu erhalten, das ohne weitere Zuschläge im Schachtofen verschmolzen werden kann. Als normal wurde ein so hoher Gipszusatz zum Röstgut festgestellt, daß das Röstprod. 10—13% CaO enthalten würde. — BaSO_4 läßt sich beim verblasenden Rösten der Bleierze ohne erhebliche Komplikationen nicht zers., da die Zers. erst bei einer Temp. erfolgt, bei der Schwefelblei sich schon zu stark verflüchtigt. (Metallurgie 8. 228—46. 22/4. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie Techn. Hochschule Aachen.)

BLOCH.

Alfred Wilm, *Physikalisch-metallurgische Untersuchungen über magnesiumhaltige Aluminium-Legierungen*. Ein geringer Zusatz von Mg (schon $\frac{1}{2}\%$) zu Al bewirkt, daß sich dasselbe durch Glühen und Abschrecken härten läßt. Eine Strukturänderung ließ sich dabei nicht nachweisen. Direkt nach dem Abschrecken ist die Legierung noch weich; doch schon nach wenigen Stunden ist die Härte bedeutend (am meisten während der zweiten Stunde) gestiegen. Die Härtung ist abhängig von der Glühtemp. (steigt von 400—470°). Mit der Härte wächst gleichzeitig nicht nur die Festigkeit, sondern auch die Dehnung. Bei Erwärmung sinken die Festigkeitseigenschaften mit steigender Temp. (besonders oberhalb 200°). Durch Kaltbearbeitung wird die Festigkeit gesteigert, während die Dehnung abnimmt. Gleichzeitige Ggw. von Kupfer erhöht stark sowohl Härte wie die übrigen Festigkeitseigenschaften. Zusatz von Mn erhöht die Härte und bewirkt, daß die Legierung nicht von Hg benetzt wird. Zusatz von Ni erhöht die Zähigkeit. Das gehärtete Aluminium wird unter dem Namen „*Duralumin*“ in den Handel gebracht und von den Firmen Dürener Metallwerke A.-G. in Deutschland, VICKERS SONS & MAXIM in England, Messingwerk C. KULMIZ in Kramsach-Achenrain (Tirol) hergestellt. (Metallurgie 8. 225—27. 22/4. Schlachtensee bei Berlin u. Neubabelsberg. Zentralstelle für wiss.-techn. Untersuchungen.)

GROSCHUFF.

W. Herz, *Die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds*. (Entgegnung an Herrn R. E. Slade) (vgl. S. 1346). Der Vf. hat früher gefunden, daß frisch gefällte Hydroxyde einen Alterungsprozeß durchmachen. So besitzt z. B. frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd eine Löslichkeit von 1 Mol. $\text{Al}(\text{OH})_3$ in 1 Mol. NaOH , im Vakuumexsiccator getrocknetes dagegen von 1 Mol. in 3 NaOH . SLADE hat bei seinen Verss. gefunden, daß 1 Mol. Al noch mehr als 3 Mole NaOH zur Lösung bedürfen. Dieser Versuch steht entgegen der Anschauung SLADES nicht im Gegensatz zu den Verss. des Vf., sondern bestätigt sie, da SLADE bereits stark gealtertes Hydroxyd verwendet hat. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 403—4. 15/5. [6/4.] Breslau.) SACKUR.

E. S. Shepherd und **G. A. Rankin**, *Vorläufiger Bericht über das ternäre System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Eine Studie über die Konstitution des Portlandzementklinkers. Mit einer optischen Untersuchung von Fred E. Wright*. (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 293; C. 1909. II. 1790.) Auf Grund ihrer Schmelzverss. mit CaO u. SiO_2 hatten die Vff. früher die Existenz von $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ u. $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ festgestellt, während sich bei Verwendung der reinen Komponenten die Verb. $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ nicht nachweisen läßt. Dies liegt an der Unbeständigkeit dieser Verb. bei den erforderlichen Schmelztemp. Auf Zusatz von Al_2O_3 zu den Schmelzen

läßt sie sich aber gewinnen. Hierbei wurde eine neue u. wahrscheinlich unbeständige Form des Orthosilicates $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ entdeckt, welche möglicherweise für den Portlandzement von Bedeutung ist. Für das ternäre System $\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ werden Zustandsdiagramme aufgestellt. In den Quintupelpunkten können folgende Systeme von drei festen Phasen nebeneinander existieren:

I.	II.	III.	IV.	V.
CaO	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

Der typische Zement von RICHARDSON entspricht der Klasse II. Diese verschiedenen Klassen werden ausführlich erörtert und mit verschiedenen Zementen verglichen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 211—27. April 1911. [Dez. 1910.] Geophysik. Lab. CARNEGIE Inst. Washington.) MEYER.

Gregory Paul Baxter, Thorbergur Thorvaldson und Victor Cobb, *Revision des Atomgewichtes von Eisen. 3. Mitteilung: Die Analyse von Ferrbromid.* (Ztschr. f. anorgan. Ch. 70. 325—47. 15/5. [10/2.]. — 1911. I. 1038.) BUSCH.

Gregory Paul Baxter und Thorbergur Thorvaldson, *Revision des Atomgewichtes von Eisen. 4. Mitteilung: Das Atomgewicht von Meteoreisen.* (Ztschr. f. anorgan. Ch. 70. 348—51. 15/5. [26/1.]. — C. 1911. I. 1038.) BUSCH.

J. Hoffmann, *Die Zersetzbarkeit der technischen Eisen- und Manganboride durch Wasser.* (Vgl. S. 538 u. 1036.) Feuchte Luft bewirkt eine teilweise, schwache Zers. der oben genannten Boride. Von dest. W. wird die Masse vom metallischen Habitus nicht wenig angegriffen. In der Lsg. finden sich Spuren von Borsäure, die im technischen Prod. vielleicht schon von vornherein enthalten sind. Bei längerem dauerndem Kochen wird das zuerst abgeschiedene $\text{Mn}(\text{OH})_2$ zur manganigen S., H_2MnO_3 , danach in Mn_2O_3 umgewandelt worden sein. Das sich entwickelnde Gas besteht vorwiegend aus H, doch ist die Flamme meist gelblich, mitunter gelblich grün gefärbt. Die Reaktionsergebnisse können von verschiedenen Boriden herrühren. Die Oxydations- und H-Entwicklungsprozesse verlaufen nebeneinander. Möglicherweise werden Boride von geringerem B-Gehalt als MnB u. Fe_3B , angegriffen. Das Auftreten von H ist eine Folge von Hydrolyse. Der beim Schleifen mancher Manganborstücke mit W. auftretende acetylen- u. phosphorwasserstoffartige Geruch ist auf das Freiwerden von geringen Mengen Borwasserstoff zurückzuführen, welcher mittels Silberlsg. nachgewiesen werden kann. Die Gasentw. dürfte auch von adsorbierten Gasen herrühren. — Boride sind also nicht immer gegen W. widerstandsfähig. Eine Selbstentzündung der entwickelten Gase, wie bei Ferrosilicium, ist bei Boriden wohl ausgeschlossen, da Borwasserstoff nicht entzündlich ist. (Chem.-Ind. 34. 241—43. 1/5. Wien.) BLOCH.

Fr. Doerinckel, *Untersuchungen über das System Manganoxydul-Kieselsäure.* Vf. schmolz im Kryptolofen MnO und SiO_2 in Platintiegeln, die in Magnesittiegeln standen, zur Aufnahme des Schmelzdiagramms zusammen. Wegen des hohen F. der SiO_2 und der geringen Widerstandsfähigkeit des Pt gegen MnO wurde die Unters. auf Mischungen von 20—60 Mol.-% SiO_2 beschränkt. Das Gleichgewicht stellte sich erst nach wiederholtem Zusammenschmelzen ein, obwohl die Komponenten vorher möglichst innig in einer Reibschale gemischt waren. Mit größeren Substanzmengen als 20 g zu arbeiten, erwies sich für die Aufnahme der Abkühlungskurven (infolge ungleichmäßiger Fortpflanzung der Krystallisation) nicht als günstig. Die thermischen Effekte waren zum Teil sehr gering und schwierig

mit Sicherheit zu deuten. Unter diesen Umständen muß auf die krystalloptische Unters., welche O. Mügge ausführte, ein weit größeres Gewicht als auf die thermische gelegt werden. Durch Verb. der beiden Untersuchungsreihen ergab sich: Es treten zwei Verbb. *Tephroit*, Mn_2SiO_4 , (rhombisch, stark doppelbrechend mit Auslöschung parallel zu einer Spaltfläche) und *Rhodonit*, $MnSiO_3$ (triklin., Auslöschung schief zur Spaltbarkeit) auf, welche beide im Schmelzdiagramm ein verdecktes Maximum zeigen u. miteinander bei 45 Mol.-% SiO_2 u. bei 1183° eutektisch kristallisieren. Aus den MnO_2 -reicheren Schmelzen scheidet sich *Manganosit*, MnO , (grün, regulär) aus, der bei 1323° mit Schmelze von der Zus. 36,6% SiO_2 zu *Tephroit* umsetzt, aus den SiO_2 -reicheren eine Krystallart, die nicht näher identifiziert werden konnte (saurer Silicat oder SiO_2) u. sich bei 1215° mit Schmelze von der Zus. 49% SiO_2 zu *Rhodonit* umsetzt. (Metallurgie 8. 201—9. 8/4. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. Göttingen. Mineral. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Thomas Ralph Merton, *Die Absorptionsspektren von Permanganaten in einigen Lösungsmitteln*. Kalium-, Calcium-, Barium- und Zinkpermanganat zeigen in W. und in jedem der angewendeten organischen Lösungsmittel praktisch gleiche Lage der drei am wenigsten brechbaren Absorptionsstreifen, doch liegen diese für jedes Salz in verschiedenen Fl. verschieden. Hiernach ist die Absorption durch die MnO_4 -Gruppe bestimmt und von der Natur des Kations wie vom Dissoziationsgrad unabhängig. Eine Erklärung für den Einfluß der Lösungsmittel kann nicht gegeben werden. Die feste Lsg. von $KMnO_4$ in $KClO_4$ zeigt ähnliche Absorption wie die fl. Lsgg., doch sind die Streifen zum Violett hin verschoben. (Journ. Chem. Soc. London 99. 637—39. April. London. 18, Grosvenor Street.) FRANZ.

Gerhard Just und Yrjö Kauko, *Kinetische Untersuchung der Einwirkung elementaren Wasserstoffs auf Kaliumpermanganatlösung (Autoreduktion)*. Es wurde eine besondere Versuchsanordnung ausgearbeitet, welche gestattet, Lsgg. mit einem Gase derart zu durchmischen, daß diese Lsgg. dauernd mit dem Gase nahezu gesättigt sind, auch wenn ein verhältnismäßig schneller Verbrauch des Gases durch chemische Rk. stattfindet. Durch Zusammenbringen von reinem gasförmigen H_2 u. Permanganatlsgg. wurde nachgewiesen, daß ein Molekül Kaliumpermanganat primär mit H_2 in Rk. tritt. Ein Ersatz des reinen Wasserstoffs durch verschieden zusammengesetzte Mischungen von Wasserstoff und Stickstoff ergab, daß die untersuchte Rk. auch in bezug auf die Anzahl der beteiligten H_2 -Moleküle von der ersten Ordnung ist. Die obigen Ergebnisse führten zu der Annahme, daß bei der Rk. ein fünfwertiges, sehr leicht reduzierbares und schnell zersetzliches Mangansalz als Zwischenprod. entsteht. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 601—40. 5/5. [2/2.] Karlsruhe. Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Oechsner de Coninck, *Bestimmung des Molekulargewichtes des Uranoxyduls*. (Forts. von S. 1277.) Vf. hat die Reduktion des Uranihydrats, $UO_3 \cdot H_2O$, durch H bei Rotglut: $UO_3 \cdot H_2O + H_2 = 2H_2O + UO_2$ zur Best. des Mol.-Gew. des UO_2 benutzt u. im Mittel aus 5 Bestst. den Wert 270,66 (Theorie 270,5 unter Zugrundelegung des At.-Gew. von 238,5 für U) erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1179. [1/5.*]) DÜSTERBEHN.

A. Foch, *Messung der Reichweite der α -Teilchen des Urans nach der Methode der Szintillationen*. Der Zinkblendeschirm, an dem die Szintillationen hervorgerufen werden, befindet sich im Zentrum eines kugelförmigen Glasballons, dessen Innenwand mit einem dünnen Überzug von Uranylacetat bedeckt ist. Eine geeignete Meßvorrichtung ermöglicht die Best. des Abstandes des ZnS-Schirms von der Kugel-

wand und seine zentrische Justierung. Der Schirm wird durch ein Fernrohr beobachtet. Man vermindert den Druck in dem Ballon so lange, bis man die Szintillationen beobachtet; da die Reichweite in erster Annäherung umgekehrt dem Gasdruck proportional ist, kann man aus den so erhaltenen Ablesungen die Reichweite für normale Bedingungen ableiten. Verss. mit Radiumemanation, die man in dem Ballon zerfallen ließ, ergaben für die Reichweite der α -Teilchen des *Poloniums* den Wert 3,8 cm. Die Reichweite der α -Teilchen des *Urans* wurde zu 2,68 cm gefunden; der Fehler ist bei diesem Resultat sicher kleiner als 1 mm. — Die Kurve, welche die Zahl der α -Teilchen als Funktion des Gasdrucks darstellt, zeigt etwa in der Mitte der Reichweite eine jähe Richtungsänderung, als wenn in diesem Augenblick eine neue Teilchenart aufträte. Untersucht man ferner die α -Strahlung des *Urans*, indem man über einer Schicht von schwarzem Oxyd eine photographische Platte anbringt, die sich hinter einem transparenten ZnS-Schirm befindet, so beobachtet man in der Mitte der Reichweite eine ziemlich beträchtliche Veränderung in dem Schwarz des Klischees. Man kann hieraus offenbar auf zwei verschiedene Reichweiten für die Teilchen der Uranstrahlung schließen. (Le Radium 8. 101—4. März. [22/2.] Fac. des Sciences de Paris. Lab. CURIE.) BUGGE.

Geoffrey Martin, *Wer nahm zuerst an, daß die radioaktiven Elemente bei gewöhnlicher Temperatur zerfallende Elemente sind?* Der Vf. hat, vor RUTHERFORD und SODDY, den Gedanken ausgesprochen, daß die radioaktiven Stoffe bei gewöhnlicher Temp. zerfallende Elemente sind. Die diesbezügliche Arbeit ist Chem. News 85. 205; C. 1902. I. 1289, veröffentlicht worden. (Chem. News 103. 169. 13/4.) BUGGE.

J. A. Gray, *Sekundäre von β -Strahlen erzeugte γ -Strahlen*. (Vgl. GRAY, WILSON, Philos. Magazine [6] 20. 870; C. 1910. II. 1868.) Zur Unters. sekundärer, von β -Strahlen erzeugter γ -Strahlen eignet sich am besten das Radium E, dessen γ -Strahlen in geringer Quantität vorhanden sind und von Blei leicht absorbiert werden. Der Vf. untersuchte die Bldg. sekundärer γ -Strahlen an folgenden Materialien: Graphit, Aluminium, Eisen, Silber, Gold, Blei. Es werden um so mehr Sekundärstrahlen erzeugt, je größer das At.-Gew. des Materials ist. Verschiedene Verss. beweisen, daß die beobachtete γ -Strahlung ihrer Entstehung nach ganz Sekundärstrahlung ist. Durch eine geeignete Anordnung des Materials u. Apparates läßt sich diese γ -Strahlung beträchtlich vermehren. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 131—39. 11/4. [23/2.] Melbourne. Univ.) BUGGE.

B. B. Boltwood, *Über die Isolierung des Ioniums und des Aktiniums aus gewissen Rückständen und über die Produktion von Helium aus Ionium*. Die bei der Verarbeitung von 500 kg Pechblenderückständen auf Radium resultierenden „Aktiniumrückstände“ enthielten neben Cu, Zn, Fe, Sn und anderen Elementen hauptsächlich Bleichlorid und Kieselsäure. Das feuchte Material (21 kg) wurde mit HCl erhitzt, zur Trockne eingedampft u. mit W. gekocht. Die klare Lsg. wurde vom unl. Rückstand dekantiert und dieser zur Lsg. aller l. Substanzen mehrmals mit heißem W. behandelt. Nach nochmaliger Behandlung des unl. Teiles mit HCl u. W. wurden die erhaltenen Lsgg. vereinigt; beim Erkalten schied sich eine große Menge PbCl₂ aus. Darauf behandelte man die vom Nd. getrennte Lsg. mit überschüssigem H₂S, filtrierte, kochte die Lsg. nach Zugabe von konz. HNO₃, gab überschüssiges NH₃ zu und ließ das Gemisch von neuem kochen. Die Hydratndd. wurden abfiltriert und die Lsg. zur Trockne eingedampft: Rückstand B. Den Hydratnd. löste man durch Erhitzen mit verd. HCl, verdünnte die Lsg. mit W. u. setzte zur Lsg. Oxalsäure und NH₃. Die aus dem Oxalatniederschlag erhaltenen

Oxyde lösten sich fast vollständig in HCl. Die verd. neutralisierte Lsg. gab mit H_2O_2 einen Nd. (160 g). Alle erhaltenen Lsgg. wurden eingedampft u. ebenso wie die Ndd. ständig auf ihre Radioaktivität hin untersucht.

Der mit H_2O_2 erhaltene Nd. enthielt eine große Menge seltener Erden u. Kalk, ferner Fluor (das angewandte H_2O_2 war mittels H_2SiF_6 dargestellt worden). Die Aktivität dieses Nd. betrug ca. $\frac{1}{5}$ der Gesamtaktivität aller aus der ursprünglichen Substanz erhaltenen Prodd.; sie blieb annähernd konstant, nachdem sie vorher auf etwa 65% ihres Anfangswertes gefallen war. Die Zers. des Nd. gelang durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 . Man erhielt so eine Lsg., welche die seltenen Erden enthielt, und einen inaktiven Rückstand von $CaSO_4$ u. Kieselsäure. Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniumoxalat zur kochenden Lsg. fiel ein Nd., der durch gelindes Erwärmen in die Oxyde (95 g; hauptsächlich Cer und Didym) übergeführt wurde. Die Oxyde wurden in HCl gel. und die seltenen Erden als Hydrate durch überschüssiges NH_3 gefällt. Die verd. salzsaure Lsg. der Hydrate gibt beim Kochen und auf Zusatz von Natriumthiosulfat einen Nd., der in der Wärme bei Ggw. von etwas HCl zersetzt wird. Wiederholt man diese Operation viermal, so erhält man zuletzt reines, weißes Thoroxyd (1,8 g). Die Aktivität dieser Substanz war etwa 3000-mal größer als die des gleichen Gewichtes Uranoxyd; die starke Aktivität des Präparates ist auf das darin enthaltene Ionium zurückzuführen. Von Geiger wurde die Zahl der α -Teilchen bestimmt, welche zwei dünne Schichten der Substanz ausstrahlen. Die mittlere Anzahl der von der Gesamtmenge (1,8 g) emittierten α -Teilchen wurde zu $18,1 \times 10^7$ pro Sekunde gefunden. Nach RUTHERFORD u. GEIGER beträgt die Zahl der α -Teilchen aus 1 kg Ra $3,4 \times 10^{10}$ pro Sekunde. Die neben dem Thorium anwesende Ioniummenge war infolgedessen gleich der Menge, die im Gleichgewicht mit 5,3 mg Ra ist.

Eine Probe der ursprünglichen „Aktiniumrückstände“ enthielt eine große Menge Aktinium; jedoch wurde durch die Fällung mit H_2O_2 nur sehr wenig Aktinium abgetrennt. Um zu entscheiden, wo das Aktinium im Laufe der Unters. geblieben war, wurde der Rückstand B (ca. 18 kg; hauptsächlich Ammoniumchlorid und -nitrat) genauer geprüft. Die Zunahme seiner Aktivität während ca. $\frac{1}{2}$ Jahres ließ auf einen permanenten radioaktiven Bestandteil schließen, der in seinen Eigenschaften dem Aktinium nahe kommt. Der durch fraktionierte Krystallisation erhaltene größte Teil der Ammoniumsalze erwies sich als praktisch inaktiv. Die Mutterlauge wurde mit HCl u. HNO_3 gekocht, die S. verdampft, der Rückstand (hauptsächlich Ca-Salze) in W. gel., gekocht u. mit NH_3 versetzt, worauf ein schwacher Nd. ausfiel (ca. 10 g). Unmittelbar nach seiner Darst. war dieser Nd. nur schwach aktiv; seine Aktivität wuchs aber rasch nach einem Gesetz, das der Aktivitätsänderung eines Aktiniumpräparates entsprach, von dem man das Radioaktinium u. das Aktinium X getrennt hat. Nach 4 Monaten war seine Aktivität 20000-mal größer als die des gleichen Gewichtes Uranoxyd u. entwickelte beträchtliche Mengen Aktiniumemanation. Die Menge des in dem Präparat vorhandenen Aktiniums entsprach ungefähr derjenigen Aktiniummenge, die sich im Gleichgewicht mit 30 mmg Ra in einem radioaktiven Mineral befindet. Eine weitere Konzentrierung des Aktiniums wurde nicht versucht.

Ein Teil des Thoroxyds, welches das Ionium enthielt, wurde zur Ermittlung der Heliumproduktion aus Ionium verwandt. 1,5 g wurden mit wenig reinem O in ein Jenaer Verbrennungsrohr eingeschlossen. Nach 125 Tagen erhitze man zur Rotglut, entfernte die Gase aus dem Rohr und sammelte sie. Darauf wurde die Menge des durch Prüfung des Spektrums identifizierten Heliums zu 0,031 cmm bestimmt. Die Zahl der von 1,5 g der Substanz emittierten α -Teilchen betrug 15×10^7 pro Sekunde, was der Zahl der von 0,0045 g Ra ausgesandten α -Teilchen entspricht. Da die He-Produktion pro g Ra 0,107 cmm beträgt, muß die vom

Ionium pro Tag produzierte He-Menge ca. $4,75 \times 10^{-4}$ emm betragen; in 125 Tagen wäre diese Menge 0,0595 emm, d. h. ungefähr 2-mal soviel wie wirklich gefunden wurde. Daß die tatsächlich erhaltene Menge also geringer ist als die theoretische, fällt nicht ins Gewicht, da die Vertreibung des He aus dem festen Thoroxyd nur durch Erhitzen geschah. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 77—81. 14/3. [23/2.*] Manchester. Univ.; Le Radium 8. 104—6. März. [22/2.] BUGEÉ.

Ernest Vanstone, *Physikalisch-chemisches Studium der Quecksilber-Natrium-Legierungen oder Natriumamalgame. Herstellung der Natriumamalgame.* Man schm. das Na in einem Strom trockener CO_2 in dem Rohr A des App. in Fig. 75,

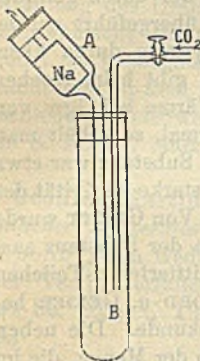


Fig. 75.

läßt das Na so in das Rohr B fließen, daß das Oxyd in A zurückbleibt, fügt nach Wägen von B mittels einer kleinen Bürette, welche vorher und nachher gewogen wird, das Hg zu dem wieder geschmolzenen Na zuerst in kleinen, dann in größeren Mengen. Für die thermische Unters. wurde B mit einem Gummistopfen verschlossen, der außer den Röhren für den CO_2 -Strom ein unten geschlossenes Rohr trug, welches das Thermometer oder Thermoelement aufnahm und gleichzeitig als Rührer diente. Das Schmelzdiagramm von SCHÜLLER (Ztschr. f. anorg. Ch. 40. 385; C. 1904. II. 686) wurde im allgemeinen bestätigt: F. des Hg $38,6^\circ$, des Na $97,5^\circ$, der Verb. Na_2Hg $65,7^\circ$ (bei 71,7 At.-% Na), Na_3Hg_2 $118,5^\circ$ (63,3 At.-%), NaHg $212,2^\circ$ (51,5 At.-%), Na_7Hg_8 (? identisch mit der Verb. $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ von SCHÜLLER) $221,6^\circ$ (47,6 At.-%), NaHg_2 $353,5^\circ$ (33,3 At.-%), NaHg_4 $156,2^\circ$ (17,9 At.-%); Umwandlungspunkt von Na_2Hg $34,4^\circ$ (83,4 At.-%); Eutektikum [$\text{Na}_2\text{Hg} + \text{Na}$] $21,4^\circ$ (85,2 At.-%), [$\text{NaHg}_4 + \text{Hg}$] $46,6^\circ$ (2,7 At.-%).

Die Kurven der spezifischen Volumina bei 17° , bzw. 110 , 184 u. 237° geben weder für den fl., noch für den festen Zustand merkliche Anzeichen für die Existenz von Verb. Die Mischung, bzw. Verb. von Na u. Hg ist von einer Volumkontraktion begleitet (Maximum bei 48 At.-% Na) u. die Kontraktion-Konzentrationskurve zeigt sowohl bei festen als bei fl. Legierungen Diskontinuitäten ähnlich wie in der Schmelzkurve. — Spezifisches Volumen des festen Natriums bei 17° 1,0342, des flüssigen (ändert sich annähernd proportional mit der Temp.) bei 110° 1,0794, bei 237° 1,1247. — Zwischen den Molekularvolumina der Na-Hg-Verb. und der Valenz konnte keine Beziehung ermittelt werden. (Chem. News 103. 181—85. 21/4. 198—200. 28/4. 207—9. 5/5. [14/3.*.] GROSCHUFF.

Alexander Smith und Alan W. C. Menzies, *Dampfdruckuntersuchungen.* VII. Der Dampfdruck von getrocknetem Kalomel. (Vgl. S. 795.) BAKER (Trans. Chem. Soc. 77. 646; C. 1900. I. 846. 1201) hat für getrocknetes Kalomel bei 445° Dampfdichten gefunden, welche beinahe der Formel Hg_2Cl_2 entsprechen. Das deutet auf die Erreichung eines Druckes der Hg_2Cl_2 -Moleküle von der Größenordnung einer Atmosphäre hin, wo das ungetrocknete Kalomel nur einen unmeßbar kleinen Partialdruck derselben Molekülart liefert. Dem gegenüber haben jetzt Vff. an einem besonders sorgfältig mittels P_2O_5 in besonderem App. getrockneten Kalomel festgestellt, daß es selbst nach 15 Minuten langem Erhitzen auf 352° keinen Dampfdruck zeigt. Die Beobachtung BAKERS muß einstweilen unerklärt bleiben. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 713—20. 9/5. 1911. [Dez. 1910.] Chicago. Univ.) LEIMB.

J. H. Kastle, *Über die experimentelle Erläuterung des Gesetzes der bestimmten Mengenverhältnisse durch Vereinigung der Halogene mit fein verteiltem Silber.* Vff.

zeigt, daß durch Einw. von überschüssigem Halogen auf gewogene Mengen von fein verteiltem Ag der Nachweis dafür erbracht werden kann, daß sich das Metall mit einer bestimmten Menge des Halogens vereinigt. Gewogene Mengen (0,1 bis 0,2 g) gepulvertes Ag bringt man in Porzellantiegel, setzt Br oder J im Überschuß hinzu, erwärmt im Wasserbade, bis das überschüssige Halogen entfernt ist, und erhitzt dann im Luftbade auf 120—150° bis zur Gewichtskonstanz. Das Halogensilber wird geschmolzen und von neuem gewogen. Die Gewichtszunahme zeigt dann, daß sich das Ag mit der berechneten Menge Halogen vereinigt hat. Auch AgCl kann durch Einw. von starkem Chlorwasser auf das fein verteilte Ag quantitativ erhalten werden. (Amer. Chem. Journ. 45. 396—403. April. 1911. [Nov. 1910.] Univ. of Virginia.)

ALEXANDER.

Spencer Umfreville Pickering, *Kupferkohlen saure Kaliumsalze*. Analog den aus anderen SS. erhaltenen Typen von Verbb. des vierwertigen Cu (S. 1047) existieren 8 verschiedene *Verbb. des Kupfercarbonats mit Kaliumcarbonat* und außerdem noch eine weitere, von denen sieben unter geeigneten Bedingungen bei der Einw. von wss. K_2CO_3 auf festes Kupferacetat erhalten werden, während die beiden anderen Dehydratationsprodd. sind. Die erhaltenen 8 α -Verbb.: $[(CO_3)_4K_4Cu_2^{IV}]CuK_3(CO_3)_2$; $[(CO_3)_4K_4Cu_2^{IV}]Cu_3K_2(CO_3)_3$; $[(CO_3)_4K_4Cu_2^{IV}]Cu_3(CO_3)_3$; $[(CO_3)_4K_2CuCu_2^{IV}]Cu_3(CO_3)_3$; $[(CO_3)_4Cu_2Cu_2^{IV}]Cu_3(CO_3)_3$; $[(CO_3)_4K_4Cu_2^{IV}]Cu_4(CO_3)_4$; $[(CO_3)_2K_2Cu^{IV}]K_2CO_3$; $[(CO_3)_2K_2Cu_2^{IV}]Cu_2(CO_3)_2$ sind zum Teil durch eine einfache Substitutionsregel untereinander verknüpft. Von den nach der Analogie mit der Citratreihe möglichen 4 β -Verbb., wo also CO_3 durch O ersetzt ist, wurde bisher nur $[(CO_3)_2K_2Cu^{IV}]H_2O$ erhalten. Mit diesen Salzreihen ist auch die Möglichkeit des Auftretens von Polymerie gegeben; ein unmittelbarer Fall von Polymerie ist zwar bisher nicht beobachtet worden, doch ist das erste Salz der α -Reihe von den Anhydriden der β -Verb. und des Kaliumcupricarbonats verschieden. Seitens der SS. ist die Anwesenheit eines alkoh. OH eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für die B. solcher komplexen Cu-Verbb. (Journ. Chem. Soc. London 99. 800—11. April. Harpenden, Herts.)

FRANZ.

I. Teletow, *Über anorganische Peroxyde*. I. Mitteilung. *Darstellung von Cadmiumperoxyd und Zinkperoxyd*. Zu einer konz. Lsg. von Cadmiumsulfat gibt man Ammoniak bis zur Auflösung des entstandenen Nd. und darauf unter Eiskühlung einen großen Überschuß von 30% H_2O_2 ; das ausgefallene *Cadmiumperoxyd* wird abfiltriert, mit k. W. gewaschen u. über H_2SO_4 bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Analysen sprechen für $5CdO_2 \cdot CdO \cdot 3H_2O$ oder $5CdO_2 \cdot 3CdO \cdot 5H_2O$. — Ein *Zinkperoxyd* wurde auf analoge Weise erhalten. $10ZnO_2 \cdot 4ZnO \cdot 5H_2O$ und $8ZnO_2 \cdot 4ZnO \cdot 7H_2O$. — Die Konstanz dieser Zusammensetzung der Peroxyde ist wohl zu bezweifeln. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 131—35. 8/2. [Januar.] Warschau. Chem. Lab. d. Univ.)

FRÖHLICH.

A. Gutbier und C. J. Obermaier, *Über Halogenoauriate des Äthylens- und Propyldiammoniums*. (Ztschr. f. anorgan. Ch. 70. 414—17. 15/5. [12/3.]. — C. 1911. I. 540.)

BUSCH.

Philipp Monnartz, *Beitrag zum Studium der Eisen-Chrom-Legierungen unter besonderer Berücksichtigung der Säurebeständigkeit*. Untersuchungen über *kohlefreie Eisen-Chrom-Legierungen*. Die Legierungen wurden nach einem besonders modifizierten *aluminothermischen Schmelzverfahren* (Einzelheiten, besonders Beschreibung der Apparate, siehe im Original) hergestellt und durch eine Abstichöffnung in ein unter dem GOLDSCHMIDT'schen Tiegel befindliches Magnesiagefäß, in welches ein Magnesiumrohr für das Thermolement eingebaut war, abgelassen, und

dann die Abkühlungskurven von je ca. 1200 g Legierung aufgenommen. Das Thermolement wurde während des Einschmelzens durch einen Strom von k. N₂ gekühlt, und der N₂-Strom erst für die Messungen abgestellt. Das auf Grund der Abkühlungskurven entworfene Schmelzdiagramm entspricht im ganzen dem von TREITSCHKE u. TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 402; C. 1907. II. 1732). Dem bei ca. 66% Cr gelegenen Maximum der Schmelzkurve entspricht vielleicht eine Verb. Cr₂Fe (mit 65% Cr), zumal da bei ca. 65% auch ein Maximum in der Passivierbarkeit dieser Legierungen liegt. Die Schmelzen mit 15, 25 und 80% Cr, weniger deutlich die mit 6 u. 27,5%, zeigten zwischen 1370 u. 1230° einen zweiten Haltepunkt. — *Aluminothermisch hergestellte Ferrochromlegierungen* lassen sich bis etwa 70—75% Cr noch ziemlich leicht bohren u. sogar drehen. Bei geringer Menge Kohle scheint ein geringer Zusatz von Cr die *Härte des Eisens* beträchtlich zu erhöhen, während bei weiterem Cr-Zusatz die Härte abnimmt, um bei noch größeren Zusätzen wieder zu steigen. Die viel Kohle enthaltenden *Ferrochromlegierungen* haben eine ganz außerordentliche *Härte* (ritzen Glas wie Diamant). — Legierungen mit mehr als 20% Cr lassen sich nur schwierig blasenfrei vergießen (Beschreibung einer Gießvorrichtung siehe im Original).

Säurebeständigkeit der Eisen-Chrom-Legierungen. Durch Zusatz von Cr zu Eisen wird die Löslichkeit des Fe in HCl u. H₂SO₄ eher erhöht als erniedrigt. In bezug auf das *Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure* (mit 2% HNO₃) kann man bei den kohlefreien Legierungen 5 Klassen unterscheiden: Die Beständigkeit gegen verd. HNO₃ nimmt mit wachsendem Cr-Gehalt, bis 4% Cr, ab, nimmt sehr rasch zu von 4—14%, wächst langsam (ungefähr proportional dem Cr-Gehalt) von 14 bis 20%, ist der des reinen Cr gleich von 20—40% (indessen schon in k. 2%ig. HNO₃, die 5% NaCl enthält, 1.); Legierungen von 40—100% Cr sind nicht nur gegen HNO₃, sondern mehr oder weniger auch gegen h. HNO₃-NaCl-Mischung (Maximum der Passivierbarkeit bei 65%). Eine ähnliche Abstufung ergab das *elektromotorische Verhalten* der Cr-Fe-Legierungen. Die *Beständigkeit gegen konzentrierte Salpetersäure* wächst dagegen rasch mit dem Cr-Gehalt. Eisen mit 5% Cr ist selbst gegen siedende konz. HNO₃ beständig; mit dem Cr-Gehalt wächst auch die Widerstandsfähigkeit gegen immer weniger konz. HNO₃, sowie die gegen Königswasser. Qualitativ ist das Verhalten der passivierten Legierungen das gleiche, wie das des passiven Cr. Die Legierungen mit mehr als 40% Cr sind ferner gegen Atmosphärien (auch gegen die Laboratoriumluft), gegen Fluß- und Seewasser beständig.

Der *Einfluß des Kohlenstoffs auf die Säurebeständigkeit der Chrom-Eisen-Legierungen* ist wie bei Eisen sehr verschieden. Die ungebundene Kohle steigert die Passivierbarkeit und ist nicht imstande, gegen nicht passivierende Agenzien zu schützen. Der gebundene (Carbid-) Kohlenstoff dagegen macht die Cr-Fe-Legierungen sogar gegen stark entpassivierende Agenzien, wie HCl u. H₂SO₄, beständig, da die Cr-Fe-Carbide in diesen SS. swl. sind. — Auch Ti, Va, besonders Wo und noch mehr Mo erhöhen die Säurebeständigkeit der Cr-Fe-Legierungen (ohne die mechanischen Eigenschaften erheblich zu beeinträchtigen; zum Teil wird die Festigkeit infolge der Verfeinerung des Gefüges sogar erhöht), während Mn die Beständigkeit herabsetzt. — Die Erscheinung, daß schlechter passivierbare Legierungen durch Kochen mit verd. HNO₃ zwar anfangs korrodiert werden, dann aber an Passivierbarkeit gewinnen, indem an der Oberfläche der Legierung die am wenigsten passivierbaren Bestandteile zuerst herausgelöst werden, bezeichnet Vf. in Anlehnung an die Behandlung der Akkumulatorenplatten als Oberflächenformierung. Besonders auffällig war die durch Formierung erzielte Verbesserung der Beständigkeit bei hochprozentigen, mit Mo versetzten Cr-Fe-Legierungen. Manche Legierungen konnten sogar stundenlang in Königswasser gekocht werden, ohne daß Fe

durch Fällung mit NH_3 nachzuweisen war. Eine dauernde Widerstandsfähigkeit gegen h. konz. HCl wurde dagegen auch durch Zusatz von Mo zu der Legierung nicht erzielt.

Anhangsweise diskutiert Vf. die *Theorie der Passivität*. Die Ansicht, daß Sauerstoff zur Hervorbringung der Passivität erforderlich ist, wird dadurch bestätigt, daß Legierungen, die nur durch konz., nicht durch verd. HNO_3 passiviert wurden, sich auch durch die verd. S. passivieren ließen, wenn sie mit der S. unter erhöhtem Druck und in O_2 -reicherer Luft erhitzt wurden. Da Cr in HNO_3 jeder Konzentration und Temp. beständig ist, so muß es in HNO_3 gegenüber Fe wie ein Edelmetall wirken und mit dem Fe in den Legierungen (vgl. OSTWALD, Elektrochemie, S. 701; WIEDEMANN, Elektrizität 2, 4. Aufl., S. 815) zahllose kleine galvanische Elemente bilden; der auf den Fe -Teilchen sich abscheidende O_2 ruft, sobald er eine gewisse Konzentration erreicht hat, die Passivität des Fe hervor und erhöht im anderen Fall gemäß der Regel von ANDREWS (Philos. Magazine 12. 305.) bei den Kontakterscheinungen die Löslichkeit (bei weniger als 4% Cr und verd. HNO_3 ; die große Menge Fe beladet das Cr mit soviel H , daß dieses selbst seine Passivität und damit auch die schützende Wrkg. auf das Fe verliert, so daß sich nicht nur das Fe , sondern auch das Cr auflöst). Zusatz von Pt statt Cr wirkt schon bei 1% günstig auf die Beständigkeit des Fe gegen HNO_3 ein; auch Cr-Fe -Legierungen sind in hohem Maße passivierbar. Gußeisen nimmt die Passivität leichter als Schmiedeeisen an, während es in verd. HNO_3 u. anderen SS. leichter l. ist. Nach der Literatur scheinen im allgemeinen nicht nur Legierungen, die aus einem Edelmetall (resp. C oder Si) u. einem passivierbaren Metall bestehen, sondern auch Legierungen aus zwei passivierbaren Metallen leichter die Passivität anzunehmen als die Komponenten. Die in HCl edlen Metalle (Pt , C , W , Mo) wirken der Entpassivierung entgegen; bei den Cr-Fe -Legierungen konnte die Entpassivierung auch durch Einhüllen in ein Platindrahtnetz verhindert oder die Passivierung durch Berühren mit einem Platindraht wieder hergestellt werden. (Metallurgie 8. 161—76. 22/3.; 193—201. 8/4. Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektromet. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Organische Chemie.

R. F. Brunel, *Über das Gleichgewicht zwischen Isobutyl- und Tertiärbutylbromid bei höheren Temperaturen*. Zur Schaffung einer Grundlage für die spätere Aufklärung von Unterschieden in der Reaktionsfähigkeit und der Festigkeit der Bindung zwischen verschiedenen Atomen erschien es dem Vf. erwünscht, zunächst etwas über die in Betracht kommenden chemischen Affinitäten oder wenigstens über die relativen Affinitäten zu erfahren, welche die organischen Radikale gegenüber einem ihnen gemeinschaftlichen Atom oder Rest entfalten. In vorliegender Arbeit hat Vf. die Umlagerung der Iso- u. Tertiärbutylbromide (vgl. FAWORSKY, LIEBIGS Ann. 354. 328; C. 1907. II. 1057) untersucht und zunächst die Lage des Gleichgewichts bei 280° ermittelt. Bei dieser Temp. sind in dem resultierenden Gemisch annähernd 90,7% des tertiären Derivates vorhanden, und zwar kann der wirklich richtige Wert nicht um mehr als 0,5% oberhalb oder unterhalb dieser Zahl liegen. Die Veränderlichkeit der Gleichgewichtslage mit der Temp. scheint nicht bedeutend zu sein. Die Isomerisation vollzieht sich vielleicht so, daß zunächst eine Spaltung des Bromids in HBr und Isobutylen eintritt.

Experimenteller Teil. Die *Darstellung von reinem Isobutylalkohol und Isobutylbromid* war mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, da das Isobutylbromid Normalpropylbromid enthielt. Die Methode, reinen Isobutylalkohol mit Hilfe seines

Urethans zu erhalten, war wegen der geringen Löslichkeit des Urethans in W. u. wegen seiner Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen mit starken Materialverlusten verbunden und wurde zugunsten der fraktionierten Dest. wieder verlassen. Das reinste vom Vf. erhaltene Präparat von *Isobutylurethan* wurde bei 64,0° weich und schm. bei 64,4°, das *Normalpropylurethan* zeigte den F. 60,5°; der Normalpropylester ist in W. leichter l., während die Unterschiede gegenüber Lg. geringe sind. Der Isobutylalkohol wurde aus dem Urethan durch Verseifen mit wss. KOH erhalten. — Zur Darst. von reinem Isobutylalkohol durch Fraktionieren wurde der käufliche Alkohol zunächst 5 Stdn. mit gebranntem Kalk, dann 1½ Stdn. mit Calciumspänen gekocht und schließlich unter Benutzung eines in Zehntelgrade geteilten, bei 100° geeichten Thermometers an einer 30 cm langen, mit Glasperlen gefüllten Kolonne wiederholt fraktioniert. Zur Überführung der Fraktionen in das Bromid wurden sie mit dem gleichen Vol. konz. HBr vermischt, bei 0° mit der gleichen S. gesättigt, 2–3 Stdn. auf 85° erhitzt, bis sich kein Bromid mehr ausschied, nach dem Ausschütteln mit W. u. Alkali mit etwas mehr als dem gleichen Vol. W. in ein Rohr eingeschmolzen, behufs Zerstörung des gleichzeitig vorhandenen tertiären Bromids einige Stdn. geschüttelt, mit CaBr₂ und P₂O₅ getrocknet und an einer kurzen Glasperlen-Kolonne unter Benutzung eines in 1/5-Grade geteilten Thermometers, dessen Faden sich ganz im Dampf befand, fraktioniert. — Die Konstanten verschiedener auf diese Weise gereinigten Prodd. lagen zwischen folgenden Zahlen: Isobutylalkohol durch Fraktionieren gereinigt: Kp₋₇₆₀ 107,19 bis 107,48°; D₂₅²⁵ 0,80014–0,80032; D₂₅²⁵ 0,79784–0,79802; aus dem Urethan gewonnen: Kp₋₇₆₀ 107,22–107,32°; D₂₅²⁵ 0,80005; D₂₅²⁵ 0,79775. Isobutylbromid, durch Fraktionieren gereinigt: Kp₋₇₆₀ 91,1–91,5°; D₂₅²⁵ 1,2616–1,2628; D₂₅²⁵ 1,2580 bis 1,2592; aus dem Urethan gewonnen: Kp₋₇₆₀ 90,8–91,7°; D₂₅²⁵ 1,2590; D₂₅²⁵ 1,2554.

Für die Best. der Gleichgewichtslage bei höherer Temp. wurden die Butylhaloide in zugeschm. Glasröhren, die so groß waren, daß ein vollständiges Verdampfen der Verb. unter verhältnismäßig niedrigem Druck möglich war, im Schießofen mehrere Stdn. in einer Stickstoffatmosphäre auf 275–280° erhitzt. Da die prozentuale Menge Isobutylbromid, die sich in das tertiäre Derivat umwandelt, bei 200° innerhalb von 6 Stdn. nur 20–30% erreicht, die Röhren sich aber nach Abstellung der Gaszufuhr bereits in weit kürzerer Zeit abkühlten, so kann während des Abkühlens keine wesentliche Änderung in der Zus. der Prodd. eintreten. — Beim Leiten der Dämpfe der Halogenverb. bei 275–280° über platinieren Asbest als Katalysator wird das Isobutylbromid je nach der Geschwindigkeit des Überleitens bis zu 85% in das Tertiärbutylbromid übergeführt; dagegen blieb das tertiäre Bromid selbst bei 325° anscheinend vollkommen unverändert. — Zur Analyse der Reaktionsprodd. wurden die Gemische mehrere Stdn. in zugeschm. Röhren mit W. geschüttelt, wobei nur das tertiäre Bromid zersetzt wird, und die Menge der entstandenen S. durch Titration ermittelt; die Fehlergrenze bei diesem Verf. zur Best. des tertiären Bromids liegt unterhalb 0,3%. Die Resultate der Unters. sind in einer Tabelle zusammengestellt; die Temp. war bei allen Verss. 280°. Vom Isobutylbromid ausgehend ist der Mittelwert nach erreichter Gleichgewichtslage 90,40% tertiäres Bromid, größte Abweichung 89,59–91,23%; vom Tertiärbutylbromid ausgehend 91,08% tertiäres Bromid, größte Abweichung 90,48–91,41%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1000–9. 6/5. [3/1.] Univ. Syracuse. N. Y., U. S. A.) BUSCH.

Joh. Plotnikow, *Photochemische Studien. I. Oxydation des Jodoforms durch Sauerstoff*. Früher (S. 634 und 635) war mitunter gefunden worden, daß das Lösungsmittel einen enormen Einfluß nicht nur auf die Reaktionsgeschwindigkeits-

konstante, sondern auch auf den Reaktionsmechanismus der *Oxydation des Jodoforms* ausübt. Es lag demnach nahe, zu erwarten, daß diese Rk. auch gegen die Einw. von Katalysatoren sich als sehr empfindlich erweisen würde. Außerdem war zu prüfen, ob die Katalysatoren, welche auf die *Oxydation des HJ* einwirken, auch die *Oxydation des Jodoforms* ähnlich beeinflussen würden. Das ließe dann einen Schluß auf die Ähnlichkeit der Mechanismen beider Rkk. zu. Die Jodoformzers. wurde in Bzl.-Lsg. in monochromatischem, blauem Lichte $\lambda = 436 \mu$ vorgenommen. Als Katalysatoren kamen zur Verwendung: Ameisensaures Natrium, Kupferacetat, Kaliumnitrat, Cyanin, Zimtsäure, Krystallrot, Kaliumdichromat, Nitrobenzol, buttersaures Natrium, Triphenylmethan, Aminoazobenzol, Chlf., Anilin, Anethol, Natriumnitrit, NO_2 , Nitrosodimethylanilin, Dimethylnaphtheurodin. Triphenylmethan und Chlf. beschleunigen, Krystallrot verzögert die Nachwirkung. Anethol und NaNO_2 zerstören die Nachwirkung, wobei Anethol auch die Lichtwirkung stark verzögert. Die übrigen Substanzen sind fast ohne Einfluß auf die Rk. In A. bleibt der Charakter der Katalyse derselbe wie in Bzl. Um Cyanin in W. und Bzl. l. zu machen, genügt es, dasselbe vorher mit einem Tropfen A. zu benetzen.

Der innere Mechanismus der *Oxydation des HJ* u. der des *Jodoforms* scheint nicht identisch zu sein; wohl aber scheinen beide Mechanismen denselben Temperaturkoeffizienten zu besitzen. Der Mechanismus der Zers. des *Jodoforms* ist jedenfalls sehr kompliziert. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 743—52. 9/5. [10/2.] Moskau. Organ. Lab. d. Univ.)

LEIMBACH.

Georges Baume und Georges Pamfil, *Über Schmelzkurven von Gasgemischen; Verbindungen von Chlorwasserstoff und Schwefligsäureanhydrid mit Methylalkohol*. Es werden die Tempp. der beginnenden Erstarrung der Systeme $\text{CH}_3\text{OH}\text{-HCl}$ und $\text{CH}_3\text{OH}\text{-SO}_2$ angegeben und die Kurven skizziert. Die meisten Gemische des ersten Systems sind nicht krystallisierend (verglasen). Solche von 0—10%, 35—55% u. 90—100% CH_3OH konnten jedoch genauer studiert werden, und es ergab sich ein ausgesprochenes Maximum, welches der Verb. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ entsprach, der ersten Stufe der B. von Methylchlorid. — Beim zweiten System wurden die Gemische von 0—10, 37—42 u. 55—100% CH_3OH genauer studiert. Die Kurve ergibt das Vorhandensein von zwei Verb. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$ und $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$. — Das Diagramm Chlorwasserstoff u. Schwefligsäureanhydrid ist normal, mit einem einzigen Eutektikum und ohne Maximum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1095—97. [24/4.*])

BLOCH.

William Gidley Emmett und Humphrey Owen Jones, *Über isomere Monothiophosphate*. Gelegentlich von Verss., ein Isomeres des Trinatriummonothiophosphats $\text{SP}(\text{ONa})_3$ von der Formel $\text{NaS}\cdot\text{PO}(\text{ONa})_2$ herzustellen, untersuchten die Vff. die Methyl ester der betreffenden SS., besonders hinsichtlich des Verhaltens bei der Verseifung. Zur Unterscheidung bezeichnen sie die Verb., in welcher S doppelt an P gebunden ist, als α -Ester, die Verb. mit einfacher S-P-Bindung als β -Ester, also Trimethyl- α -thiophosphat = $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3$, Trimethyl- β -monothiophosphat = $\text{OP}(\text{SCH}_3)(\text{OCH}_3)_2$. Der α -Ester bildet ein Silbersalz, welches mit Methyljodid Trimethyl- β -thiophosphat liefert. Stellt man den α -Ester nach PISTSCHIMUKA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3854; C. 1909. I. 16) aus Thiophosphorylchlorid u. Na-Methylat dar, so wird auch etwas β -Ester gebildet, was dadurch nachgewiesen werden kann, daß dieser beim Erwärmen mit AgNO_3 gelbes Silbermercaptid bildet. Der reine α -Ester wandelt sich bei 100° in den β -Ester um. Die Ester liefern mit

Methyljodid bei 100° Trimethylsulfoniumjodid. Mit HgCl_2 liefert die α -Verb. eine Additionsverb., der β -Ester dagegen eine Doppelverb. von Quecksilbermercaptid u. HgCl_2 . Bei der Verseifung ist die letzte Methylgruppe nur schwierig aus dem Molekül herauszubringen; der α -Ester gibt leicht ein Mono- u. Dinatriumsalz, der β -Ester ein Mononatriumsalz, welches isomer ist zu dem der α -Verb. und welchem, da es mit AgNO_3 Silbermercaptid bildet, wahrscheinlich die Formel $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{PO}(\text{OCH}_3)(\text{ONa})$ zukommt.

Experimenteller Teil. *Trimethyl- α -monothiophosphat*; Kp_{19} 80°; Kp_3 75°; $D_{10.5}$ 1,2112; D_{15} 1,2053; $n_{\text{H}\alpha}^{10.5} = 1,45522$; $n_{\text{Na}}^{10.5} = 1,45830$; swl. in k. W. mit neutraler Rk.; mit A. und Ä. in jedem Verhältnis mischbar; gibt mit FeCl_3 beim Erhitzen eine orangefarbige, mit HgNO_3 in der Kälte einen schwarzen Nd.; mit heißer rauch. HNO_3 wird der P nicht in Phosphorsäure übergeführt. — $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$; Nadeln (aus h. Aceton); F. 107—108° unter Zers. — $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3(\text{OAg})$; aus dem Ester und wss. AgNO_3 ; seidenartige, weiße Nüdelchen (aus heißem W.); F. 144° unter Zers. — *Trimethyl- β -monothiophosphat*; aus Silberdimethyl- α -thiophosphat mit Ä. und CH_3J bei 100°; aus dem α -Ester bei 100° allein oder mit Methylalkohol, Na-Methylatlg., dest. W. oder methylalkohol. HCl nach drei Stunden; farblose, an der Luft nicht rauchende pastinakenähnlich riechende Fl.; Kp_3 99—100°; D_{10} 1,2565; $n_{\text{H}\alpha}^{10} = 1,46598$; $n_{\text{Na}}^{10} = 1,46864$; ll. in k. W.; gibt mit FeCl_3 beim Kochen orange Färbung, mit HgNO_3 in der Kälte einen schwarzen Nd. — *Verb. von Quecksilbermercaptid und HgCl_2* , $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{S})_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$; weißer Nd. — *Dimethyl- α -monothiophosphatnatrium*, $\text{NaO}\cdot\text{PS}\cdot(\text{OCH}_3)_2$; aus dem α -Trimethylester u. Na-Methylat; aus 1 Mol. Thiophosphorylchlorid u. 4 Mol. Na-Methylat; seidenartige Nadeln; schm. frisch dargestellt, nicht ohne Zers.; nimmt an der Luft W. auf und schmilzt dann teilweise bei 35,5°; sl. in A., Methylalkohol und W., die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus neutral; gibt in der Wärme Natriummetaphosphat und weißen, nach dem β -Ester riechenden Rauch; gibt mit CuSO_4 hellgrünen Nd., mit FeCl_3 orange Färbung, mit NiSO_4 bläulichgrauen Nd., mit AgNO_3 und HgCl_2 feinen weißen, mit HgNO_3 grauschwarzen Nd.; entfärbt Jodlsg.; gibt mit CH_3J bei 100° Trimethylsulfoniumjodid. — *Dimethyl- β -thiophosphatnatrium*, $\text{NaO}\cdot\text{PO}(\text{SCH}_3)(\text{OCH}_3)$; aus β -Trimethylester u. methylalkoh. Na-Methylat; dabei entweicht Methyläthergas; weiße, flockige Krystalle (aus A.) mit $6\text{H}_2\text{O}$; sl. in Methylalkohol, unl. in Ä.; gibt mit AgNO_3 gelbes Silbermercaptid. — *Dinatriummethyl- α -thiophosphat*, $\text{Na}_2\text{CH}_2\text{PSO}_3$; aus dem α -Trimethylester u. 6 Äquiv. alkoh. NaSH bei 100° nach 8 Stunden; lange Prismen (aus Methylalkohol); F. 49°; gibt beim Erwärmen Natriumpyrophosphat und den Geruch des β -Esters; swl. in k. A., ll. in W.; die Lsg. reagiert gegen Lackmus alkal.; gibt mit CuSO_4 eine gelblichgrüne Lsg., beim Kochen einen braunschwarzen Nd., mit AgNO_3 einen orangegelben Nd., der im überschüssigen Thiophosphat l. ist, mit FeCl_3 eine orange Färbung, mit HgCl_2 eine gelbe Lsg., mit überschüssigem einen orangeweißen Nd., mit Bleiacetat einen schweren, weißen, im überschüssigen Thiophosphat l. Nd. — Die Best. des S in diesen Verb. erfolgte nach KUBIERSKY (Journ. f. prakt. Ch. [2] 31. 93) mit H_2O_2 in ammoniakal. Lsg., die des Krystallwassers im Verbrennungsrohr mittels Bleichromat. (Journ. Chem. Soc. London 99. 713—20. April. Univ. Chem. Lab. Cambridge.)

BLOCH.

James Robert Pound, *Physikalische Eigenschaften der Gemische von Äthyläther und Schwefelsäure*. Es wurden Dichte, spezifische Leitfähigkeit, Viscosität, Oberflächenspannung der Gemische von nach WADE und FINNEMORE (Journ. Chem. Soc. London 95. 1842; C. 1910. I. 249) gereinigtem Ä. (D_{20}^{20} 0,702 00) mit Schwefel-

säuren von 100 (genauer 100,2) und von 95,1% bei 20 u. 30° bestimmt. Die Mischung geschah in einem gut schließenden, mit H_2SO_4 abgewogenen Gefäß durch Zusatz des Ä. unter Kühlung mit W. Absolute H_2SO_4 und Ä. sind anscheinend in allen Verhältnissen mischbar, verd. H_2SO_4 jedoch nicht; bei 95%ig. S. konnte keine homogene Lsg. mit weniger als 10% Säure erhalten werden. Äth. Lsgg. von H_2SO_4 , selbst wenig Ä. enthaltende, rauchen nicht an der Luft. Genauer und wichtiger sind die Resultate mit 100%ig. H_2SO_4 als die mit 95%ig. In der nebenstehenden Tabelle bedeutet x die 100%ig., x_{95} die 95%ig. g Säure in 100 g Gemisch, D. die Dichte bezogen auf W. von 4° (D.³⁰ von W. 0,995 673), Kontr. die Kontraktion, α die spez. Leitfähigkeit bei 30°, η Viscosität, f Fluidität, α Oberflächenspannung in Dynen per cem, sämtliche bei 30°, die relativen Dampfdrucke gelten zwischen 20 und 30°.

In keinem Fall befolgen die geprüften Lsgg. die Gesetze der normalen Mischungen. Die tatsächliche Anzahl u. Zus. von komplexen Verb., wie sie in solchen Lsgg. höchstwahrscheinlich gebildet werden, kann der Vf. nicht mit Sicherheit angeben. Nach einer in mehreren Fällen beobachteten Analogie zu den Wasserschwefelsäurelsgg. kann man jedoch annehmen, daß wenigstens der Komplex $H_2SO_4 \cdot (C_2H_5)_2O$ in den äth. Mischungen existiert.

In einzelnen sei hervorgehoben, daß die beobachteten spez. Volumina bis zu 10% niedriger sind als die berechneten. Die Kontraktionskurve zeigt bei etwa 57% H_2SO_4 ein wohldefiniertes Maximum, entsprechend dem Komplex $H_2SO_4 \cdot (C_2H_5)_2O$. Bei der Leitfähigkeitskurve ist wie bei Wassergemischen sofort auf Zusatz von Ä. ein scharfer Abfall zu einem Minimum von 0,01 zu beobachten; es erfolgt dann ein rasches Ansteigen bis zum Maximum von 0,0855 mit 89% S. und von hier ein rasches Abfallen; die Lsgg. von H_2SO_4 leiten nicht so gut, als die Lsgg. von H_2SO_4 mit W., Ä. ist kein „elektrolytisches Lösungsmittel“. Auf Zusatz von S. zum Ä. steigt die Viscosität erst langsam, nach einem Gehalt der Lsg. an H_2SO_4 von mehr als 35% aber rasch zu einem Maximum

x	D.	Spez. Vol.	Kontr.	α	α	η	f	x	α	x_{95}	Dampfdruck
100,000	1,829 35	0,546 64	0,00	100,000	0,210 0	4,762	100,000	50,70	100,00	0,000	
98,002	1,780 26	0,561 72	0,44	98,002	0,196 3	5,093	98,002	49,03	82,01	0,006	
91,536	1,666 44	0,600 09	3,36	85,724	0,127 2	7,861	96,004	48,94	70,11	0,034	
78,065	1,461 89	0,684 05	4,46	84,844	0,127 2	7,861	93,171	48,53	57,94	0,124	
64,869	1,289 51	0,771 9	9,43	78,065	0,138 8	7,202	70,913	43,72	55,39	0,161	
58,312	1,217 15	0,821 6	9,97	72,016	0,156 7	6,381	61,310	38,96	48,00	0,351	
52,511	1,149 8	0,871 8	9,845	69,806	0,160 6	6,237	50,140	33,39	43,26	0,529	
28,123	0,916 79	1,090 8	7,10	64,869	0,161 5	6,193	43,123	29,84	40,11	0,658	
16,777	0,818 65	1,221 7	4,35	52,111	0,087 88	11,38	32,249	24,39	32,31	0,835	
9,828	0,766 63	1,304 4	2,53	16,777	0,004 36	220,4	21,861	19,51	21,19	0,944	
0,000	0,702 00	1,424 5	0,00	0,000	0,003 096	322,9	10,942	16,0	13,24	0,967	
				0,000	0,002 134	468,6	0,000	15,61	0,00	1,000	

bei 67% S., fällt dann bei 85% S. auf ein Minimum, steigt dann gleichmäßig bis 98,5% u. dann weniger bis 100%; die Kurve läßt auf das Vorhandensein mehrerer Komplexverbb. schließen, z. B. bei 67% H_2SO_4 auf die Verb. $3H_2SO_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$. — Auch die Dampfdruckkurve zeigt Komplexbildung [vielleicht $H_2SO_4 \cdot (C_2H_5)_2O$] an. Die Bestst. der spezifischen Wärme ergeben ebenfalls kleinere Werte als die berechneten, die Abweichungen sind am größten zwischen 60 und 70% H_2SO_4 . (Journ. Chem. Soc. London 99. 698—713. April. Chem. Lab. Melbourne Univ.)

BLOCH.

Georg Cohn, *Zur Kenntnis der Borsäureäther*. Aliphatische Borsäureäther kann man in einfacher Weise erhalten, wenn man die Mischung von geschmolzener und fein gepulverter Borsäure mit dem betreffenden Alkohol mit Salzsäuregas oder mit konz. H_2SO_4 behandelt. Vf. hat auf diese Weise folgende Ester erhalten: *Borsäuremethylester*; bei Anwendung von 10 g Borsäureanhydrid, der 5fachen Menge Methylalkohol und 12 cem konz. H_2SO_4 resultierten 22 g Ester, Kp. ca. 65°. — Weiter wurden *Borsäureäthylester*, Kp. 120°, *Borsäurepropylester* und *Borsäureisobutylester* dargestellt. — Bei der Esterifizierung von technischem Isobutylalkohol wurde der im Überschuß vorhandene Isobutylalkohol zuerst verestert. Da die Borsäureäther wesentlich größere Siedepunktsdifferenzen zeigen als die Alkohole, so müssen sich die Borsäureäther zur Scheidung ähnlich siedender Alkohole anwenden lassen. Möglicherweise gelingt es auf diese Weise, die Bestandteile des Gärungsamylalkohols zu trennen. — Auch höhere Alkohole, wie Borneol, lassen sich nach dem beschriebenen Verf. in ihre Borsäureäther überführen. — Alkylierungsverss. mit Hilfe von Borsäureäthern führten nur bei der *Salicylsäure* zum Ziel, die bei längerem Kochen mit Borsäuremethylester quantitativ in ihren Methylester übergang. Da die p-Oxybenzoesäure unter gleichen Versuchsbedingungen unverändert blieb, so sind wahrscheinlich nur o-Oxycarbonsäuren diesem Esterifizierungsverf. zugänglich.

Der B. des Salicylsäuremethylesters geht die B. eines Prod. voraus, das man aus Salicylsäure mit Borsäuremethyl- oder -äthyläther in der Kälte erhält und sich als *Bortrisalicylsäure*, $B(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$, erwies; rhombische Platten, aus Bzl., Prismen, aus Xylol, beginnt bei ca. 230° schwach zu sintern, stärker bei ca. 245 bis 250°; bei steigender Temp. bildet sich ein braunes Öl, bis bei 260—270° Schmelzen unter stürmischer Zers. eintritt; bei der Best. des Salicylsäuregehaltes bewährte sich das Verf. von MESSINGER, VORTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2755; C. 90. II. 678); die S. ist unl. in absol. Ä., Bzl., Bzn., Aceton und Chlf., reichlich l. in h. Nitrobenzol, etwas l. in sd. Terpentinöl, sie zerfließt in A. und Methylalkohol; von W. wird sie sofort und quantitativ unter Wärmeentw. in Borsäure und Salicylsäure gespalten; die methylalkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ tief violett gefärbt; beim Kochen mit Resorcin im Überschuß entsteht eine braune Schmelze, welche sich in verd. NaOH mit grüner Fluorescenz löst; sie färbt sich beim Erhitzen mit rauchender H_2SO_4 (20% SO_3 -Gehalt) tief braun. Beim Kochen mit Anilin entsteht neben viel Salicylsäure etwas Salicylanilid; mit Phenylhydrazin entsteht auf dieselbe Weise eine Substanz, die aus verd. A. hellbräunliche Blättchen bildet, bei ca. 223° unter Zers. schm. und Kupfersulfatlg. schon in der Kälte reduziert.

Aus anderen o-Oxycarbonsäuren wurden in analoger Weise noch folgende Verb. erhalten: *Bortri-o-kresotinsäure*, F. 245—247° (Zers.), von 220° ab Sintern; ll. in Methylalkohol, gibt hierin mit $FeCl_3$ eine blaue Färbung, die mit W. violett wird. — *Bortri-m-kresotinsäure* wird mittels des Methylesters gewonnen; zeigt bei 175° beginnendes Schrumpfen, das sich über 200° nicht mehr verstärkt; F., recht scharf, 261° unter Gelbfärbung und Zers.; schmeckt bitter. Aus Borsäureäthylester und technischer m-Kresotinsäure wurde ein Präparat erhalten, das schon bei 195

bis 197° schmolz; es bildete ein weißes Pulver, ll. in absol. A., gibt mit FeCl_3 rotviolette Färbung. — *Bortri-p-kresotinsäure*, Krystalle, sintert bei 143°, F. 210—212° bei langsamem Erhitzen; taucht man das Schmelzpunktröhrchen in ein auf 155° vorgewärmtes Bad, so schäumt die Substanz auf, erstarrt dann wieder krystallinisch und schm. wieder bei 210—212°. — *Bortri- α -oxynaphthoesäure*, unl. in Bzl., absol. Ä., ll. in k. absol. A., in dem es mit FeCl_3 eine blaugrüne Färbung liefert; schrumpft bei 250°, F. 255° (Zers.). — *Bortri- β -oxynaphthoesäure*, gelbe Substanz, ist bei 263° noch unverändert, unl. in sd. Bzl., l. in k. absol. A., in welchem es von FeCl_3 blaugrün gefärbt wird. — *Bortriresorecylsäure*, B. aus Resorecylsäure, die bei 120° sorgfältig getrocknet werden muß; weißes Pulver, unl. in h. Bzl. und Chlf., färbt sich bei 220° allmählich gelb, ohne dann bis 260° eine weitere Veränderung zu erleiden; die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine weinrote Färbung. — Gallussäure reagiert nicht mit Borsäureäther. Weinsäure und Citronensäure geben nur in sehr schlechter Ausbeute borhaltige Prodd. — Aus *Salicylamid* wurde bei gelindem Erwärmen mit Borsäureäther eine Verb. erhalten, die in sd. Bzl., Aceton und Chlf. unl., in k. Methylalkohol ll. ist; letztere Lsg. wird durch FeCl_3 violett gefärbt; das Prod. fängt bei 220° an zu sintern und schm. bei ca. 265° zusammen. Auch mit dem Methyl-, Propyl- und Isobutylester kondensiert sich Salicylamid leicht; die Analyse deutet auf die Zus. $\text{B}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_3$ hin. (Pharm. Zentrallhalle 52. 479—85. 4/5.)

BUSCH.

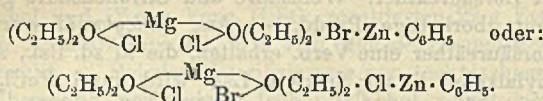
E. E. Blaise, *Die gemischten Organozinkderivate und ihre Anwendung in der organischen Synthese*. (Vgl. S. 869. 1117.) Darstellung der gemischten, acyclischen Organozinkderivate mit primärem Radikal. Man nimmt auf 1 Mol. Alkyljodid $\frac{1}{3}$ Mol. absol. Essigester, die doppelte Gewichtsmenge des Essigesters an trockenem Toluol und das doppelte der theoretisch notwendigen Menge an verkupfertem Zn, erhitzt das Gemisch am Rückflußkühler, event. unter Zusatz von etwas Jod, im Chlorcalciumbade anfangs auf 100°, später auf 110°, verd. die M. nach beendigter Rk. ($\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stde.) mit einem zweiten, gleichgroßen Volumen Toluol, läßt erkalten und dekantiert. Diese ohne weiteres verwendbare Toluollsg. der Organozinkverb. ist eine wenig bewegliche, nahezu farblose, an der Luft stark rauchende, sich leicht oxydierende Fl. Alkylbromide sind nicht verwendbar. Die Alkyljodide müssen möglichst rein u. vor allem frei von den korrespondierenden Alkoholen sein; am besten stellt man die Jodide durch Behandeln der Alkohole mit HJ-Gas dar. Mehr als 80—100 g Jodid sollten nicht auf einmal in Arbeit genommen werden. Bei Alkyljodiden mit höherem Mol.-Gew. empfiehlt es sich, die Essigestermenge auf $\frac{3}{4}$ Mol. zu erhöhen.

Darstellung der gemischten Organozinkderivate mit sekundärem Alkoholradikal. Hier muß in dem Gemisch von Alkyljodid, Essigester, Zn und Toluol letzteres durch ein zuvor von den ungesättigten KW-stoffen befreites Petroleum, Kp. 85—90°, ersetzt werden. Nach beendigter Rk. setzt man der M. ein dem Petroleum entsprechendes Volumen Bzl. oder Toluol zu, läßt erkalten und dekantiert. Das zur Darst. dieser Derivate häufig benutzte *Isopropyljodid* enthält häufig Allyljodid, von dem es durch Erhitzen mit wss. HJ auf dem Wasserbade, wobei Umlagerung des Allyljodids in Isopropyljodid eintritt, leicht befreit werden kann. Auf 1 Mol. Alkyljodid genügt hier $\frac{1}{3}$ Mol. Essigester.

Darstellung der gemischten Organozinkderivate mit direkt an das Metallatom gebundenem, cyclischem Radikal. Erfolgt durch doppelte Umsetzung zwischen ZnCl_2 und dem Organomagnesiumderivat. Man bereitet zunächst in üblicher Weise die Organomagnesiumverb., läßt zu dieser ziemlich rasch und unter möglichst geringer Kühlung durch Eiswasser (um eine vorzeitige Ausscheidung der Organometallverb. zu verhüten) die äquimolekulare Menge ZnCl_2 ,

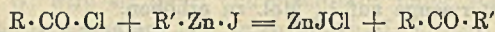
gel. in der zweifach molekularen Menge absol. Ä., zutropfen, gießt sofort ca. 5 Mol. trockenes Toluol hinzu und schüttelt kräftig, wobei die Organometallverb. in feinpulveriger Form ausfällt. Man entfernt den Ä. im Vakuum bei 25°, vermeidet aber ein stärkeres Abdestillieren des Toluols. Diese Suspension der Organometallverb. in Toluol ist direkt verwendbar.

Konstitution der gemischten Organozinkderivate. Die sich aus der Lsg. des CH_3ZnJ allmählich abscheidenden Krystalle sind derart empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, daß sie nicht in analysenreiner Form zu erhalten waren. Dagegen läßt sich die Verb. des Äthylzinkjodids mit Äthyloxalat, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OCO}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{O}\cdot\text{ZnJ}$, leicht in krystallinischer Form erhalten und analysieren. Die Organozinkverbb. der acyclischen Reihe besitzen die Konstitution $\text{R}\cdot\text{Zn}\cdot\text{J}$. Die leicht in krystallinischer Form erhältlichen cyclischen Organozinkverbb. besitzen die Konstitution:



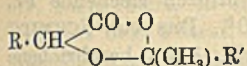
Praxis der Anwendung der gemischten Organozinkderivate. Vf. bespricht im besonderen die Einw. der Organozinkverbb. auf die Säurechloride u. einige Halogenderivate mit leicht beweglichen Halogenatomen. Die Organozinkverbb. mit primärem, acyclischem Radikal sind in einem Überschuß von 25% im Verhältnis zum Säurechlorid und, wenn letzteres nicht destillierbar ist, in einem Überschuß von 33% anzuwenden. Von den Organozinkverbb. mit sekundärem Radikal sind 2 Mol. auf 1 Mol. Säurechlorid, von den aromatischen Organozinkverbb. 1,5 Mol. zu verwenden. Nach der Zers. der Reaktionsmasse mit Eiswasser und einigen Tropfen H_2SO_4 ist die Toluollsg. zur Entfernung des in ihr noch enthaltenen Zinks mit wss. NH_3 , bezw. gesättigter Ammoniumsulfatlsg. und darauf mit stark verd. H_2SO_4 , bezw. KHCO_3 -Lsg. unter Zusatz von etwas Na-Hyposulfit zu waschen.

Anwendung der Organozinkverbindungen in der organischen Synthese. Im allgemeinen reagieren die Organozinkverbb. in der Kälte nicht auf das einfache Halogenatom, die Ketongruppe, die Estergruppe (mit einigen Ausnahmen), die Äthylenbindung und die Äthergruppe. Dagegen reagieren diese Organozinkverbb. mit den Halogenen, wenn das C-Atom, an welches das Halogen gebunden ist, außerdem ein O-Atom trägt. — Die normale Rk. zwischen einem Organozinkderivat und einem Säurechlorid verläuft im Sinne der Gleichung:



unter B. eines Ketons. Anormal unter B. einer tertiären Alkoholgruppe verläuft die Rk., wenn sich in unmittelbarer Nachbarschaft der Ester- oder Säurechloridgruppe ein elektronegatives Atom oder Radikal befindet. Letzteres ist der Fall z. B. beim Äthylaxalat, welches durch die Organozinkverbb. in Dialkylglykolsäureester, $\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{CR}_2\text{OH}$, verwandelt wird, beim Äthylformiat, welches sekundäre Alkohole liefert, beim Äthoxalylchlorid, aus welchem ein tertiärer Alkohol gebildet wird, der aber mit dem Säurechlorid sofort weiter unter B. eines Esters, $\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{CR}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, reagiert. Das Chloracetylchlorid liefert aus dem gleichen Grunde mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$ als Hauptprod. den Diäthylchlormethylcarbinolchloressigester, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Ebenso entsteht bei der Einw. der Organozinkverbb. auf die Chloride der α,β -ungesättigten SS. neben den normal zu erwartenden Ketonen ein Ester des tertiären Alkohols, $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CR}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{R}$. In dem Maße, wie die Substitution der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome zunimmt, vermindert sich der elektronegative Charakter der Doppelbindung. So

liefern die SS. der Zus. $RR'C:CH \cdot COOH$ und $RR'C:CR'' \cdot COOH$ nahezu nur Ketone. — Eine Fixierung eines Mol. der Organozinkverb. durch die Estergruppe



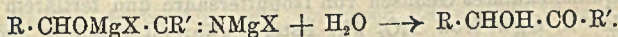
findet statt bei den α -acetylierten Säurechloriden, wobei ein gemischtes *Cycloacetal* von nebenstehender Formel entsteht, welches sich bei der Hydrolyse in ein Keton, $R' \cdot CO \cdot CH_3$, und die ursprüngliche Oxsäure spaltet. So erhält

man aus Chloracetylchlorid und Milchsäure die Chloracetylmilchsäure u. aus dem Chlorid dieser S. und C_2H_5ZnJ das entsprechende Cycloacetal, dessen Hydrolyse unter anderem *Äthylchloromethylketon*, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, liefert. Diese Rk. kann also unter Umständen zur Synthese von Ketonderivaten dienen. — Die aromatischen Sulfonsäurechloride werden durch die Organozinkverb. in der Hauptsache zu den Sulfinsäuren reduziert. So erhält man aus *Benzolsulfosäurechlorid* und C_2H_5ZnJ neben etwas Sulfon *benzolsulfinsaures Zn*. — Wie die Säurechloride reagieren auch die Verb. mit leicht beweglichen Halogenatomen, wie die α -Chloräther, die Chloride der Bernstein- und Glutarsäurereihe, der Chloräthoxyessigester und der Dichloräthoxyessigester, bereits in der Kälte mit den Organozinkverb. So liefern die Chloride der Bernsteinsäurereihe, $Cl_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, fast ausschließlich γ -Lactone, die Chloride der Glutarsäurereihe ein Gemisch von δ -Lacton u. δ -Ketosäure. Aus *Chloräthoxyessigester*, $COOC_2H_5 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$, erhält man die Äther der α -Oxysäuren, $R \cdot CH(OC_2H_5) \cdot COOC_2H_5$. Die Einw. der Zinkalkyljodide auf den *Dichloräthoxyessigester*, $COOC_2H_5 \cdot CCl_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, endlich ist der einzige Weg zur B. von Äthern tertiärer α -Oxysäuren, $C_2H_5 \cdot O \cdot CR_2 \cdot COOC_2H_5$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. I—XXVI. 5/5. Vortr. am 18/3. vor der Soc. chim. de France.) DÜSTERBEHN.

J. B. Senderens, *Katalytische Reaktionen auf nassem Wege*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 370—74. 20/5. — C. 1910. II. 1365.) DÜSTERBEHN.

J. B. Senderens, *Darstellung des Acroleins*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 374—79. 20/5. — C. 1910. II. 1528.) DÜSTERBEHN.

D. Gauthier, *Synthesen von sekundären α -Ketoalkoholen*. Zur Darst. dieser Ketoalkohole, $R \cdot CHOH \cdot CO \cdot R'$, geht man von den Oxynitrilen, $R \cdot CHOH \cdot CN$, aus, welche man durch Anlagerung von HCN an die Aldehyde erhält, behandelt sie mit 2 Mol. einer Organomagnesiumverb. und zers. das Reaktionsprod. durch W.:



Oxy-2-pentan-3, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus $CH_3 \cdot CHOH \cdot CN$ u. C_2H_5MgBr , Fl., Kp_{20} 63°, reduziert FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg. Semicarbazon, F. 201°. Dieser Ketoalkohol liefert seinerseits bei der Einw. von C_2H_5MgBr das *Glykol*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$, Kp_{17} 105°, und beim Überleiten über reduziertes Cu bei 250° das bereits bekannte *Diketon*, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Durch Anlagerung von HCN an den Ketoalkohol erhält man endlich die Verb. $CH_3 \cdot CHOH \cdot C(OH)(C_2H_5)(CN)$, Kp_{90} 130°. — *Methyl-2-oxy-3-hexanon-4*, $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus C_2H_5MgBr und $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CN$, Fl., Kp_{45} 85°; Semicarbazon, F. 90°. — *Dimethyl-2-5-oxy-3-hexanon-4*, $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ (*Isobutyroin* von BOUVEAULT und LOCQUIN), aus $(CH_3)_2CHMgJ$ und $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CN$, Kp_{26} 83°. (C. r. d. l'Acad. sciences 152. 1100—2. [24/4*].) DÜSTERBEHN.

D. Gauthier, *Synthesen tertiärer α -Ketoalkohole*. (Fortsetzung von vorstehendem Ref.) Die *Ketocyanhydrine* liefern in analoger Weise bei der Einw. der Organomagnesiumverb. tertiäre α -Ketoalkohole der Formel $RR' \cdot COH \cdot CO \cdot R''$.

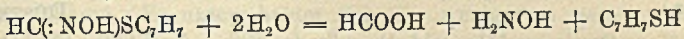
Diese Alkohole reduzieren selbst in der Hitze FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg. nicht. — *Methyl-2-oxy-2-butanon-3*, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, aus $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CN}$ und CH_3MgJ , farblose, bewegliche, nach Minzen riechende Fl., Kp._{780} 79° , gibt die LEGAL'sche Rk.; Semicarbazon, F. 180° . Das von SCHMIDT und AUSTIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3724; C. 1902. II. 1404) beschriebene *Oxyisopropylmethylketon* dürfte die obige Konstitution nicht besitzen. Daß das vom Vf. dargestellte Prod. wirklich das *Methyl-2-oxy-2-butanon-3* ist, ergibt sich auch daraus, daß bei der Einw. von $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgJ}$ auf das obige Ketocyanhydrin das von BLAISE und HERMAN durch Hydratation des Methovinylisopropylketons erhaltene *Oxyketon* $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ entsteht. — *Methyl-2-oxy-2-pentanon-3*, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, aus $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CN}$ u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Kp._{725} $96-98^\circ$. — *Methyl-3-oxy-3-pentanon-2*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COH}\cdot\text{CN}$ u. CH_3MgJ , Kp._{729} 94° . (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1259—61. [8/5*].) DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Katalytische Esterifizierung der Alkohole durch die Fettsäuren; Fall der Ameisensäure*. (Forts. von S. 1196.) Das Titandioxyd, TiO_2 , ist dem Thoroxyd als Katalysator bei der Esterifizierung der Alkohole durch die Fettsäuren bei niedrigeren Tempp. weit überlegen. So erhält man aus gleichen Mol. A. und Essigsäure in Ggw. von 50 g Thoroxyd, wenn man $\frac{1}{8}$ Mol. pro Stde. durch die Röhre leitet, bei 150 , 170 , bezw. 230° eine Esterifizierung von 11, 26, bezw. 45%, in Ggw. von TiO_2 dagegen bei 150 , bezw. 230° eine solche von 20, bezw. 60%. Auch Ameisensäure läßt sich auf diese Weise in Ggw. von TiO_2 leicht esterifizieren. Gleiche Mol. von A. und Ameisensäure liefern, obgleich das molekulare Gemisch hier ein kleineres Volum einnimmt und infolge dessen die Röhre schneller passiert, bei 120° 47%, bei 150° 65% Ester. Zur praktischen Darst. der Ameisensäureester leitet man ein Gemisch von Ameisensäure mit einem Überschuß des betreffenden Alkohols bei 150° über TiO_2 , oder bei $200-220^\circ$ über Thoroxyd. Dargestellt wurden auf diese Weise der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Benzylester. — Die katalytische Wrkg. des TiO_2 nimmt mit zunehmendem Mol.-Gew. der angewandten Fettsäure, bezw. des Alkohols ab.

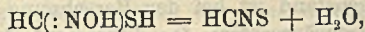
Ein mol. Gemisch aus Isobuttersäure und Propanol-2 liefert in Ggw. von TiO_2 bei 235° 16,5%, bei 256° 21%, bei 292° 37% Ester, während Propanol-1 bei 235° bereits 50% Ester bildet. Gasentw. trat beim Propanol-2 unterhalb 300° nicht ein. — Ein äquinolekulares Gemisch von Isobuttersäure und tertiärem Butylalkohol liefert bei 235° in Ggw. von TiO_2 6% Ester, während primärer Isobutylalkohol unter den gleichen Bedingungen 22% Ester bildet. Eine B. von Buten beginnt erst bei 255° . (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1044—47. [18/4*].) DÜSTERBEHN.

A. Mailhe, *Über die direkte Darstellung von Äthern und Estern durch Katalyse*. (Forts. von S. 10.) (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. II. 506; 1910. I. 1921; II. 1049. 1292; 1911. I. 981. 1196 und vorst. Ref.) Nachzutragen ist folgendes: Durch Überleiten des betreffenden Phenols mit überschüssigem A. über Thoroxyd bei 420° wurden ferner dargestellt: *Äthyl-m-kresylat*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{Kp.} 189^\circ$, *Äthyl-o-kresylat*, $\text{Kp.} 190^\circ$, *Äthyl- α -naphtholat*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_5$ und *Äthyl- β -naphtholat*. — *o-Dikresylenoxyd*, F. 121° , $\text{Kp.} 308^\circ$, *β -Naphthylenoxyd*, F. 217° . — *Benzylcaproat*, $\text{Kp.} 270^\circ$. — Die *Salicylsäure* geht beim Überleiten ihrer methylalkoh. Lsg. über Thoroxyd bei 400° größtenteils unter CO_2 -Abspaltung in Phenol über, welches mit dem Holzgeist Anisol bildet. Ein gewisser Teil der S. bleibt jedoch unzers. und bildet mit dem Holzgeist *Salicylsäuremethyläther*, $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, perlmutterglänzende Krystalle, F. 98° . (Chem.-Ztg. 35. 485—86. 6/5. 507 bis 508. 11/5. Toulouse.) DÜSTERBEHN.

Livio Cambi, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Knallsäure*. Im Anschluß an die Unterss. von NEF (LIEBIGS Ann. 280. 315) hat Vf. auf Knallquecksilber, in W. suspendiert, in der Kälte einen sehr raschen Strom H_2S einwirken gelassen und aus dem Filtrat, das die *Thioformhydroxamsäure* enthält, durch Behandeln mit überschüssiger gesättigter Na_2CO_3 -Lsg., Dest. im Vakuum, Behandeln mit A. das amorphe Na-Salz gewonnen. Zur Identifizierung der S. wurde die alkoh. Lsg. des Salzes durch Erhitzen mit Benzylchlorid in den entsprechenden *Benzyläther*, $C_7H_7S \cdot CH(NO)H$, farblose Prismen (aus A.), F. 144–146°, wl. in Ä., PAe., Bzl., l. in A., übergeführt. Zu demselben Äther gelangt man auch, wenn man Chlf. in alkoh. Lsg. mit Schwefelnatrium erhitzt, im Vakuum das Filtrat destilliert, den Rückstand mit W. aufnimmt, die Lsg. mit einer aus Hydroxylaminchlorhydrat durch Sättigen mit Na_2CO_3 erhaltenen Lsg. behandelt und schließlich das Na-Salz mit Benzylchlorid erhitzt. Der Benzyläther — Mol.-Gew. gef. ebullioskopisch in A. 180,9 und 184,9, ber. für C_8H_9ONS 167,16 — spaltet sich in wss.-alkoh. Lsg. beim Kochen in Ggw. von HCl nach der Gleichung:



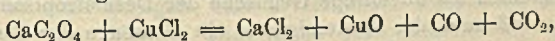
in Benzylsulphydrat, Ameisensäure und Hydroxylamin. Die freie Thioformhydroxamsäure ließ sich nicht isolieren, sie spaltet sich nach der Gleichung:



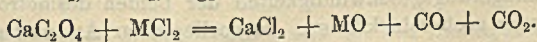
während das Na-Salz in Lsg. die Spaltung nach $HC(:NOH)SH = COS + NH_3$ erleidet. Beim Erhitzen des im Vakuum getrockneten Na-Salzes liefert es Rhodanatrium. Beim Schmelzen mit Benzoesäureanhydrid bei 80–88° in äquimolekularen Mengen liefert der Benzyläther analog Benzylsulfoeyanid, F. 40–42°, nach der Gleichung: $HC(NO)SC_7H_7 - H_2O = CNSC_7H_7$. Aus dem Na-Salz, sll. in W. und A., ließ sich noch durch Umsetzung das Cd-Salz, weiß, Pb-Salz, gelblich, Co-Salz, braun, Cu-Salz, schwärzlich, Ag-Salz, hellgelb, sich bald schwärzend, und das Ni-Salz $Ni(SCH:NO)$, rotbraun, gewinnen. (Gazz. chim. ital. 41. I. 166–73. 17/4. 1911. [11/7. 1910.] Mailand. Elektrochem. Lab. des R. Istituto Tecnico superiore.) ROTH-Cöthen.

I. Bellucci und R. Manzetti, *Über direkte Synthese der Glyceride*. Vff. wenden sich gegen den Prioritätsanspruch von GIANOLI (S. 1409). Unter wörtlicher Anführung der betreffenden Stelle in den Berichten des VI. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Rom 1906 verweisen Vff. auf die Unterschiede in dem Verf. von GIANOLI — Zusatz organischer SS., B. von Lactonen und Diglyceriden neben den Triglyceriden — gegenüber ihrer Methode. Die erste Anwendung verdünnter Luft bei der Synthese von Glyceriden hat man bisher allgemein SCHEIJ zugeschrieben; ob in dieser Hinsicht GIANOLI die Priorität zukommt, wäre eine andere Frage, die allerdings mit dem Verf. der Vff. nichts weiter zu tun hätte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 503–4. 2/4.) ROTH-Cöthen.

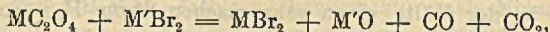
W. Oechsner de Coninck, *Reaktionen der Metalloxalate mit einigen Salzen*. (Vgl. S. 1685.) Äquimolekulare Mengen von *Calciumoxalat* und Kupferchlorid reagieren bei heller Rotglut im Sinne der Gleichung:



während bei der Einw. von 1 Mol. CaC_2O_4 auf 2 Mol. $CuCl_2$ kein Co, dafür aber Cu_2Cl_2 gebildet wird: $CaC_2O_4 + 2CuCl_2 = CaCl_2 + Cu_2Cl_2 + 2CO_2$. Die Einw. von CaC_2O_4 auf $SnCl_2$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 und $BaCl_2$ verläuft gemäß der Gleichung:



Die Einw. von *Kalium- oder Calciumoxalat* auf die Bromide spielt sich entweder, wie beim SnBr_2 , Cu_2Br_2 und überschüssigem Hg_2Br_2 , im Sinne der Gleichung:



ab, oder aber, wie dies beim PbBr_2 , CuBr_2 , NiBr_2 und nicht überschüssigen Hg_2Br_2 der Fall ist, als Oxydationsvorgang: $\text{MC}_2\text{O}_4 + \text{M}'\text{Br}_2 + \text{O} = \text{MBr}_2 + \text{M}'\text{O} + 2\text{CO}_2$. Bei der Einw. der Jodide PbJ_2 , Cu_2J_2 und HgJ_2 auf Kalium- und Calciumoxalat tritt stets die Rk.: $\text{MC}_2\text{O}_4 + \text{M}'\text{J}_2 = \text{MJ}_2 + \text{M}'\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$ ein. — Die Nitrate NH_4NO_3 , NaNO_3 und BiNO_4 reagieren auf die genannten Oxalate stets als Oxydationsmittel unter ausschließlicher Entw. von CO_2 . Beim Erhitzen von CaC_2O_4 mit $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ entsteht nicht UO_3 , sondern UO_2 infolge einer Reduktion des UO_3 durch den bei der Rk. freier werdenden Kohlenstoff. — NaHSO_4 entw. mit CaC_2O_4 bekanntlich bei mäßig hoher Temp. ein Gemisch von CO und CO_2 , während Na_2SO_4 und K_2SO_4 das Calciumoxalat wesentlich schwerer und erst bei höherer Temp. angreifen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 332—34. [27/3.] Montpellier.)
DÜSTERBEHN.

F. Henrich, *Über die Einwirkung von Diazoniumverbindungen auf Glutaconsäureester. Berichtigung.* In der Arbeit (LIEBIGS Ann. 376. 122; C. 1910. II. 1596) über den genannten Gegenstand ist bei der Berechnung der Molekularrefraktion der Enolform des Glutaconsäureesters das Inkrement der konjugierten Doppelbindung nicht berücksichtigt worden. Nach einer Schätzung von AUWERS würde die Molekularrefraktion der Enolform 49 oder noch mehr betragen statt 47,8. Für den nicht umgelagerten Ester berechnet sich 46,87; gefunden ist 47,27. Da die α, β -ungesättigten SS. an sich schon eine geringe Exaltation zeigen, stellt der käufliche *Glutaconsäureester* kein Gemisch, sondern einen einheitlichen Körper dar. (LIEBIGS Ann. 380. 341—42. 28/4.)
POSNER.

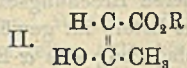
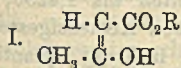
G. Darzens und J. Sejourné, *Kondensation des β, β -Dimethylglycidsäureesters mit Bromessigester.* (Forts. von S. 1117.) Läßt man ein äquimolekulares Gemisch von β, β -Dimethylglycidsäureester und Bromessigester in 300 ccm sd. Bzl. in Ggw. von 65 g Zinkfeile eintropfen und zers. das Prod. nach beendigter Rk. durch Eiswasser und etwas verd. H_2SO_4 , so erhält man den α -Oxy- α -isopropylbernsteinsäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6 = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, farblose, schwach aromatisch riechende Fl., Kp. 254° , Kp.₃ 120 — 121° . α -Oxy- α -isopropylbernsteinsäure, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$, Krystalle aus A. + Bzl., F. 139° , zl. in W., ll. in A. und Ä., unl. in Bzl. und PAe., wird durch 90 %ig. H_2SO_4 in der Kälte in CO , CO_2 und Methylisopropylketon zers. — Die stattgefundene molekulare Umlagerung ist dadurch zu erklären, daß sich der Dimethylglycidsäureester zunächst in Dimethylbrenztraubensäureester isomerisiert und letzterer darauf sich normal mit dem Bromessigester kondensiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1105—7. [24/4.*])
DÜSTERBEHN.

Ludwig Knorr, *Studien über Tautomerie. IV. Mitteilung: L. Knorr, O. Rothe u. H. Averbek: Desmotropie beim Acetessigester.* Wenn die Annahme von KNORR (LIEBIGS Ann. 306. 344; C. 99. II. 26 etc.), daß die fl. und gel. tautomeren Substanzen im allgemeinen als allelotrope Gemische der Desmotropisomeren anzusehen sind, richtig ist, muß auch der Acetessigester ein Gemenge der Keto- u. Enolform im Gleichgewichte sein. Das Verhalten der desmotropisomeren Diacetherstein-säureester (Bisacetessigester) (vgl. l. c.) führt zu dem Analogieschluß, daß auch das Acetessigestergleichgewicht sehr günstig für die Ketoform liegen dürfte und daß auch die Umlagerungsgeschwindigkeiten der beiden desmotropisomeren Acetessigester nicht sehr groß sein können. In vorliegender Arbeit haben Vff. gezeigt,

daß die wechselseitigen Umwandlungen der beiden Acetessigester bei der Temp. der \ddot{A} -CO₂-Mischung praktisch so gut wie zum Stillstand kommen u. daß die Isolierung der beiden Isomeren bei dieser Temp. bewerkstelligt werden kann.

1. *Ketoester*. Der *Ketoacetessigester* (= β -Ester) ist bei der Temp. der \ddot{A} -CO₂-Mischung wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln (in A. lösen sich bei -78° 6—7%, in Hexan und PAe. noch weniger, erheblich mehr in \ddot{A} . u. Methyläther) und kann deshalb aus bei -78° nicht erstarrenden Lösungsmitteln leicht krystallisiert erhalten werden; er krystallisiert meist in Prismenform u. bildet aus \ddot{A} . oder \ddot{A} -A. Krystallnadeln von 1—2 cm Länge. Die Krystalle ließen sich in einem besonders für diesen Zweck konstruierten App. (vgl. das Original) leicht absaugen und durch Auswaschen mit PAe. oder Methyläther vollkommen von der enolhaltigen Mutterlauge befreien. In \ddot{A} -CO₂-Mischung oder fl. Luft aufbewahrt, ist der β -Acetessigester sehr lange ohne merkliche Veränderung haltbar und bildet auch bei Zimmertemp. den Gleichgewichtsester nur langsam, falls katalytische Einflüsse ferngehalten werden, zurück; in kleinen Mengen läßt er sich im hohen Vakuum destillieren. Er unterscheidet sich nur wenig vom gewöhnlichen Ester: Kp.₂ 40—41° (39—40°),¹⁾ E. -39° scharf (-45 bis -43° unscharf), $n_D^{10} = 1,4225$ (1,4230—1,4232). Während sich die Reinheit von Ketoformen gewöhnlich durch das Ausbleiben der Eisenrk. zu erkennen gibt, zeigt der β -Ester bei Zimmertemp. gegen FeCl₃-Lsgg. das gleiche Verhalten wie der Gleichgewichtsester, weil beim Zusatz des FeCl₃ Enol sofort in reichlicher Menge (in A. z. B. ca. 75%, im Holzgeist ca. 27%) gebildet wird. Bei tiefen Temp. dagegen zeigt der enolfreie Ketoester die Färbung erheblich später, nachdem mit zunehmender Temp. die Enolisierung begonnen hat; läßt man die mit FeCl₃ versetzten Lsgg. in \ddot{A} -CO₂-Mischung stehen, zeigt der Gleichgewichtsester nach ca. 10 Min., der β -Ester erst nach ca. 1½ Stdn. den Beginn der Rk. deutlich. Um den langsamen Verlauf der Eisenrk. bei tiefer Temp. zu messen, haben Vf. auch Lsgg. der Enolform des α -Mesityloxydoxalsäureesters in verschiedenen Lösungsmitteln in ihrem Verhalten gegen FeCl₃ untersucht (vgl. Original).

2. *Enolester* (*cis-Oxycrotonsäureester*) = α -Acetessigester. Denselben erhielten Vf. bei der Zerlegung des Natriumacetessigesters in PAe. (Kp. unter 20°) oder Methyläther mit trockenem HCl-Gas; ihm dürfte die *cis*-Konfiguration (I.) zukommen, die wegen der Nachbarstellung der sauerstoff-



haltigen Gruppen saurer sein muß als die *trans*-Konfiguration II. und deshalb in den Salzen enthalten sein muß. Bei der Isolierung des α -Esters machte die etwa 50-mal größere Umwandlungsgeschwindigkeit u. ihre häufig beobachtete Steigerung durch oft unberechenbare katalytische Einflüsse die strengste Einhaltung der Versuchsbedingungen, tiefe Temp. (-78°), Ausschluß von Feuchtigkeit und rasches Arbeiten nötig; ein Überschuß von HCl muß wegen der starken katalytischen Wrkg. vermieden werden; zum Filtrieren diente ein geschlossener App., in den die Emulsion von Kochsalz u. Esterlsg. durch eine Rohrleitung übergeführt wurde (vgl. die Abbildung im Original). Der so dargestellte Ester ist ein farbloses Öl von kräftigem, angenehmen Fruchtgeruch, das in \ddot{A} -CO₂-Mischung nicht fest wird, aber in fl. Luft zu einer glasigen, bald krystallinisch werdenden M. erstarrt u. im hohen Vakuum in sehr kleinen Quantitäten ohne wesentliche Veränderung bei ca. 33° überdestilliert werden kann; $d_4^{10} = 1,0119$; $n_D^{10} = 1,4480$. Als Enol vertritt sich der α -Ester auch durch das rasche Auftreten der Eisenrk. bei tiefer Temp.

¹⁾ Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf den Gleichgewichtsester.

Zur *quantitativen Bestimmung von Keto-Enolgemischen* eigneten sich Refraktionsbestst., wozu bei Verwendung des *ABBESchen* App. nur zwei Flüssigkeitstropfen erforderlich sind. Durch Mischen der beiden Isomeren wurde eine größere Zahl von Gemengen mit bekannter Zus. hergestellt, die Brechungsexponenten bestimmt und die Zwischenwerte durch Extrapolieren auf graphischem Wege ermittelt, z. B.:

Enol %	0	2	25	50	75	100
n_D^{10}	1,4225	1,4230	1,4287	1,4352	1,4417	1,4480

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, enthält der Acetessigester im Gleichgewicht nur 2% Enol auf 98% Keton; der Wert von 2% Enol würde sich noch erniedrigen, falls das zur Feststellung benutzte Enolpräparat bereits eine in Betracht kommende Menge des Ketons enthalten haben sollte, was Vf. aber nicht für wahrscheinlich halten. Der von K. H. MEYER (vgl. S. 1534) angegebene Wert von 7,71% Enol ist demnach sicher zu hoch. — Der α -Acetessigester kann nur bei tiefen Temp. längere Zeit aufbewahrt werden, ohne eine merkliche Veränderung zu zeigen; bei Zimmertemp. dagegen macht sich die Ketisierung bald bemerkbar; in 10–14 Tagen verwandelt er sich in den gewöhnlichen Acetessigester zurück; den Verlauf der desmotropen Umwandlung konnten Vf. mit Hilfe des *ABBESchen* oder *PULFRICHschen* Refraktometers bequem verfolgen (Einzelheiten vgl. Original). Die Umwandlungsgeschwindigkeit der desmotropisomeren Acetessigester wird durch katalytische Einflüsse erheblich gesteigert; sowohl SS., als Basen üben einen starken Einfluß aus; es genügt z. B. die Berührung mit etwas HCl-Gas oder Tripropylaminampf, mit Zigarettenrauch oder weichem, alkalihaltigem Glase, manchmal schon das Umfüllen in unreiner Laboratoriumsluft, um die Enolpräparate in wenigen Sekunden oder Minuten in den Gleichgewichtsester zu verwandeln. Da besonders störend die Wrkg. des Glases war, benutzten Vf. Glasgefäße aus Jenaer Gerätéglass, die mit HCl ausgekocht waren etc. — Die Ketisierung des α -Esters in Lsgg. ließ sich auch mit Hilfe des Refraktometers bequem verfolgen; während sich das Gleichgewicht bei Zimmertemp. sehr schnell einstellt, verlangsamen sich die Umwandlungen bei tiefen Temp. auch in den Lsgg. sehr stark. Beim kalten Abdunsten der vom kristallisierten β -Ester kalt abgeseugten, konz. Mutterlaugen hinterblieben Öle mit beträchtlich höheren Brechungsexponenten als 1,4230, was ein weiterer Beweis für die Ggw. des α -Esters im gewöhnlichen Acetessigester ist. Auch colorimetrisch läßt sich die Umlagerung des α -Esters in Lsgg. quantitativ verfolgen.

3. *Der Gleichgewichtsester.* Eine Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temp. konnten Vf. nicht feststellen. Proben, die auf verschiedene Temp. bis zum Kp. 181° erhitzt und dann rasch abgekühlt worden waren, zeigten alle den Brechungsexponenten des Gleichgewichtesters. Die Umwandlung $\beta \rightleftharpoons \alpha$ scheint somit ohne merkliche Wärmetönung zu verlaufen. Unterhalb des E. wird sich der Acetessigester infolge der Ausscheidung des β -Esters aus dem Gleichgewicht allmählich in reinen Ketoester verwandeln müssen. — Das Gleichgewicht im Dampf ergab sich je nach Temp. und Druck verschieden; Vf. fanden je nach den Versuchsbedingungen 10–30% Enol. — Der destillierte Acetessigester zeigt je nach den Versuchsbedingungen denselben oder einen höheren Enolgehalt als der fl. Gleichgewichtsester. Bei der Dest. bei 10–11 mm Druck, rascher Abkühlung und niedriger Temp. der Vorlage (–78°) haben Vf. Destillate mit 27–39% Enol gewonnen. Der Enolgehalt bleibt bis zur Beendigung der Dest. konstant; nochmaliges Destillieren gibt keine weitere Vermehrung des Enolgehaltes. Die Erklärung hierfür ist wohl darin zu suchen, daß der α -Ester vermöge seines größeren Dampfdruckes aus dem Gemisch abgedunstet und im Destillierkolben während der Dest. wieder nachgebildet wird, da ja bei der Siedetemp. 71° (11 mm) das Gleichgewicht

sich sehr rasch wieder einstellt. Bei der Dest. im Kathodenlichtvakuum (bei ca. 40°) enthielt das Destillat nur 18% Enol, wahrscheinlich infolge der langsameren Rückbildung des gestörten Gleichgewichtes bei 40°. Die Destillate bilden den Gleichgewichtsester viel rascher zurück als die aus dem Na-Salz dargestellten Präparate (s. o.). Diese Erscheinung deutet darauf hin, daß bei der Dest. entweder ein Katalysator oder wahrscheinlicher eine dritte Form des Acetessigesters mit großer Umwandlungsgeschwindigkeit, und zwar der transisomere α -Ester in erheblicher Menge entsteht und die Ursache der raschen Ketisierung ist. Diese Annahme wird durch die Unterss. über den Diacetbernsteinsäureester von KNORR (vgl. l. c.) gestützt. — Die Mengenverhältnisse der beiden desmotropisomeren Acetessigesters in Lsgg. lassen sich leicht durch Abdunsten bei -78° und Ermittlung des Brechungsexponenten des zurückbleibenden Gemenges bestimmen. Es wurden nach dieser Methode folgende Endgleichgewichte festgestellt:

Lösungsmittel	Ä.	CS ₂	Chlf.	PAe.	Hexan
Lösung	30%ig	30%ig	50%ig	3%ig	3%ig
Enol %	11	25	2	27,5	31

Am Schluß der Arbeit werden einige der Resultate vorliegender Arbeit mit denen von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3049; C. 1910. II. 1882) und K. H. MEYER (S. 1534) erhaltenen zusammengestellt. Während die Ergebnisse mit denen von HANTZSCH im Widerspruch stehen, stimmen sie in vielen Punkten mit den von MEYER erhaltenen überein; nur sind die von diesem erhaltenen Enolwerte nicht unerheblich höher als die von den Vf. ermittelten. — Auch andere tautomere Verbb., wie z. B. Acetylaceton, Benzoylessigester, substituierte Acetessigester u. a. ließen beim starken Abkühlen einen Gemengteil auskrystallisieren; beim *Acetylaecton* konnte schon durch Ausfrieren und Auspressen eine Trennung in zwei Bestandteile von sehr verschiedenem Brechungsvermögen bewirkt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1138—57. 6/5. [22/4.] Jena. I. Chem. Inst. der Univ.)
BUSCH.

André Meyer, *Bemerkungen zur Darstellung der Mesoxalsäureester*. Während CH. SCHMITT (Ann. Chim. et Phys. [8]. 12. 407; C. 1908. I. 234) bei der Anwendung der Rk. von BOUVEAULT und WAHL auf die Malonester nur 65% Ausbeute an Mesoxalsäureester erhielt, erzielten CURTISS und TARNOWSKI (Amer. Chem. Journ. 30. 1264; C. 1908. II. 1415) 90—95%. Vf. hat nun gefunden, daß sich beim Einleiten des N₂O₃ in den Malonester zunächst das Isonitrosoderivat bildet, worauf bei weiterer Einw. des Gases ein unbeständiges Zwischenprod. entsteht, welches sich alsdann unter dem Einfluß der Hitze unter B. des Ketonesters zers. Bei den Operationen mit mangelhafter Ausbeute wird sich demnach dieses Zwischenprod. in dem Rückstand befinden, den man nur unter gewöhnlichem Druck zu erhitzen braucht, um eine lebhaft Zers. unter Entw. von Strömen von Stickstoffdioxid, anderen nitrosen Dämpfen, W. und Essigsäure hervorzurufen. Im Kolben bleibt Mesoxalsäureäthylester vom Kp.₂₁ 108—109° zurück. — Es ist möglich, die Mesoxalsäureester in einer Ausbeute von 85—90% zu erhalten, wenn man sorgfältig getrocknetes N₂O₃-Gas anwendet. Zweckmäßig ist es, dem Malonester eine geringe Menge Essigsäureanhydrid zuzusetzen und ihn in hintereinander geschalteten Flaschen mit dem Gas zu behandeln. Es ist vorzuziehen, das N₂O₃ aus NaNO₂ und konz. H₂SO₄ zu entw.; für 150 g Malonester sind nicht mehr als 400 g Nitrit und 700 g H₂SO₄ erforderlich. Man läßt die erhaltene grünlich blaue Fl. einige Stdn. bei gewöhnlicher Temp. unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit stehen; die gel. Gase entweichen zum größten Teil, was man durch gelindes Erwärmen vervollständigt. Hierauf destilliert man im Vakuum und führt schließlich die oben erwähnte Zers.

aus. (Bull. Soc. Chim. de France. [4] 9. 423—25. 5/5. Collège de France. Lab. f. organ. Chem.) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Einwirkung des Invertins auf die sich von der Lävulose ableitenden Polysaccharide*. Bringt man dieselbe Menge Invertin mit solchen Mengen von Saccharose, Raffinose, Gentianose und Stachyose zusammen, daß stets die gleiche Menge Lävulose dem Invertin gegenübersteht, so beobachtet man, daß in derselben Zeit (9 Tage), in welcher die Saccharose völlig in Lävulose und Glucose zerlegt wird, von der Raffinose nur 31,9%, von der Gentianose nur 25,5%, von der Stachyose nur 11,1% der vorhandenen Lävulose abgespalten werden. Die in den Raffinose-, Gentianose- und Stachyosemolekülen mit dem Saccharosekomplex verbundenen Hexosen hemmen also beträchtlich die Hydrolyse der genannten 3 Saccharide durch das Invertin. Nach zweimonatlicher Einw. waren bei der Raffinose 77,9, bei der Gentianose 57,4, bei der Stachyose 40% der vorhandenen Lävulose abgespalten. Die Natur des mit dem Saccharosekomplex verbundenen Moleküls ist ebenso wie die Anzahl der letzteren von Einfluß auf die Hydrolyse dieser Zucker. Man muß daher annehmen, daß die Glucose und Galaktose in den Molekülen der genannten Polysaccharide nicht nur an Glucose, sondern auch an Lävulose gebunden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1060—62. [18/4.*].) DÜSTERBEHN.

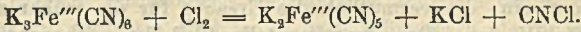
W. Oechsner de Coninck und A. Raynaud, *Einwirkung von Säuren auf Stärke und Dextrin*. (Vgl. S. 807.) Wss. Lsgg. von Stärke und Dextrin wurden 25 Min. lang auf dem Wasserbade der Einw. von verd. HCl, HBr, Ameisensäure und Essigsäure verschiedener Konzentration unterworfen; die gebildete Glucose wurde mittels FEHLINGScher Lsg. bestimmt. Stets war die gebildete Glucosemenge annähernd proportional der verwandten Säuremenge. Unter der Einw. von HCl u. HBr wurde Dextrin leichter verzuckert als Stärke; unter der Einw. von Ameisensäure und Essigsäure war ein solcher Unterschied nicht zu beobachten. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 213—15. 1/5. [4/3.*] 335—37. 15/5. [1/4.*].) HENLE.

Henri van Laer, *Neue Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Verzuckerung der Stärke*. IV. u. V. Mitteilung. (Forts. von S. 1687.) Die Verzuckerung der Stärke durch Amylase erfolgt bis zu einer Konzentration von 4,5% im Sinne des logarithmischen Gesetzes der unimolekularen Rkk.; jenseits dieser Konzentration steigt die Geschwindigkeit der Umwandlung langsam. — Das erste, was geschieht, wenn eine Lsg. von Diastase mit einer Stärkelslg. in Berührung kommt, ist die rasche B. einer Adsorptionsverb. zwischen dem Enzym u. seinem Substrat. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 305—20. 1/5. [4/3.*] 362—70. 15/5. [1/4.*].) HENLE.

H. Jentgen, *Zur Kenntnis der Cellulose: Über Hydrocellulose*. Replik gegen SCHWALBE (S. 640). (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 585—86. 31/3. [28/2.].) HÖHN.

Livio Cambi, *Über das sogenannte Perferricyanür*. Die Formel dieser schwarzen Verb. ist noch nicht sichergestellt. Vf. gewann sie nach SKRAUP (LIEBIGS Ann. 189. 368) durch Erhitzen einer Ferricyankalium und Kaliumchlorat enthaltenden Lsg. mit HCl, zweitägiges Stehenlassen der Lsg. bei 0°, Fällen des Filtrats mit A. und wiederholtes Lösen in W., bezw. Ausfällen mit A. Die reine Verb., sehr hygroskopisches, amorphes Pulver, unl. in Methyl- und Äthylalkohol, entspricht der Formel $K_2Fe(CN)_6 \cdot H_2O$, bezw. $K_2Fe(CN)_6 \cdot H_2O$; doch verdient die zweite den Vor-

zug, weil die Verb. nach der jodometrischen Methode von LENSSEN u. MOHR zur Best. der Ferricyanwasserstoffsäure nur 1 Atom Jod für je 1 Atom Eisen abscheidet und die Rkk. der Ferripentacyanide zeigt. So gibt die Verb. mit CuSO_4 einen grünen Nd., mit FeCl_3 eine grünliche Färbung, mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkal. Lsg. zuerst eine gelbe, dann beim Erhitzen eine rote Färbung. Die Verb. ähnelt ferner dem HOFMANN'schen Körper $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LIEBIG'S Ann. 312. 18; C. 1900. II. 557); ihre B. bei der SKRAUP'schen Darstellungsmethode vollzieht sich nach der Gleichung:

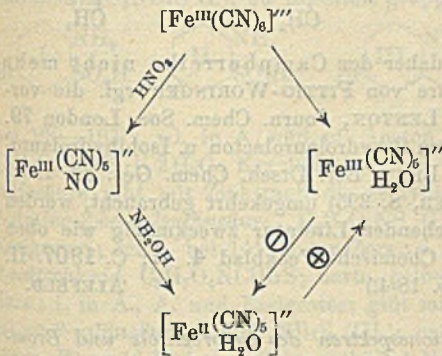


Vf. konnte die dieser Gleichung entsprechenden Mengen Chlorcyan nachweisen. Diese Rk. verläuft in gleicher Weise auch bei Anwendung von Ferrocyankalium, wobei allerdings größere Mengen sekundärer Prodd. entstehen. Durch Einw. von Natriumchlorat und HCl auf Ferrocyanatrium gewann Vf. noch das HOFMANN'sche Salz $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s. o.).

In Übereinstimmung mit den Angaben von SKRAUP wurde das Perferricyanür mit Natriumamalgam zu Ferrocyanür unter Bildung von Eisenoxyd reduziert. Mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkal. Lsg., mit Alkalisulfiden, mit Formaldehyd, sowie mit Aceton, ebenfalls in alkal. Lsg., bei 0° — bei höherer Temp. zers. sich die Ferropentacyanüre in wss. Lsg. in Eisenoxydul, das an der Luft in Eisenoxyd übergeht, u. Ferrocyanür — entstehen die hellgelben *Verbb.* $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bzw. $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die, sll. in W., mit CuSO_4 einen rotbraunen, mit FeCl_3 einen blauen Nd. geben, mit SS. eine blaue Färbung annehmen und mit Bromwasser die Ferriverbb. zurückbilden. Mit überschüssigem Kaliumsulfid liefert das Ferripentacyanid bei Ggw. von KOH beim mehrtägigen Stehen bei 0° das *Ferrosulfocyanür*, $\text{K}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kleine, gelbe Prismen mit den Eigenschaften der Ferropentacyanide, die an der Luft unter Verlust von Krystallwasser opak werden. Einen Überblick über die beschriebenen Umwandlungen bietet das nebenstehende Schema. Das schwarze Prussiat liefert mit HNO_3 und HNO_2 unter Zers. Nitroprussiat, während das Kaliumnitroprussiat, in Ggw. von K_2CO_3 mit Hydroxylaminchlorhydrat bei 0° reduziert, mit A. das Ferropentacyanid ergibt, das mit Bromwasser Ferripentacyanid bildet. (Gazz. chim. ital. 41. I. 157—66. 17/4. 1911. [11/7. 1910.] Mailand. Elektrochem. Lab. des R. Istituto tecnico superiore.) ROTH-Cöthen.

Arnaldo Brioni, *Über die Konstitution des Berliner Blaus.* TARUGI und REVELLO (Chimico Farmacista, Heft 1. 1909) betrachten das *Berliner Blau* als *Ferro- oder Kaliumferrosalz der Oxyferrocyanwasserstoffsäure*. Die für diese Auffassung angeführten experimentellen Belege werden vom Vf. kritisiert u. in anderer Weise gedeutet. (Boll. Chim. Farm. 50. 165—69. 15/3. [10/2.] Prato. Web- und Färbeschule.) GUGGENHEIM.

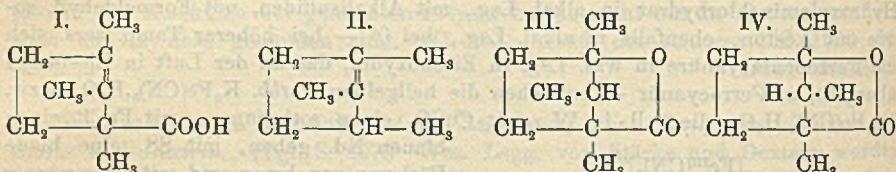
J. Bredt, *Über Lauronolsäure und Allocampholytsäure.* Vf. weist nach, daß die *Lauronolsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$, die aus Camphansäure nach dem Verf. von FITTIG und WORINGER (LIEBIG'S Ann. 227. 9; C. 85. 186; vgl. auch ASCHAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3507; C. 95. I. 383) oder aus Chlorcamphersäureanhydrid nach



ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2116; C. 94. II. 690) entsteht, entgegen der bisherigen Angabe in ihrem charakteristischen, in der Hitze ausfallenden *Ca-Salz* nicht 3, sondern nur 2 Mol. Krystallwasser enthält. Wahrscheinlich ist diese *Lauronolsäure* von WORINGER, $Kp_{11,5}$ 129°, identisch mit der von WALKER und HENDERSON (Journ. Chem. Soc. London 67. 340; C. 95. I. 960) dargestellten *Allo-campholytsäure*, die gleichfalls ein *Ca-Salz*, $(C_8H_{13}COO)_2Ca + 2H_2O$, gibt, das dendritisch verzweigte Nadelchen bildet. Das *Ca-Salz* von WORINGER verliert bei 100° annähernd 1 Mol. aq., das zweite erst allmählich bei 115–120°; über 120° erhitzt, tritt Zers. ein, die vermutlich die Ursache für die früher zu hoch gefundenen Werte für *W.* ist. Der experimentelle Teil ist mitbearbeitet von Paul **Marres**. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 395–400. 18/4. Aachen. Lab. d. Techn. Hochschule.)

ALEFELD.

J. Bredt, *Über die Konstitution der Woringerschen Lauronolsäure, der Bihydro-laurolactone (Campholactone) und des Laurolens*. Vf. kommt auf Grund ausführlicher Betrachtungen zu der Annahme, daß *Lauronolsäure* (I.), *Laurolen* (II.), *Bihydro-laurolacton* (III.), F. 50°, und *Isobihydro-laurolacton* (IV.), F. 32°, durch



Methylverschiebung entstanden sind und daher der Campherreihe nicht mehr angehören. (Bezüglich der *Lauronolsäure* von FITTIG-WORINGER vgl. die vorstehende Abhandlung und LAPWORTH u. LENTON, Journ. Chem. Soc. London 79. 1289; C. 1901. II. 1308.) Die Bezeichnungen *Bihydro-laurolacton* u. *Isobihydro-laurolacton* sind früher (vgl. BREDT, HOUBEN, LEVY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1291; C. 1902. I. 1102; u. NOYES u. HOMBERGER, S. 395) umgekehrt gebraucht, werden aber in Übereinstimmung mit der herrschenden Literatur zweckmäßig wie oben vertauscht. Zu *Laurolen* vgl. EIJKMAN, Chemisch Weekblad 4. 41; C. 1907. II. 1208. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 400–5. 18/4.)

ALEFELD.

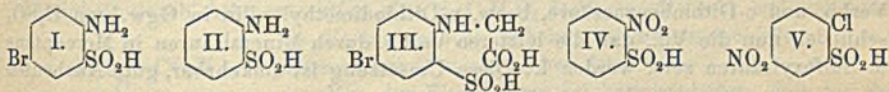
John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren des Chlorbenzols und Brombenzols als Dämpfe, Flüssigkeiten und in Lösungen*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 1649; C. 1910. II. 1061.) Die Dämpfe von *Chlorbenzol* u. *Brombenzol* zeigen eine große Zahl von engen Absorptionsstreifen, die nach Zahl und Eigenschaften von Druck und Temp. abhängig sind, und die sich zu charakteristischen Gruppen zusammenfassen lassen. Beim *Brombenzol* liegen diese Gruppen mehr zum Rot hin. Der Vergleich mit dem *Benzoldampf* zeigt, daß die Substitution die Zahl der Streifen vermindert u. die Absorption auch nach Lage u. Art wesentlich verändert. Die große Zahl der Absorptionsstreifen dürfte durch die Zahl der Zusammenstöße der leicht beweglichen Gasmolekeln verursacht sein. Die alkoh. Lsgg. und die reinen Fl. zeigen je 7 untereinander ähnliche Absorptionsstreifen, die im letzteren Falle mehr zum Rot hin liegen. (Journ. Chem. Soc. London 99. 311–27. April. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Max Claasz, *Über einige orthosubstituierte Sulfinsäuren*. Bisher sind *o*-substituierte Sulfinsäuren, deren Substituent durch N an den Benzolkern gebunden ist, z. B. *Nitro-* und *Aminosulfinsäuren*, unbekannt. Der Vf. hat eine Anzahl solcher dargestellt aus Ausgangsmaterial zur Gewinnung von fünf- und sechs-

gliedrigen heterocyclischen Sulfonen, Sulfazolen, Sulfochinolinen und Sulfazinen. Von bekannten Methoden zur Herst. aromatischer Sulfinsäuren führt zu amidierten und nitrierten Sulfinsäuren nur die Reduktion der Sulfochloride, und zwar gelingt diese bei Nitrosulfochloriden nur mit berechneten Mengen SnCl_2 u. HCl u. führt bisweilen zu einer Ausbeute von 90%, Aminosulfochloride können auch mit Zinkstaub reduziert werden. Das GATTERMANNsche Verf. — Einw. von SO_2 und Cu auf Diazoniumsulfat — führt nicht zu Nitrosulfinsäuren, sondern zu Dinitrodiazosulfon, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. — Im Gegensatz zu der leichten Oxydierbarkeit anderer einfacher Sulfinsäuren an der Luft scheinen die beschriebenen unbegrenzt haltbar zu sein; sie sind in W. weit schwerer l. als die entsprechenden Sulfosäuren; die Na-Salze sind sll. in W., l. in A., also leichter l. als die Na-Salze der analogen Sulfosäuren; die meisten Sulfinsäuren krystallisieren schlecht, nur die nitrierten sind gut krystallisierbar, und sie schm. ohne Zers., während die amidierten sich beim Schmelzen zers.

Experimentelles. *1-Acetylamino-4-brom-2-benzolsulfosäure*; das Na-Salz entsteht aus dem Na-Salz der nicht acetylierten S. mit Essigsäureanhydrid bei 170 bis 180°; man trägt dieses in konz., k. HCl ein; Nadelchen; zers. sich bei 290 bis 292°; sll. in W., l. in A., wl. in Ä. — $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{NBrS} + \text{H}_2\text{O}$; weiße Nadeln. — Chlorid, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NHCOCH}_3)\text{BrSO}_2\text{Cl}$; krümlige M., F. 121—122°; ll. in A. u. Bzl., l. in Ä.; gibt mit alkoh. Zinkstaubbrei *1-Acetylamino-4-brom-2-benzolsulfinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NBrS}$; Krystallpulver (aus h. Aceton); schm. bei 138—140° unter Zers.; ll. in k. W., unl. in Ä. und Bzl.; gibt mit alkoh. KOH *1-Amino-4-brom-2-benzolsulfinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NBrS}$ (I); zu Rosetten gruppierte Nadelchen (aus Pyridin); zers. sich

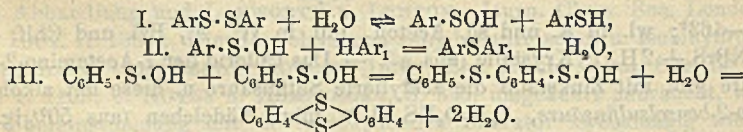


bei 160—163°; wl. in A. und sd. Aceton, unl. in W., Ä., Bzl. und Chlf. — $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NBrS} + 2\text{H}_2\text{O}$; Krystalle (aus A.). — Das Chlorid der 1-Acetamino-2-benzolsulfosäure gibt mit Zinkstaub die acetylierte Sulfinsäure u. diese mit alkoh. KOH *1-Amino-2-benzolsulfinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$ (II); mkr. Nadelchen (aus 50% ig. A. + Essigester); schm. bei 141° unter Zers.; l. in h. W. und A. — *4-Bromphenylglycin-2-sulfochlorid*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{NClBrS}$; harte, gelbe M. (aus sd. Bzl.); schm. bei 158° unter Zers.; l. in Ä., A. und Essigester; gibt mit h., alkoh. Zinkstaubbrei *4-Bromphenylglycin-2-sulfinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{NBrS}$ (III); entsteht besser aus Bromaminobenzolsulfinsäure, Formaldehyd u. KCN ; enthält 1 Mol. H_2O ; fast unl. in W., l. in A.; schm. bei 219—221° unter Zers. — *1-Methylamino-4-brom-2-benzolsulfosäure*; aus aminobrombenzolsulfosäurem Na, CH_3J und Methylalkohol bei 100°; haarfeine, büschelförmig gruppierte Nadeln (aus h. W.). — $\text{Na}\cdot\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{NBrS}$; Krystalle. — Chlorid; dickes, rotbraunes Öl; gibt mit Zinkstaub *1-Methylamino-4-brom-2-benzolsulfinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NBrS}$; weißes Krystallpulver; F. 166°. — *o-Methylaminobenzolsulfosäure*, aus o-Aminobenzolsulfosäure, bezw. deren Na-Salz, mit CH_3J bei 100° nach 12 Stdn.

o-Nitrobenzolsulfochlorid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NClS}$; aus dem K-Salz der Sulfosäure mit $\text{PCl}_5 + \text{OPCl}_3$; weiße, derbe Prismen; F. 65°; gibt in absol. A. mit SnCl_2 u. HCl *1-Nitro-2-benzolsulfinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{NS}$ (IV); weiße, glänzende Schuppen; F. 134°; ll. in h. W. u. A. — $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS}$; gelbe Blättchen; F. 123°; l. in A. — *Äthylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{NS}$; findet sich in der alkoh. Mutterlauge des Na-Salzes; farblose, flache, zugespitzte Tafeln (aus A.); F. 58°. — *1-Chlor-4-nitro-2-benzolsulfinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NClS}$ (V); aus dem Chlorid der 1-Chlor-4-nitro-2-benzolsulfosäure in A. mit SnCl_2 u. HCl ; weiße, derbe Prismen (aus Ä.); F. 140°; ll. in A. u. W. — Na-Salz; Krystalle (aus verd. A.); gibt mit alkoh. NH_3 bei 150—155° p-Chlornitrobenzol. (LIEBIGS Ann. 380. 303—16. 28/4. [14./2.] Organ.-chem. Lab. Techn. Hochschule Danzig.) BLOCH.

William George Prescott und Samuel Smiles, *Über die Reaktion von aromatischen Disulfiden mit Schwefelsäure*. Bei der Synthese von Thioxanthon aus Thiosalicylsäure (Thiolbenzoesäure), Benzol und konz. H_2SO_4 (vgl. DAVIS, SMILES, Journ. Chem. Soc. London 97. 1290; C. 1910. II. 1228) konnte die oxydierende Wrkg., welche H_2SO_4 auf Mercaptane u. Disulfide ausübt (vgl. STENHOUSE, LIEBIGS Ann. 149. 250), eine Rolle spielen. Die Vff. studierten daher das Verhalten von mehreren aromatischen Disulfiden, *Dithiobenzoensäure* (*Dithiosalicylsäure*?), $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, *Di-p-thiodimethylanilin*, $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, *p-Nitrophenyldisulfid*, $NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4NO_2$, *o-Dithioanilin*, $NH_2C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4NH_2$, und *Phenyldisulfid*, $C_6H_5 \cdot S \cdot SC_6H_5$, gegen H_2SO_4 . — Mehrere von diesen Verbb. reagieren in H_2SO_4 rasch mit einfachen aromatischen Verbb., wobei fortwährend SO_2 entw. wird. Die Reaktionsprodd. sind unsymmetrische *Monosulfide*, in welchen eine der Arylgruppen die des ursprünglichen Disulfids, die andere die der aromatischen Verb. ist. Z. B. bildet Di-o-thiobenzoensäure mit Bzl. Thioxanthon, mit Toluol Methylthioxanthon, mit Anisol Methoxythioxanthon. Die B. dieser Verbb. erklärt sich durch Wasserabspaltung aus den o-Carboxysulfiden unter dem Einfluß von Mineralsäuren. Mit *Phenol* liefert Di-p-thiomethylanilin Oxydimethylaminophenylsulfid, $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4OH$, mit Phenetol die entsprechende Äthoxyverb., beide in Form von Sulfosäuresalzen. Diese Rk. scheint jedoch nicht allgemein zu sein, p-Nitrophenyldisulfid und o-Dithioanilin scheinen sich inaktiv zu verhalten, was besonders bei letzterer Verb. schwer zu erklären ist. Phenyldisulfid reagiert zwar, aber die Prodd. waren nicht kristallinisch zu bekommen.

Aus der B. von unsymmetrischen Monosulfiden bei der Einw. von aromatischen Verbb. und o-Dithiobenzoensäure, bezw. p-Dithiodimethylanilin in Ggw. von H_2SO_4 schließen nun die Vff., daß die letzteren Verbb. durch Mineralsäuren in Mercaptane u. Sulfoxylsäuren zers. werden I.: Diese Umsetzung ist umkehrbar, gute Ausbeuten



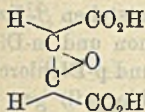
können nur erhalten werden, wenn die Sulfoxylsäure entfernt wird. Obige Hypothese der *Sulfoxylsäurezwischenbildung* begreift alle bekannten Umsetzungen von Disulfiden und Mercaptanen in schwefelsaurer Lsg.: B. der *Disulfide aus Mercaptanen* (I. \leftarrow), von *Thianthrenverbb.* aus *Disulfiden* (III. — Diese Interpretation ist ungezwungener als die von FRIES u. VOLK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1170; C. 1909. I. 1574, gegebene) u. von unsymmetrischen *Monosulfiden* aus Disulfiden u. aromatischen Verbb. (I. u. II.). — Bei der B. der Thioxanthone aus Thiosalicylsäure ist die Zwischenbildung von Dithiosäuren, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, zwar nicht erwiesen, aber doch sehr wahrscheinlich.

Experimentelles. *Di-o-thiobenzoensäure* (*Dithiosalicylsäure*); aus Thiosalicylsäure (o-Thiolbenzoesäure) in A., konz. HCl u. $FeCl_3$ auf dem Wasserbad; F. 287 bis 288° (aus A.). — *Äthoxydimethylaminophenylsulfid-sulfosäure*; aus Di-p-thiodimethylanilin, stets überschüssigem Phenetol und konz. H_2SO_4 . — NH_4 -Salz, $C_{16}H_{22}O_4N_2S_2 \cdot H_2O$; farblose Prismen (aus h. W.); unl. in h. Chlf.; gibt in verd. H_2SO_4 mit Bichromat oder mit h. konz. H_2SO_4 eine tiefblaue Färbung. — Na-Salz; Nadeln. — *Oxydimethylaminophenylsulfid-sulfosäure*; aus Di-p-thiodimethylanilin, Phenol u. konz. H_2SO_4 ; Na- $C_{14}H_{14}O_4NS_2$; Nadelchen (aus W.); gibt, angesäuert, mit wenig Alkali eine tiefblaue Färbung; unl. in Chlf. Nebenbei entsteht bei dieser Rk. ein Basengemisch, aus welchem die Vff. eine Verb. $C_{22}H_{24}ON_2S_2$, das Thiodimethylanilinoderivat des Oxydimethylaminophenylsulfids, $(CH_3)_2NC_6H_4S \cdot C_6H_5$,

$(N(CH_3)_2) \cdot S \cdot C_6H_4OH$ oder $(CH_3)_2NC_6H_4S \cdot C_6H_3(OH) \cdot S \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, isolieren konnten; farblose, federartige Nadeln (aus A.); schm. in der Nähe von 125° ; ll. in verd. SS.; gibt mit konz. wss. Alkali ein gegen W. unbeständiges Na-Salz (Platten). (Journ. Chem. Soc. London 99. 640—49. April. Org.-Chem. Lab. Univ. Coll. London.)

BLOCH.

Richard Kempf, *Elektrolytische Oxydation von p-Benzochinon*. (Vgl. TH. KEMPF, DRP. 117251; R. KEMPF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3715; C. 1901. I. 348; 1907. I. 31.) Wird Bzl. im elektrolytischen Bad mit rotierender Bleianode bei Ggw. von verd. H_2SO_4 oxydiert, so findet sich unter den Nebenprodd. der Rk., die in der Hauptsache zur B. von p-Benzochinon führt, Bernsteinsäure, wenn ohne, Maleinsäure, wenn mit Diaphragma elektrolysiert wird. Maleinsäure ist hierbei als das primäre Prod. anzusehen; sie bildet sich vermutlich nicht aus Bzl. selbst, sondern aus dem zunächst entstehenden Chinon. Neben Malein-, bezw. Bernsteinsäure wurden von anderen Abbauprodd. namentlich Ameisensäure, CO und CO_2 nachgewiesen. Die vorliegende Unters. sollte in Zusammenhang mit dem Vorstehenden die Frage beantworten: Welche Reaktionsprodd. entstehen bei der elektrolytischen Oxydation von Chinon, in welchen Mengen bilden sie sich und wie ist ihre B. zu erklären. Die Ergebnisse sind nun ganz ähnlich, wie sie bei der Oxydation von Chinon mit Silberperoxyd im statu nascendi gefunden wurden: In verd. H_2SO_4 suspendiert und an rotierender Bleianode in einem besonderen App. bei geringer Stromdichte und unter Kühlung elektrochemisch oxydiert, ergab Benzochinon als Oxydationsprodd. Maleinsäure, Traubensäure, Ameisensäure, CO und CO_2 , deren Mengen auch quantitativ bestimmt wurden. Ferner ließ sich aus der Anodenflüssigkeit durch Ätherextraktion eine S. $C_4H_4O_6$ isolieren, die sehr wahrscheinlich als die bisher noch unbekannte Maleinglycidsäure (Formel nebenstehend) anzusprechen ist.



Von den Einzelheiten sei hervorgehoben, daß der elektrolytische App. so eingerichtet war, daß der Inhalt des Anodenraumes bei verhältnismäßig großer wirksamer Anodenfläche möglichst klein war. Die Anode bestand aus einer

kreisrunden Bleiblechscheibe; sie wurde durch eine konzentrisch mit ihr verschraubte und durch eine Stopfbüchse nach außen geführte Bleiwelle in Rotation gehalten. Die Kathode war ebenfalls ein Bleiblech. Der Kathodenraum war durch ein Tondiaphragma vom Anodenraum geschieden. Die aus diesem entweichenden Gase (O , CO u. CO_2) wurden über konz. $CaCl_2$ -Lsg. aufgefangen. Bei ihrer Analyse ergab sich die CO_2 -Kurve als Spiegelbild der O_2 -Kurve, während die CO-Kurve der Abszissenachse nahezu parallel verlief. Die Stromausbeute, ausgedrückt durch das Verhältnis der im Bade verbrauchten zu der elektrolytisch entwickelten O-Menge, betrug zwischen 70,1 und 89,1%.

Als eigentlich oxydierendes Agens nimmt der Vf. Bleisuperoxyd oder intermediär entstehendes u. wieder rasch zerfallendes Plumbisulfat, $Pb(SO_3)_2$, an, nicht einen spezifisch elektrochemischen Vorgang, wie überhaupt bei elektrolytischen Oxydationen mehr die rein chemische Wrkg. intermediär gebildeter Metallsuperoxyde in Betracht gezogen werden sollte. Alle derartigen elektrochemischen Vorgänge dürften durch einen Asynchronismus zwischen elektrischen und chemischen Vorgängen gekennzeichnet sein. Bei den eingehaltenen Bedingungen Ozon, H_2O_2 oder Überschwefelsäure als oxydierende Agenzien nicht in Frage.

Die B. der Ameisensäure wird mit dem plötzlichen Verlauf des Oxydationsprozesses (*brisante Oxydation*), die Entstehung der Maleinsäure mit dem oft beobachtbaren Vorgang der Ketonhydrolyse erklärt. Durch Anführung von Beispielen wird eine gewisse Tendenz des Benzolkerns erwiesen, bei oxydativen Angriffen Spaltstücke mit einer fortlaufenden Kette von 4C-Atomen zu liefern. Die B. der

Traubensäure erklärt der Vf. damit, daß zunächst gebildete Maleinsäure infolge einer Art Resonanzwrkg. der im Anodenraum sich abspielenden oxydativen Vorgänge in Fumarsäure umgelagert und diese dann in bekannter Weise oxydiert wird. Die *Maleinglycidsäure* kann aus der Maleinsäure durch O-Anlagerung oder aus der Traubensäure durch Wasserabspaltung entstanden sein; sie bildet Krystalle (aus Aceton-Bzl.); F. 144—145° (korr.); l. in A. u. Ä., unl. in PAe.; enthält vielleicht Krystallbenzol; gibt mit FeCl₃ keine Farbenrk., mit essigsäurem Phenylhydrazin in wss. Lösung keine Fällung. — Ba·C₄H₂O₆ + 2H₂O; Nadelchen (aus W.); l. in 460 Teilen h. u. 573 Teilen k. W.; unl. in wss. Essigsäure (Unterschied von maleinsäurem Ba), ll. in verd. HCl. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 329—94. 18/4. Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

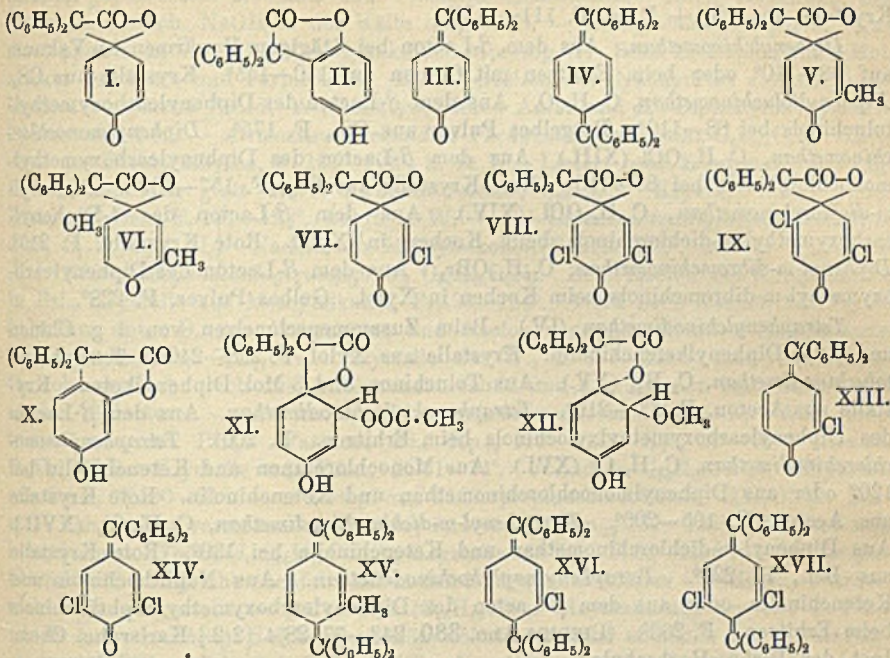
H. Staudinger und St. Bereza, Zur Kenntnis der Ketene. (Dritte Abhandlung.) Einwirkung von Diphenylketen auf Chinone. (Forts. von LIEBIGS Ann. 374. 1; C. 1910. II. 474.) Durch frühere Unterss. ist gezeigt worden, daß gewisse ungesättigte Aldehyde und Ketone besonders leicht mit Diphenylketen reagieren, daß also die Carbonylgruppe durch benachbarte ungesättigte Gruppen besonders reaktionsfähig gemacht wird, daß aber Substituenten je nach ihrer Art die Reaktionsfähigkeit bedeutend verändern. Die Vff. haben nun die Reaktionsfähigkeit substituierter Chinone gegen Diphenylketen eingehend geprüft, nachdem sich gezeigt hatte (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1355; C. 1908. I. 1976), daß sich Chinon gegen Diphenylketen wie ein ungesättigtes Keton verhält, und daß seine Carbonylgruppen besonders reaktionsfähig sind. Dies ist auffallend, weil das Chinon fast nie Carbonylreaktionen zeigt, und auch nach TRIELES Theorie keine Additionsfähigkeit am Carbonylkohlenstoff zeigen sollte.

Läßt man 1 Mol. Diphenylketen auf Chinone einwirken, so entstehen β -Lactone; während dies aber bei Benzochinon, Toluchinon, Monochlorchinon und m-Dichlorchinon sehr leicht geschieht, reagiert Xylochinon sehr langsam und p-Dichlorchinon und Trichlorchinon noch langsamer und Tetrachlorchinon (Chloranil) gar nicht. Die Vff. erklären dies daraus, daß durch Chlorsubstitution der ungesättigte Charakter der Kohlenstoffdoppelbindung geschwächt wird. Anthrachinon reagiert in der Kälte gar nicht, Naphthochinon langsam. Mit 2 Mol. Diphenylketen bilden Chinon und Toluchinon unbeständige Dilactone, die sofort in Chinodimethan übergehen. Die erwähnten β -Lactone sind *Chinolderivate*. Das β -Lacton (I.) aus Chinon zeigt wie die übrigen Chinole Carbonylreaktionen. Es liefert ein Phenylhydrazon, das sich zum Unterschied von den Hydrazonen der früher bekannten Chinole nicht in ein Azobenzolderivat umlagert. Beim Belichten lagert sich das β -Lacton (I.) in das γ -Lacton der 2,5-Dioxytriphenylessigsäure (II.) um. Die Umlagerung ist eine rein photochemische Rk. und geht bei völliger Abwesenheit von W. vor sich. Bei Einw. von Methylalkohol und H₂SO₄ tritt keine Umlagerung, sondern Addition von Methylalkohol ein. Analog addiert sich auch Egl. Beim Erhitzen auf höhere Temp. zers. sich die β -Lactone unter CO₂-Abspaltung und B. von *Chinomethanen* (III.) oder *Chinodimethanen* (IV.). Die Chinodimethane können auch direkt aus Ketten und Chinon erhalten werden.

Es wurde dann die Geschwindigkeit der Ketenanlagerung an die verschiedenen Chinone gemessen. Es ergibt sich, daß Substitution durch Methyl, noch mehr aber durch Halogen die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls herabdrückt.

Experimenteller Teil. β -Lacton des *Diphenylcarboxymethylchinols* (I.). Darst. aus 30 g Chinon in 300 ccm Ä. mit 2 Mol. Diphenylketen in 300 ccm PAe. bei 36-stdg. Schütteln. Färbt sich mit H₂SO₄ dunkelrot. Addiert langsam Brom. β -Lacton des *4-Diphenylcarboxymethyltoluchinols*, C₂₁H₁₆O₃ (V.). Aus 12,2 g Toluchinon in 200 ccm Ä. mit 1 Mol. Diphenylketen in 200 ccm PAe. Krystalle aus

Ä., F. 123° unter Zers. β -Lacton des 4-Diphenylcarboxymethylxylochinols, $C_{22}H_{16}O_3$ (VI.). Aus 14 g Xylochinon in 200 cem Ä. und 1 Mol. Diphenylketen in 200 cem PAe. Farblose Tafeln aus Ä., F. 123—124° unter Zers. β -Lacton des 4-Diphenylcarboxymethylmonochlorchinols, $C_{20}H_{14}O_3Cl$ (VII.). Aus Monochlorchinon und Diphenylketen. Krystalle aus Aceton, F. 129—130° unter Zers. β -Lacton des 4-Diphenylcarboxymethyl-m-dichlorchinols, $C_{20}H_{12}O_3Cl_2$ (VIII.). Aus m-Dichlorchinon und Diphenylketen. Farblose Krystalle aus Aceton, F. 143° unter Zers. β -Lacton des 4-Diphenylcarboxymethyl-p-dichlorchinols, $C_{20}H_{10}O_3Cl_2$ (IX.). Aus p-Dichlorchinon



und Diphenylketen. Weiße Krystalle aus Aceton, F. 180—192° unter Zers. je nach der Art des Erhitzens. β -Lacton des 4-Diphenylcarboxymethyl-m-dibromchinols, $C_{20}H_{12}O_3Br_2$ (analog VIII.). Aus m-Dibromchinon und Diphenylketen. Krystalle aus Ä., F. 141°. β -Lacton des 4-Diphenylcarboxymethyltrichlorchinols, $C_{20}H_{10}O_3Cl_3$. Aus Trichlorchinon und Diphenylketen. Weiße Krystalle aus Dichloräthylen. Zers. sich bei ca. 130° unter Rotfärbung, schm. bei 220°. β -Lacton des α -Diphenylcarboxymethylnaphthochinols, $C_{24}H_{16}O_3$. Aus α -Naphthochinon und Diphenylketen. Krystalle aus Ä., F. 127° unter Zers.

Bei der Verseifung des β -Lactons des Diphenylcarboxymethylchinols konnten keine sicheren Resultate erhalten werden. Phenylhydrazon des Diphenylcarboxymethylchinols, $C_{26}H_{20}O_2N_2$. Aus den Komponenten in Dichloräthylen bei 0°. Rote Krystalle aus Eg., F. 180° unter Zers. Spaltet beim Erhitzen quantitativ CO_2 ab, doch konnte das erwartete Phenylhydrazon des Diphenylchinomethans nicht erhalten werden. Belichtet man das β -Lacton lange Zeit oder kocht in Benzollsg. am Sonnenlicht, so lagert es sich um in das γ -Lacton der 2,5-Dioxytriphenyllessigsäure, $C_{20}H_{14}O_3$ (II.). Farblose Krystalle aus Methylalkohol oder Eg., F. 196° ohne Zers. Konz. H_2SO_4 gibt keine Färbung, $FeCl_3$ färbt schwach grün. Dieselbe Verb. entsteht aus Benzilsäure, Hydrochinon, Bzl. und $SnCl_4$. γ -Lacton der 2,4-Dioxytriphenyllessigsäure, $C_{20}H_{14}O_3$ (X.). Aus Benzilsäure, Resorcin, Bzl. und $SnCl_4$. Farb-

lose Krystalle aus Bzl., F. 167°, unl. in Soda, l. in h. NaOH. Beim Ansäuern der alkal. Lsg. fällt *2,4-Dioxytriphenylessigsäure*, F. 140°. Wandelt sich beim Stehen in das Lacton um. Verb. $C_{22}H_{18}O_5$ (XI.?). Aus dem β -Lacton beim Kochen mit Eg. Weiße Krystalle aus Eg., F. 165°. Konz. H_2SO_4 färbt rotviolett, $FeCl_3$ in Methylalkohol schwach grün. Zers. sich beim Stehen in alkal. Lsg. unter B. von Benzilsäure und Hydrochinon. Verb. $C_{21}H_{18}O_4$ (XII.). Aus dem β -Lacton beim Stehen mit Methylalkohol und H_2SO_4 . Farblose Krystalle aus CS_2 , F. 122—123°. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht *Methoxydiphenylessigsäure*, $C_{15}H_{14}O_3$, Krystalle aus $CS_2 + PAe.$, F. 111—112°.

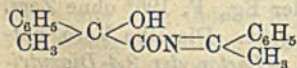
Diphenylchinomethan. Aus dem β -Lacton bei 6tägigem Erwärmen im Vakuum auf 88—110° oder beim Erhitzen mit Chinon auf 140—145°. Krystalle aus CS_2 . *Diphenyltoluchinomethan*, $C_{20}H_{16}O$. Aus dem β -Lacton des Diphenylcarboxymethyltoluchinols bei 88—110°. Rotgelbes Pulver aus CS_2 , F. 175°. *Diphenylmonochlorchinomethan*, $C_{19}H_{13}OCl$ (XIII.). Aus dem β -Lacton des Diphenylcarboxymethylmonochlorchinols bei 88—110°. Rote Krystalle aus CS_2 , F. 157—160°. *Diphenylm-dichlorchinomethan*, $C_{19}H_{12}OCl_2$ (XIV.). Aus dem β -Lacton des 4-Diphenylcarboxymethyl-m-dichlorchinols beim Kochen in Xylol. Rote Krystalle, F. 215°. *Diphenylm-dibromchinomethan*, $C_{19}H_{12}OBr_2$. Aus dem β -Lacton des Diphenylcarboxymethyl-m-dibromchinols beim Kochen in Xylol. Gelbes Pulver, F. 228°.

Tetraphenylchinodimethan (IV.). Beim Zusammenschmelzen von 1 g Chinon und 5,2 g Diphenylketenchinolin. Krystalle aus Xylol, F. 238—240°. *Tetraphenyltoluchinodimethan*, $C_{33}H_{26}$ (XV.). Aus Toluchinon und 3 Mol. Diphenylketen. Krystalle aus Aceton, F. 200—210°. *Tetraphenylxylochinodimethan*. Aus dem β -Lacton des Diphenylcarboxymethylxylochinols beim Erhitzen. F. 200°. *Tetraphenylmonochlorchinodimethan*, $C_{32}H_{23}Cl$ (XVI.). Aus Monochlorchinon und Ketenchinolin bei 120° oder aus Diphenylmonochlorchinomethan und Ketenchinolin. Rote Krystalle aus Aceton, F. 195—200°. *Tetraphenylm-dichlorchinodimethan*, $C_{32}H_{22}Cl_2$ (XVII.). Aus Diphenylm-dichlorchinomethan und Ketenchinolin bei 130°. Rote Krystalle aus Bzl., F. 225°. *Tetraphenylnaphthochinodimethan*. Aus Naphthochinon und Ketenchinolin oder aus dem β -Lacton des Diphenylcarboxymethylnaphthochinols beim Erhitzen. F. 260°. (LIEBIGS Ann. 380. 243—77. 28/4. [2/2.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

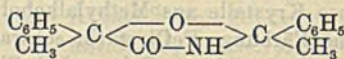
POSNER.

H. Staudinger und L. Ruzicka, *Zur Kenntnis der Ketene*. (Vierte Abhandlung. *Phenylmethylketen*. Da bei den früheren Unterss. die aliphatischen und aromatischen Ketene große Unterschiede in ihrer Reaktionsfähigkeit gezeigt haben, haben die Vf. jetzt ein gemischt aliphatisch-aromatisches Keten untersucht. Das *Phenylmethylketen* konnte aus dem Phenylmethylchloroessigsäurechlorid durch Halogenentziehung dargestellt werden, während das für seine Darst. auf anderem Wege nötige Phenylmethylmalonsäureanhydrid nicht erhalten werden konnte. Die für den ersten Weg nötige α -Phenylmilchsäure (*Atrolactinsäure*) konnte durch Verseifung des Acetophenonyanhydrins mit Salzsäure nicht glatt erhalten werden. Es entsteht hierbei ein Nebenprod. von der Zus. 1 Atrolactinsäureamid + 1 Acetophenon — 1 W. Analog einer früheren Formulierung des Kondensationsprod. aus Mandelsäureamid und Benzaldehyd wäre es als SCHIFFSche Base (I.) aufzufassen,

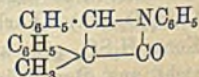
I.



II.



III.



wahrscheinlicher ist es aber ein Tetrahydrooxazolderivat (II.). Aus Atrolactinsäure

entsteht mit PCl_5 ein Gemisch von α - und β -Chlor- α -phenylpropionsäurechlorid u. α -Phenyl- α,β -dichlorpropionsäurechlorid. Das *Phenylmethylketen* reagiert normal u. nimmt in bezug auf Polymerisationsfähigkeit und Art des Autoxydationsverlaufes eine Mittelstellung zwischen dem beständigen Diphenylketen und dem sich fast momentan polymerisierenden Dimethylketen ein.

Experimenteller Teil. *Phenylmethylmalonylchlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$. Mit PCl_5 und Ä. Gelbes Öl, Kp.₁₂ 114—115°. — *Phenylmethylmalonester* wird am besten mittels gepulvertem Natrium und *Phenylmethylmalonsäure* durch Verseifung des Esters mit alkoh. NaOH in der Kälte dargestellt. — *Acetophenoncyanhydrin*. Aus Acetophenon in Ä. u. 2½ Mol. Cyankalium in wenig W. Beim Eintropfen von 2 Mol. starker Salzsäure und Turbinieren. Beim Verseifen des Cyanhydrins entsteht Atrolactinsäure, deren Amid, Atropasäure, deren Amid und 2,5-Diphenylmethyltetrahydrooxazol-4-on. — *Atrolactinsäureamid* (α -Phenylmilchsäureamid), $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Blättchen aus Dichloräthylen, F. 101—102°, ll. in W. Liefert beim Erwärmen mit 5%ig. H_2SO_4 oder HCl glatt die S. *Atropasäureamid*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$. Krystalle aus W. oder Dichloräthylen, F. 121—122°, wl. in k. W. — *2,5-Diphenyläthylmethyltetrahydrooxazol-4-on*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ (II.). Nadeln aus Methylalkohol, F. 219—220°, unl. in W., wl. in Ä. — *Phenylisocyanatanlagerungsprod.*, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$. Beim Kochen der Komponenten in Bzl., Krystalle aus Methylalkohol, F. 133—134°. Wird beim Kochen mit Eg. u. Salzsäure unter B. von Atropasäure und Acetophenon gespalten. — *Semicarbazon des Acetophenons*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Krystalle aus W., F. 197—198°. Das vorerwähnte Oxazon entsteht auch aus Atrolactinsäureamid und Acetophenon beim Stehen mit starker Salzsäure. — α -Phenyl- α -chlorpropionsäurechlorid, $\text{C}_9\text{H}_9\text{OCl}_2$. Aus Atrolactinsäure und PCl_5 . Farblose Fl., Kp.₁₂ 112—113°, Kp.₀ 59—61°. *Anilid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCl}$. Krystalle aus PAe., F. 71—74°. *Toluidid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ONCl}$. Krystalle aus PAe., F. 90—91°. — α -Phenyl- α,β -dichlorpropionsäurechlorid, $\text{C}_9\text{H}_7\text{OCl}_3$. Entsteht neben dem vorstehenden Chlorid; farblose Fl., Kp.₁₂ 137—138°. Zersetzt sich beim Stehen. *Toluidid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ONCl}_2$, Krystalle aus Lg., F. 81—82,5°. — α -Isotropasäurechlorid. Entsteht ebenfalls neben den beiden vorstehenden Chloriden. Wurden nicht rein dargestellt. — *p-Toluidid*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON})_2$. Krystalle aus Aceton, F. 252°, wl. in Ä. — α -Phenyl- β -chlorpropionsäurechlorid entsteht ebenfalls aus Atrolactinsäure und PCl_5 . *Toluidid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ONCl}$. Krystalle aus CS_2 , F. 182—182,5°. Auch aus Atropasäure und PCl_5 entstehen neben Atropasäurechlorid die Chloride der α -Phenyl- α,β -dichlorpropionsäure und der α -Phenyl- β -chlorpropionsäure. *Toluidid* der Atropasäure. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 229—231°.

Phenylmethylketen, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$. Aus α -Phenyl- α -chlorpropionsäurechlorid in Ä. mit Zinkwolle; Kp.₁₂ 74°. Liefert mit Anilin α -Phenylpropionsäureanilid, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$. Krystalle aus Lsg., F. 133—134°. — *Phenylmethylketenchinolin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$. Aus Phenylmethylketen und Chinolin. Farblose Nadeln aus Essigester, F. 175—175,5°.

Säure des Phenylmethylketenchinolins, $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$. Aus vorstehender Verb. beim Erwärmen mit verd. Salzsäure, F. 94—95°. Mit Benzalanilin liefert Phenylmethylketen zwei Verbb., $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ON}$, welche wahrscheinlich die Formeln III. und IV. besitzen. Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ON}$, F. 125—126°. — Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ON}$, F. 146—147°. Ein Gemenge der beiden Körper liefert beim Kochen mit methylalkoh. KOH eine

Anilidosäure $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, F. 70°. Phenylmethylketen liefert bei 6-monatlichem Stehen ein polymeres Phenylmethylketen, $(\text{C}_9\text{H}_8\text{O})_2$. Krystalle aus Essigester, F. 161,5—162,5°, ll. in Bzl., zwl. in Methylalkohol, swl. in Ä. Entpolymerisiert sich beim Destillieren teilweise. Beim Erhitzen liefert es anscheinend ein anderes polymeres Phenylmethylketen, $(\text{C}_9\text{H}_8\text{O})_x$. Weißes Pulver aus Essigester + Methylalkohol, F. 267°. (LIEBIGS Ann. 380. 278—303. 28/4. [2/2.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

E. Emmet Reid, *Die Hydrolyse von Säureamiden*. ACREE u. NIRDLINGER (Amer. Chem. Journ. 38. 489; C. 1907. II. 2037) haben über Hydrolysierungsverf. mit Acetamid unter Anwendung von HCl als Katalysator berichtet und haben gezeigt, daß die mol. Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich schwankt, u. zwar sowohl mit der Konz. des Säureamids, als auch mit der des Katalysators. Die Art und Größenordnung der Schwankungen entsprachen der Annahme, daß die reagierende Substanz ein komplexes Ion (oder Salz) ist, das durch Vereinigung des H-Ions (oder beider Ione) mit dem Amid entsteht. Die vorliegenden Untersuchungen wurden ausgeführt, um diese Theorie eingehender zu prüfen unter Verwendung verschiedener Amide bei stark schwankenden Konz. sowohl des Amids, als auch des Katalysators. Als Amide wurden *Benzamid* (in Konz. von 0,015—0,060-n.) u. *Acetamid* (in Konz. von 0,03—0,30-n.), als Katalysator Bariumhydroxyd (0,3489, 0,30, 0,20, 0,10-n.) verwendet. Alle Vers. wurden bei 25° ($\pm 0,010^\circ$) ausgeführt. Die *Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Veränderung der Konz. des Amids bei gleicher Konz. des Katalysators* (0,3489-n.) ist in Fig. 76 graphisch dargestellt. Wie es scheint, nimmt beim Benzamid die Geschwindigkeit der Rk. in dem Maße ab, wie die Konz. des Amids wächst, während sie beim Acetamid innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen die Geschwindigkeit konstant bleibt, bis eine verhältnismäßig hohe Konz. erreicht ist, von der ab sie bei weiterem Steigen der Konz. abnimmt. Das Verhalten des Benzamids ist so, wie es nach der Hypothese von ACREE u. NIRDLINGER zu erwarten ist.

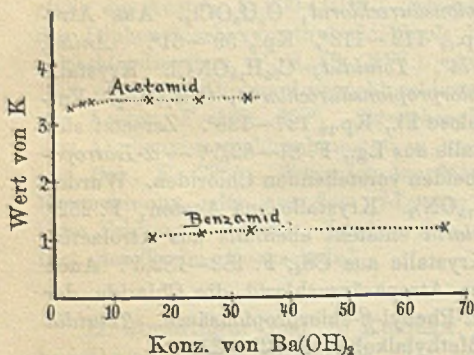


Fig. 76.

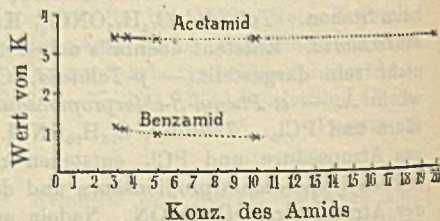


Fig. 77.

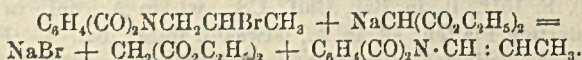
Vf. hat früher (REMSEN u. REID, Amer. Chem. Journ. 21. 284; C. 99. I. 1111; REID, Amer. Chem. Journ. 24. 397; C. 1900. II. 1271) die Verseifungsgeschwindigkeit verschiedener Säureamide durch HCl bei 100° in Lsgg. bestimmt, deren Konz. in bezug auf Amid 0,02 u. 0,04-n. betrug, u. hatte die folgenden Konstanten ermittelt: p-Nitrobenzamid 0,0256, 0,0236, p-Chlorbenzamid 0,0200, 0,0179, m-Brombenzamid 0,0210, 0,0184, p-Brombenzamid 0,0180, 0,0145. Mit Ba(OH)₂ bei 100° wurden beim m-Brombenzamid die Konstanten 0,283 u. 0,273 ermittelt (die zuerst stehenden Zahlen in 0,02, die anderen in 0,04-n. Lsg.). Beim m-Brombenzamid verläuft demnach die Hydrolyse durch Ba(OH)₂ in 0,02-n. Lsg. um 3,7% schneller, als in 0,04-n. Lsg. Bei den in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Vers. wurde gefunden, daß Benzamid durch dieselbe Base in 0,03-n. Lsg. um 3,9% schneller hydrolysiert wird, als in 0,06-n. Lsg. Bei Verwendung von Säure als Katalysator wurde bei den beiden Konz. ein größerer Unterschied, ca. 10%, ermittelt. Dies entspricht den größeren Unterschieden, die ACREE u. NIRDLINGER bei Anwendung von HCl als Katalysator gefunden haben. In allen Fällen steigt

entsprechend der Theorie die Geschwindigkeit der Rk. in dem Maße, wie sich die Konz. des Amids verringert; denn der Anteil des Amids der sich mit dem Katalystatorion unter B. des reaktionsfähigen komplexen Ions vereinigt, ist um so größer, je kleiner die tatsächlich vorhandene Menge des Amids ist.

Bei Veränderung der Konz. des $Ba(OH)_2$ (von 0,35--0,05-n.) geht beim Benzamid die Reaktionsgeschwindigkeit ständig und gleichmäßig in dem Maße zurück, wie die Konz. zunimmt. Beim Acetamid ist die Veränderung bedeutend geringer, und die Unsicherheit der Ergebnisse größer, doch ist der Charakter der Kurve (Fig. 77) der gleiche.

Beim Vergleich mit den früheren Unterss. ergibt sich, daß bei der gleichen Konz. von Amid u. Base [0,04-n. Benzamid, u. 0,1-n. $Ba(OH)_2$], die Rk. bei 100° 157,5 mal so schnell verläuft, als bei 25°. Dies ergibt einen Temperaturkoeffizienten von 1,963 für je 10°. (Amer. Chem. Journ. 45. 327—43. April. 1911. [16/12. 1910]. Baltimore, Md., JOHNS HOPKINS UNIV. ALEXANDER.)

Treat B. Johnson und D. Breese Jones, Die Überführung von Allylphthalimid in Propenylphthalimid. Durch Einw. von Natriummalonester auf γ -Brompropylphthalimid erhielt GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1768; C. 90. II. 313) in normaler Rk. Phthalimidopropylmalonester, $C_{10}H_4(CO)_2NCH_2CH_2CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$. Der isomere β -Methyl- γ -phthalimidoäthylmalonsäurediäthylester, $C_6H_4(CO)_2NCH_2CH(CH_3)CH(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht bei der Einw. von Natriummalonester auf β -Brompropylphthalimid nicht, es wird vielmehr, unter Rückbildung von Malonester Propenylphthalimid gebildet:



Die Verss. der Vff. sprechen für die Existenz zweier stereoisomerer Modifikationen des Propenylphthalimids. Sie erhielten zwei Verbb. von derselben empirischen Formel und demselben F., aber von verschiedener Färbung, Krystallform und Löslichkeit.

Eine Reihe von Verss. wurde ausgeführt, um Propenylphthalimid durch Einw. anderer Reagenzien auf β -Brompropylphthalimid darzustellen. Gegen manche Reagenzien, z. B. gegen Zink- oder Silberbenzoat in A. oder gegen sd. Pyridin ist diese Halogenverb. auffallend beständig. Dagegen entsteht beim Erwärmen mit Natriumphenolat in A. sofort Propenylphthalimid. Charakteristisch für das Propenylphthalimid ist seine gelbe Färbung. Die isomere Allylverb. ist farblos. Es ist in A. schwerer l., als Allylphthalimid und schm. bei 151°. Durch Anlagerung von HBr kann es nicht in das ursprüngliche β -Brompropylphthalimid übergeführt werden, auch lagert es sich beim Erhitzen über den F. nicht in Allylphthalimid um. Auch Allylphthalimid lagert sich bei der Einw. von alkoh. KOH nicht in Propenylphthalimid um. Diese Beobachtung beweist, daß bei der B. der Propenylverb. durch Einw. von Natriummalonester auf β -Brompropylphthalimid Allylphthalimid nicht als Zwischenprod. entstehen kann. Allylphthalimid geht bei Einw. von alkoh. KOH glatt in die entsprechende Allylphthalaminsäure über. Beim Erwärmen mit Natriumäthylat entstehen aus Allyl- und Propenylphthalimid Allylphthalaminsäure, $CH_2 : CHCH_2 \cdot NHCOC_6H_4CO_2H$, bezw. Propenylphthalaminsäure, $CH_3CH : CHNHCOC_6H_4CO_2H$.

Es ist die Regel aufgestellt worden, daß bei der B. von Äthylenverb. durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Halogenverb. H von dem C-Atom abgespalten wird, das den wenigsten H enthält. Bei der Durchsicht der Literatur fanden Vff., daß bei 17 von 27 Verbb. der Formel $X \cdot CH_2 \cdot CH \text{ hal} \cdot CH_3$ in Übereinstimmung mit dieser Regel Propenylverb. entstehen. Die für X substituierten

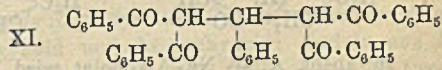
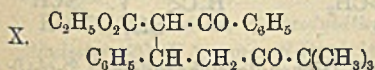
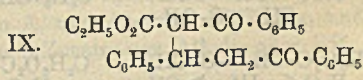
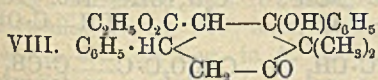
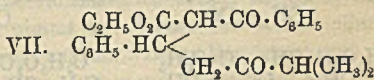
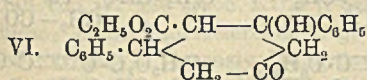
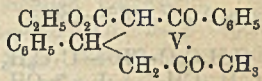
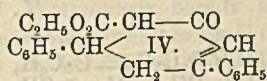
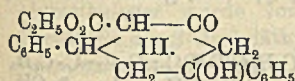
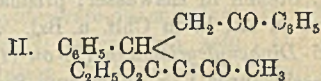
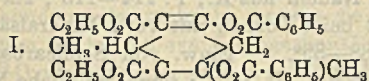
organischen Radikale sind bei diesen 17 Halogenverbb. sehr verschiedener Natur. Weder ein ungesättigter Charakter, noch die positive, bezw. negative Natur des Radikals X sind für die Lage der doppelten Bindung bestimmend. Propenylverbb. ($X \cdot CH_2 \cdot CH \text{ hal} \cdot CH_3 \rightarrow X \cdot CH : CH \cdot CH_3$) entstehen aus den Verbb., bei denen $X = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, CH_2 : CHCH_2, CH_3CO, NH_2, C_2H_5O(NH)C, NH_2CO, C_6H_5CH_2NH, CO_2H, C_6H_5, C_6H_4CH_3, Br, BrCH_2CH_2, CH_3CHBrCH_2$ u. CH_3CHCH_3 ist. Dagegen werden Allylverbb. ($X \cdot CH_2CH \text{ hal} \cdot CH_3 \rightarrow X \cdot CH_2 \cdot CH : CH_3$) gebildet aus den Verbb., bei denen $X = NH_2CH_2, NH_2(CH_2)_2CHCH_2, NH_2(CH_2)_2CHCH(CH_3), NH_2(CH_2)_2CHCH(CH_2CH : CH_2), N(CH_3)_2CH_2CH_2, N(CH_3)_2(CH_2)_2CH_2, N(CH_3)_2(CH_2)_2CHCH_2, N(CH_3)_2CH_2CH(CH_3), C_6H_5CONHCH_2CONH$ u. $C_{10}H_7SO_2$ ist. Außer einer Reihe von Aminoderivaten befinden sich unter den Allylverbb. gebenden Verbb. nur die, bei denen X die β -Naphthylsulfon-, bezw. die Hippurylgruppe ist. Gerade bei den beiden letzteren Verbb. ist das anormale Verhalten besonders auffallend.

Experimentelles. *Allylphthalimid*, $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2CH : CH_2$. B. Aus frisch destilliertem Allylthiocyanat durch ca. 70-stdg. Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Phthalsäureanhydrid im Ölbade auf 135–140° (vgl. KAY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2850; C. 94. I. 149). Ausbeute 58–78% der Theorie. Große, farblose Prismen (durch Dest. unter vermindertem Druck gereinigt, F. 71°, sll. in Ä., CS₂, Bzl., PAe., A., unl. in W. Nimmt beim Suspensieren in konz. (bei –5° gesättigter) HBr sofort HBr auf u. geht in β -Brompropylphthalimid, $C_6H_4(CO)_2NCH_2CHBrCH_3$ (vgl. SEITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2627; C. 91. II. 791) über. Ausbeute 70–82% der Theorie. Farblose, faserige Nadeln (aus 95%ig. A.), F. 110°, ll. in A., CS₂, Ä., Chlf., Bzl., wl. in PAe., sd. W. *Propenylphthalimid*, $C_{11}H_{11}O_2N$, hellgelbe Blöcke (aus A.), F. 151°, ll. in Bzl., Chlf., CS₂, wl. in A., unl. in Ä., PAe., W. Farblose, asbestartige Platten, sll. in A., etwas l. in Ä., Bzl. — *Propenylphthalaminsäure*, $C_{11}H_{11}O_3N$, visköse, erst nach langem Stehen krystallisierende Fl. Die Krystalle schmelzen bei 152°. Die sirupöse und die feste S. stellen wahrscheinlich zwei stereoisomere Modifikationen dar. Sll. in W., A., wl. in Ä., unl. in PAe., Bzl., Chlf. — *Allylphthalaminsäure*, $C_{11}H_{11}O_3N$. Scheidet sich sofort in krystallinischer Form aus. F. 112° (aus A. + Ä.), sll. in w. W., A., Bzl., unl. in k. Ä. Bei längerem Digerieren mit Alkali wird sie in Allylamin und o-Phthalsäure gespalten. (Amer. Chem. Journ. 45. 343–56. April. 1911. [24/12. 1910.] New-Haven. Conn., SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

W. Dieckmann und Karl von Fischer, *Zur Kenntnis der 1,5-Diketone*. Läßt man Äthyliden-bis-acetessigester, bezw. 3,5-Dimethylcyclohexenol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4,6) in Ggw. von Pyridin auf Benzoylchlorid einwirken, so entsteht nicht die Verb. I. (RABE, ELZE, LIEBIGS Ann. 323. 101; C. 1902. II. 784); vielmehr erfolgt auch bei längerem Stehen keine Rk. Die beobachtete Abscheidung von Pyridinchlorhydrat ist nur durch Ggw. von W. bedingt; das vermeintliche Dibenzoyl-derivat I. ist ein Gemisch von Benzoesäureanhydrid und unverändertem Ester. — *Benzalacetophenonacetessigester* [1,3-Diphenylhexanon-(5)-al-(1)-carbonsäureäthylester-(4)] (II.), aus *Benzalacetophenon* und *Acetessigester* in wenig absol. A. in Ggw. von Spuren Na-Alkoholat; Krystalle aus A.; F. 120–121°. Verwendet man etwas mehr Na-Alkoholat, so entsteht zunächst der Körper vom F. 120–121°; dieser geht jedoch beim Verbleiben im Rk.-Gemisch über in 3,5-Diphenylcyclohexan-ol-(3)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(6) (III.). Letzteres Prod. entsteht auch unter der Einw. von Piperidin in nicht zu konz., alkoh. Lsg.; farblose Nadeln; F. 168–169°; etwas schwerer l. als das primäre Additionsprod. — Das *Pyrazolon* dieses Esters, $C_{16}H_{15}O_2N_2$, erhält man aus der gesättigten Lsg. in A. auf Zusatz von überschüssigem Hydrazinhydrat; farblose Prismen (aus wss. A. mit 2 Mol. H₂O); F. 274–275°. Löslich in Alkali; zeigt braune FeCl₃-Rk.

3,5-Diphenylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(6) (IV.), Endprod. der Kondensation bei Einw. von wenig Na-Alkoholat oder sekundärer Basen auf Benzalacetophenon und Acetessigester oder auf die intermediären Prodd.; auch Pyridin, K-Acetat oder essigsäures Piperidin können in der Wärme als Kondensationsmittel benutzt werden; F. 111—112°. — Benzalacetonebenzoylessigester [1,3-Diphenylhexanon-(5)-al-(1)-carbonsäureäthylester-(2)] (V.), primär aus den Komponenten durch Spuren Na-Alkoholat oder Piperidin; Nadeln vom F. 100—101°; sll. in Chlf. u. Bzl.; mäßig l. in A. u. Ä. Liefert unter den gleichen Bedingungen wie oben 3,5-Diphenylcyclohexanol-(3)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4) (VI.); Nadeln aus A.; F. 216—217°; etwas schwerer l. als das acyclische Isomere. Bleibt bei längerem Kochen in A. in Ggw. von Piperidin unverändert; auch Na-Alkoholat ist wirkungslos. Beim Erwärmen in A. mit Na-Alkoholat tritt Spaltung ein (Benzoylessigester). H₂SO₄ führt den Ester (auch den Benzalacetonebenzoylessigester) unter Abspaltung von W. in den 3,5-Diphenylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureester-(4) über. Kochen mit Eg. + HCl spaltet glatt unter B. von 3,5-Diphenylcyclohexen-(2)-on-(1); Krystalle aus A.; F. 88 bis 89°. — Erwärmen mit Hydrazin in A. + Essigsäure führt zum Azin des 3,5-Diphenylcyclohexanol-(3)-on-(1)-carbonsäureäthylesters-(4), C₄₂H₄₄O₆N₂, das sich auch aus dem acyclischen Benzalacetonebenzoylessigester bildet.

Benzalmethylisopropylketonebenzoylessigester [1-Phenyl-6-methylheptanon-(5)-al-(1)-carbonsäureäthylester-(2)] (VII.), aus der alkoh. Lsg. der Komponenten durch wenig Na-Alkoholat oder Piperidin; feine Nadeln; F. 98—99°; zll. in A. und Ä.: ll. in Chlf. und Bzl. Liefert unter Einw. von Na-Alkoholat in A. 2,2-Dimethyl-3,5-diphenylcyclohexanol-(3)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4) (VIII.), welcher auch aus dem primären Additionsprod. in sd. A. + Pyridin entsteht; feine Nadeln; F. 160°; ist in Habitus, Löslichkeit u. Verhalten kaum verschieden von dem primären Additionsprod. Wird, wie dieses, durch Na-Alkoholat gespalten. Auch beim Stehen in Lsg. von H₂SO₄ erfolgt eine derartige Spaltung. — Benzalacetophenonebenzoylessigester [1,3,5-Triphenylpentandial-(1,5)-carbonsäureäthylester-(2)] (IX.), aus Benzalacetophenon und Benzoylessigester in absol. A. + Na-Alkoholat; feine Nadeln aus A.; F. 138 bis 140°; ll. in Chlf., Bzl., CS₂; wl. in A., Ä., Eg. Na-Alkoholat spaltet in die Komponenten. Sd. Eg. + HCl führt über in 1,3,5-Triphenylpentandial-(1,5) [Benzaldiacetophenon]; F. 85°. Beim Erwärmen mit Hydrazin liefert IX. ein Pyrazolon vom F. 110° (unscharf). — Benzalpinakolinbenzoylessigester [2,2-Dimethyl-5,7-diphenylheptanon-(3)-al-(7)-carbonsäureäthylester-(6) (X.), entspricht in B. und Verhalten dem

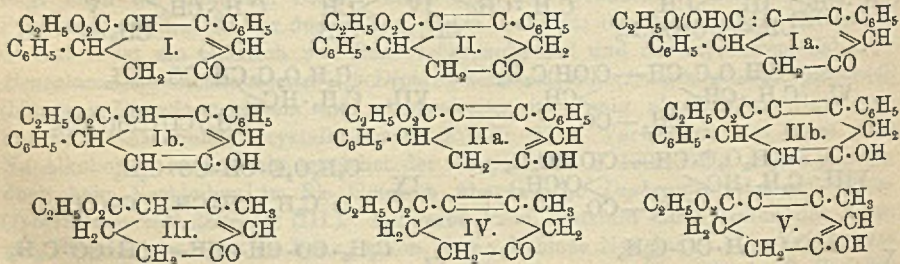


Benzalacetophenonebenzoylessigester; Prismen vom F. 141°; ll. in Chlf., Bzl.; wl. in A. u. Ä. — Benzal-bis-dibenzoylmethan [1,3,5-Triphenyl-2,4-dibenzoylpentandial-(1,5)]

(XI.); aus Benzalacetophenon und Benzoylessigester in Ä. + wenig Piperidin oder Na-Alkoholat bei 33° oder aus Benzaldehyd und Dibenzoylmethan durch Piperidin; feine Nadeln; F. 154—155°; ll. in Chlf., Bzl.; wl. in A. und Ä. Wird durch Na-Alkoholat unter B. von Dibenzoylmethan gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 966—74. 6/5. [1/4.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Jost.

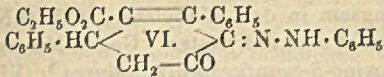
W. Dieckmann, Über Isomerie und Desmotropie beim 3,5-Diphenylcyclohexenon-(1)-carbonsäureäthylester-(4). (Vgl. vorst. Ref.) Der durch Wasserabspaltung aus dem korrespondierenden Cyclohexanoloncarbonsäureester gewonnene 3,5-Diphenylcyclohexenon-(1)-carbonsäureäthylester-(4) zeigt keine FeCl₃-Rk., ist unl. in wss. Alkali u. kuppelt in essigsaurer Lsg. nicht mit Diazobenzol; es liegt also die Ketoform vor. Durch Alkalialkoholat oder Alkali in verd. A. liefert diese ein gelbes Salz, aus dem Mineralsäuren einen Enolester abscheiden. Letzterer wandelt sich allmählich, schneller beim Erwärmen für sich oder in indifferenten Mitteln, wieder in einen Ketoester um, der sich jedoch von dem ursprünglichen Ester durch F. und Krystallform unterscheidet. Es existieren demnach zwei Ketoformen und eine Enolform, über welche die eine Ketoform in die andere verwandelt werden kann. Beide Ketoformen sind beständig u. erfahren auch bei längerer Einw. von k. konz. H₂SO₄ oder in sd. A. keine Umlagerung. Dagegen verwandeln sie sich ineinander bei ca. 200°, bei Dest. unter gewöhnlichem Druck oder beim Kochen in A. in Ggw. alkalischer Agenzien (Piperidin, Pyridin, Alkaliacetat etc.); in dem sich einstellenden Gleichgewicht überwiegt der ursprüngliche Ester wesentlich (stabiler Form).

Für die Konstitution der Ketoformen ergeben sich als mögliche Formeln (I) und (II.), von denen sich je 2 Enolformen ableiten (Ia., bezw. Ib. und IIa., bezw. IIb.). Dem stabileren Ester dürfte Formel I. zuzuschreiben sein, dem unter Einw. von Alkali entstehenden Enolester Formel IIa., welcher der Ketoester II. entspricht. — Die gemachten Beobachtungen geben einen neuen Gesichtspunkt für die Deutung der Desmotropieverhältnisse beim *Hagemannschen Ester*; es ist zu vermuten, daß auch hier zwei isomere Ketoformen (III. und IV.) vorliegen, die wechselseitig ineinander u. beide in den gleichen Enolester V. überführbar sind. — 3,5-Diphenylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4) (I.); man gießt die rotgelbe Lsg. von 3,5-Diphenylcyclohexanol-(3)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4) in konz. H₂SO₄ nach 12-stdg. Stehen in Eiswasser; prismatische Nadeln aus A.; F. 114—115°; zll. in A., schwerer in Ä.; ll. in Chlf. u. Bzl. Liefert beim Kochen mit verd. Mineralsäure + E.g. 3,5-Diphenylcyclohexen-(2)-on-(1); F. 88—89°. — Einw. von Semicarbazid in alkoh.-essigsaurer Lsg. führt zum *Semicarbazon* C₂₂H₂₃O₃N₃; feine, gelbliche Nadeln aus A., F. 183—186°.



In absol. A. + Na-Alkoholat wird I. zu 3,5-Diphenylcyclohexadien-(1,3)-ol-(1)-carbonsäureäthylester-(4) (IIa.) enolisiert. Zeigt intensiv grüne FeCl₃-Rk. Die Enolrkk. bleiben bei gewöhnlicher Temp. auch in A. längere Zeit bestehen, ver-

schwinden aber schnell beim Erwärmen des Esters für sich oder in A. (Ketoform II.).



— 2-Phenylhydrazon des 3,5-Diphenylcyclohexen-(3)-dion-(1,2)-carbonsäureäthylesters-(4) (VI.); durch Kupplung mit Diazobenzol;

rote Nadeln aus A.; F. 135°; zll. in A. und Ä. — 3,5-Diphenylcyclohexen-(3)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4) (II.); farblose, rhombische Blättchen; F. 105—106°; in A. u. Ä. etwas leichter l. als I. Liefert beim Kochen mit verd. Mineralsäure + Eg. ein Diphenylcyclohexanon vom F. 88—89°, das mit dem aus I. erhaltenen identisch ist. Das Semicarbazon (F. 218°) ist nicht ohne Zers. aus h. A. umkristallisierbar. — I. u. II. destillieren bei gewöhnlichem Druck fast ohne Zers.; das Destillat besteht fast ganz aus I. Gemische mit viel I. erhält man durch längeres Kochen in A. + wenig Piperidin, Pyridin oder K-Acetat. — Durch Kochen in absol. A. mit Na-Alkoholat wird 3,5-Diphenylcyclohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4,6) in 3,5-Diphenylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureester-(4) verwandelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 975—81. 6/5. [1/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) JOST.

W. Dieckmann, *Über Acylierung von Oxalylbenzylcyanid und Oxalyläthylencyanid*. Oxalylbenzylcyanid reagiert mit Phenylisocyanat bei 100° unter B. des Anils der 1-Cyan-1-phenyl-O-carboxypropen-(1)-ol-(2)-säure-(3); farblose, feine Nadeln aus Eg. oder Chlf.; F. 210°; ll. in Bzl. und Chlf.; wl. in A. und Ä. Wird durch Na-Alkoholat in A. gespalten in Oxalylbenzylcyanid und Phenylurethan. Durch Einw. von methylalkoh. Kali entsteht neben diesen Spaltungsprodd. eine intensiv rote Substanz, die als *Iminooxymaleinanil* (II.) aufzufassen ist. — Anil der 3,5-Dicyan-O-carboxypenten-(2)-ol-(2)-säure-(1) (III.), aus Oxalyltrimethylencyanid u. 2 Mol. Phenylisocyanat bei 100°; Prismen aus A.; F. 133°; wl. in A. u. Ä. Wird durch Na-Alkoholat unter Rückbildung von Oxalyltrimethylencyanid gespalten. — β -Oxalyläthylencyanid liefert mit 2 Mol. Phenylisocyanat bei 100° ein Prod., das sich mit dem von WISLIGENUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3759; C. 1908. II. 1856) beschriebenen *Carbanilid des β -Oxalyläthylencyanids* als identisch erweist. Die Eigenschaften der Substanz sind aber mit ihrer Auffassung als n. O-Carbanilid nicht vereinbar. Der Körper wird von alkoh. Na-Alkoholat selbst in der Wärme nicht gespalten, zeigt salzbildende Eigenschaften und ist durch Alkali ohne Abspaltung des Carbanilidrestes zu der entsprechenden Carbonsäure verseifbar. In den Acylierungsprodd. des β -Oxalyläthylencyanids dürften demnach die Acylreste nicht an O gebunden sein, vielmehr werden sie als Acylderivate des mit Oxalyläthylencyanid isomeren 5-Amino-3-cyanfurancarbonsäureesters-(2) aufzufassen sein. Die sich für das β -Oxylaläthylencyanid ergebende Konstitution als *5-Amino-3-cyanfurancarbonsäureäthylester* wurde von W. WISLIGENUS bereits als möglich hingestellt. Das Carbanilid des β -Oxalyläthylencyanids ist mithin als *N-Carbanilid des 5-Amino-3-cyanfurancarbonsäureäthylesters-(2)* zu bezeichnen (IV.). Die Verb. läßt sich bei Ausschluß von W. mit alkoh. KOH (Phenolphthalein) ziemlich scharf titrieren; die fast farblose, nicht fluoreszierende Lsg. in A. nimmt auf Zusatz von Alkali oder NH₃ gelbe Färbung u. intensiv blaugrüne Fluoreszenz an. Beim Erwärmen mit Alkali erfolgt Verseifung zum *N-Carbanilid der 5-Amino-3-cyanfurancarbonsäure-(1)*; mkr. Krystalle; F. ca. 210° unter Zers.; zll. in A. und Aceton; wl. in Eg. und Bzl.; swl. in W.; die Lsg. in A. fluoresciert auf Zusatz von Alkali oder NH₃ nicht merklich.

Acetylderivat des β -Oxalyläthylencyanids [*5-Acetylamino-3-cyanfurancarbonsäureäthylester-(2)*] (V.), aus β -Oxalyläthylencyanid und Acetanhydrid; Nadeln aus A. oder 50%ig. Essigsäure; F. 177°; mäßig ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. Dasselbe Prod. entsteht bei Einw. von Acetylchlorid auf die mit Pyridin versetzte absol. äth. Lsg. des β -Oxalyläthylencyanids. Durch Na-Alkoholat in absol. A. wird der Körper

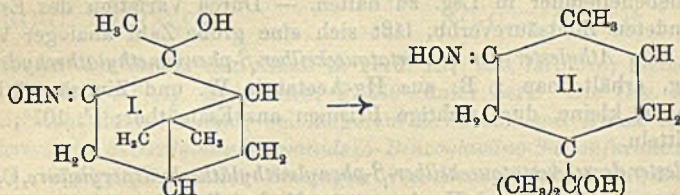
Methylester der α -Acetatquecksilber- β -phenylisopropylätherhydracrylsäure, $C_{18}H_{20}O_5Hg$, aus Hg-Acetat in W. und Zimtsäuremethylester in Isopropylalkohol; verflücht Nadeln aus Essigester; F. 148° (korr. 150°); l. in den meisten organischen Solvenzien; gleicht den homologen Verbb. Liefert gleichfalls Halogenderivate. — *Anhydrid der α -Oxyquecksilber- β -phenylisopropylätherhydracrylsäure*, $C_{12}H_{14}O_3Hg$; zers. sich unscharf gegen 188° (korr. 191°); besitzt ähnliche Eigenschaften wie obige Anhydride. — *Methylester der α -Acetatquecksilber- β -phenylisobutylätherhydracrylsäure*, $C_{16}H_{22}O_6Hg$, aus Methylzimtsäureester in Isobutylalkohol und Hg-Acetat in W.; Nadeln aus Essigester; F. 152° (korr. 154°). — Liefert beim Verseifen das *Anhydrid der α -Oxyquecksilber- β -phenylisobutylätherhydracrylsäure*, $C_8H_8 \cdot CH(OC_4H_9)CH(Hg)CO_2$; zers. sich gegen 190° (korr. 193°). — Weitere Verss. mit n. Butylalkohol und seinen höheren Homologen verliefen negativ, da es nicht gelang, die Komponenten nebeneinander in Lsg. zu halten. — Durch Variation des Esterradikals der verwendeten Zimtsäureverbb. läßt sich eine große Zahl analoger Verbb. darstellen. — Den *Äthylester der α -Acetatquecksilber- β -phenylmethylätherhydracrylsäure*, $C_{14}H_{18}O_5Hg$, erhält man z. B. aus Hg-Acetat in W. und Zimtsäureäthylester in Methylalkohol; kleine, durchsichtige Prismen aus Essigäther; F. 107° ; l. in organischen Mitteln.

Benzyloester der α -Acetatquecksilber- β -phenylmethylätherhydracrylsäure, $C_{19}H_{20}O_5Hg$, aus zimtsaurem Benzyl und Hg-Acetat in Methylalkohol; seideglänzende Nadeln aus Essigester; F. 127° . — Bei der Einw. von *Zimtsäureallylester* auf Hg-Acetat in Methylalkohol reagiert die Doppelbindung des Allyls in gleicher Weise wie die der Zimtsäure. Versetzt man die Lsg. des Reaktionsprod. mit NaCl, so fällt ein *Chlorid*, welchem wahrscheinlich Formel I. zukommt; Nadeln aus h., absol. A.; schm. bei 169° zu einer trüben Fl.; ll. in A., Chlf., Bzl., Essigester. Ll. in NaOH; aus der Lsg. fällt durch H_2SO_4 ein weißer, flockiger Körper. — *α -Quecksilberdi- β -phenylanhydrohydracrylsäure* (?) (II.); man schlümmt das Anhydrid der *α -Oxyquecksilber- β -phenylmethylätherhydracrylsäure* (mit A. angefeuchtet) mit W. auf, bringt durch KJ zur Lsg. und fällt mit n. H_2SO_4 ; glänzende, rhombische Blättchen aus h. A.; F. unscharf bei 200° unter Zers.; wl. in h. A., sonst so gut wie unl. Ll. in Alkalien; bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator werden zur Neutralisation fast genau 2 Mol. NaOH verbraucht. Das Hg ist äußerst fest gebunden; Zers. erfolgt erst nach längerem Kochen mit konz. HCl oder HNO_3 . — *Phenylpropiolsäureester* reagieren in alkoh. Lösungsmitteln in ähnlicher Weise mit Hg-Acetat wie die Zimtsäureester; auch auf alle Ester von Mono- oder Polycarbonensäuren, die eine Acetylenbindung besitzen, läßt sich die Rk. ausdehnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1048—57. 6/5. [8/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Leulier, *Beobachtungen über das Trocknen des cis-Terpinhydrats*, $C_{10}H_{16}O_2 + H_2O$. Das Terpinhydrat kann nur im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet werden, da das wasserfreie Terpin bei 100° bereits sublimiert. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 440—41. 1/5.) DÜSTERBEHN.

Guido Cusmano, *Isonitraminoxim des α -Pinens und seine Zersetzungsprodukte*. (Vgl. S. 869.) *Isonitraminoxim des α -Pinens*, $C_{10}H_{17}O_2N_2$. B. beim Zutropfenlassen einer wss. $NaNO_2$ -Lsg. zu einer stark abgekühlten wss. Lsg. des Chlorhydrats oder Sulfats des o-Hydroxylaminnoxims des α -Pinens, bezw. auch zu der Lsg. der freien Base in der ber. Menge verd. S., neben *Oxydihydrocarvoxim*. Farblose Prismen (aus Ä. oder Ä. + PAe.), sich allmählich rosa färbend, F. 127° unter Zers., ll. in k. A., zl. in w. Ä., fast unl. in Lg., l. in Alkalicarbonaten; gibt die LIEBERMANNsche Rk.; die alkoh. Lsg. wird von $FeCl_3$ rot gefärbt. Na-Salz, Pulver, bei 92 — 95°

sich zers., zl. in A. und W. *Hydroxylaminsalz*, $C_{10}H_{17}O_2N_2, NH_2OH$, aus äquimolekularen, alkoh., äth. Lsgg. des Isonitramins und Hydroxylamin. Krystalle (aus w. absol. A. durch Ä.), F. 110° unter Zers.; reduziert k. FEHLINGSche Lsg.; gibt die LIEBERMANNsche Rk. Beim Erhitzen mit W. am Rückflußkühler liefert das Isonitraminoxim quantitativ Stickoxydul u. Oxydihydrocarvoxim, F. $133-134^\circ$, identifiziert noch durch sein Semicarbazon. Mit verd. Essigsäure tritt dieselbe Zers., allerdings langsam, in der Kälte ein; beim Erhitzen mit 20%ig. Essigsäure wurden neben N_2O und Oxydihydrocarvoxim geringe Mengen *Carvoxim* erhalten. Beim Erhitzen des Na-Salzes des Isonitramins in methylalkoh. Lsg. wurden neben der ber. Menge H_2O *Nitrosopinen* und *Oxypinocamphonoxim* isoliert. Die Menge der letzteren Verb. wird vermehrt und die des Nitropinens vermindert, wenn man die Zers. der Alkalisalze des Nitramins in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. vornimmt. Das o-Oxypinocamphonoxim (Formel I.), $C_{10}H_{17}O_2N$, rhombische Prismen

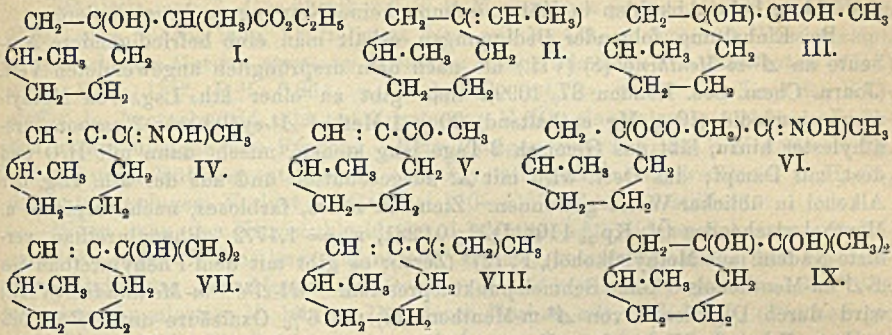


(aus Ä. + PAe.), F. 128° , vorher erweichend, ll. in A., Ä., W., 5%ig. NaOH; beständig gegen Alkalien, von SS. leicht angreifbar, geht beim Erhitzen in etwa 15%ig. Essigsäure oder beim mehrstdg. Stehen in konz. Oxalsäurelsg. in Oxydihydrocarvoxim (Formel II.), F. $133-134^\circ$, über. (Gazz. chim. ital. 41. I. 137 bis 143. 17/4. 1911. [Mai 1910.] Cagliari. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Walter Norman Haworth, William Henry Perkin jun. und O. Wallach, *Über dl- und d- Δ^2 -m-Menthenol-(8) und dl- und d- $\Delta^{2,8(9)}$ -m-Menthadien*. Die Arbeit schließt sich eng an diejenigen von PERKIN jun. u. O. WALLACH über das Δ^3 -p-Menthenol-(8) u. das $\Delta^{3,8(9)}$ -p-Menthadien (LIEBIGS Ann. 374. 198; C. 1910. II. 80) u. von LUFF u. PERKIN jun. über das Δ^3 -m-Menthenol-(8) u. das $\Delta^{3,8(9)}$ -m-Menthadien (Journ. Chem. Soc. London 98. 2147; C. 1911. I. 142. Vgl. auch Journ. Chem. Soc. London 87. 1099; C. 1905. II. 767) an; ihre Ergebnisse bezüglich der Eigenschaften und des Verhaltens des Δ^2 -m-Menthenols-(8) und des $\Delta^{2,8(9)}$ -m-Menthadiens sind von besonderem Interesse wegen des nahen Zusammenhanges dieser Verbb. mit den Δ^2 -Isomeren.

Δ^2 -m-Menthenol-(8) und $\Delta^{2,8(9)}$ -m-Menthadien sind zuerst von PERKIN JUN. und TATTERSALL ausgehend von der 1-Methylcyclohexan-3-carbonsäure (Hexahydro-m-toluylsäure) erhalten worden; durch Abänderung der Versuchsbedingungen stellten Vff. die dl-Verb. in hinreichender Menge dar, um sie sorgfältig reinigen u. genau untersuchen zu können. Auf anderem Wege wurden die d-Modifikationen des Δ^2 -m-Menthenols-(8) und des $\Delta^{2,8(9)}$ -m-Menthadiens synthetisch dargestellt, u. zwar ausgehend vom d-1-Methylcyclohexan-3-on; wie bekannt, reagiert dieses Keton mit α -Brompropionsäureester bei Ggw. von Zink unter B. von 1-Methyl-3-oxycyclohexan-3- α -propionsäureäthylester (I.); die daraus gewonnene freie S. zers. sich bei der Dest. in H-Atmosphäre unter Abspaltung von W. u. B. von Dl-1-Methyl-3-äthyliden-cyclohexan (II.). Dieses wird durch $KMnO_4$ zum 1-Methyl-3,8-dioxy-3-äthylcyclohexan (III.) oxydiert; mit $NOCl$ liefert es ein Nitroschlorid, das beim Kochen mit Na-Acetat in Eisessiglsg. HCl abspaltet unter B. des Oxims des 3-Acetyl-1-methyl- Δ^2 -cyclohexens (IV.), aus dem sich durch Mineralsäuren das entsprechende Keton (V.) gewinnen läßt. Bei 65° verläuft die Abspaltung der HCl mittels Na-Acetat und

Eg. insofern anders, als sich das Oxim des 3-Acetoxy-3-acetyl-1-methylcyclohexans (VI.) bildet, das beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 ein Gemisch von 3-Acetyl-1-methylcyclohexan-3-ol und 3-Acetyl-1-methyl- Δ^2 -cyclohexens gibt. Das letztere reagiert leicht mit Methylmagnesiumjodid; das entstehende d- Δ^2 -m-Menthenol-(8) (VII.) wird durch $KMnO_4$ zu α -Methyladipinsäure oxydiert und durch verd. H_2SO_4 in d- Δ^2 -m-Menthadien (VIII.) umgewandelt. Das entsprechende Terpin (1-Methyl-3-isopropylcyclohexan-3,8-diol) (IX.) erhält man durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf das d-3-Acetyl-3-oxy-1-methylcyclohexan.

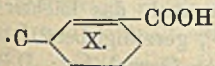


Bezüglich des allgemeinen Verhaltens und der Eigenschaften der Menthenole und Methadiene läßt sich jetzt (vgl. auch LIEBIGS Ann. 374. 215) sagen, daß, wie aus der Tabelle:

	F.	Kp.	D. ₂₀ ²⁰	n _D	M
Δ^3 -p-Menthenol-(8)	39°	205°	0,921	1,4764	47,2 (ber. 47,16)
Δ^2 -m-Menthenol-(8)	—	111° (30 mm)	0,9281	1,4772	46,9
Δ^3 -m-Menthenol-(8)	—	102° (14 mm)	0,9268	1,4798	47,10
Δ^1 -p-Menthenol-(8) (α -Terpineol)	35°	124° (30 mm)	0,938	1,4820	46,8
$\Delta^{3,8(10)}$ -p-Menthadien	—	185°	0,858	1,4924	46,0 (ber. 45,24)
$\Delta^{2,8(10)}$ -m-Menthadien	—	182°	0,8624	1,5030	46,6
$\Delta^{3,8(10)}$ -m-Menthadien	—	182°	0,8609	1,4975	46,3
$\Delta^{1,8(10)}$ -p-Menthadien (Limonen) .	—	176°	0,846	1,4746	45,2

hervorgeht, die Annäherung der Doppelbindung an die $-C(CH_3)_2OH$ -Gruppe zwar ein Fallen des Kp., der D. u. des n_D verursacht, im ganzen aber doch keinen sehr merklichen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der Verb. hervorruft. Dagegen macht sich die Wrkg. der konjugierten Gruppierung $\geq C \cdot C : (CH_2)CH_3$, also die Annäherung der Äthylenbindung an die Gruppierung $-C : (CH_2)CH_3$ bemerklich durch beträchtliche Erhöhung des Kp., der D. und besonders des n_D über die entsprechenden Werte des Limonens. Die Stellung der Methylgruppe zu der Gruppierung $\geq C \cdot C : (CH_2)CH_3$ übt indessen allem Anscheine nach keine deutliche Wrkg. auf jene Werte aus.

Menthadiene mit konjugierten Äthylenbindungen zeichnen sich auch durch besondere chemische Eigenschaften aus; sie sind z. B. nur imstande, sich mit 2 At. Brom oder 1 Mol. HCl zu verbinden; da das $\Delta^{1,8(10)}$ -o-Menthadien nur 2 At. Brom zu addieren vermag, so ist es höchst wahrscheinlich, daß es auch in seinen physikalischen Eigenschaften ein ähnliches Verhalten zeigen wird, wie die konjugierten m- und p-Menthadiene.



d-1-Methyl- Δ^2 -cyclohexen-3-carbonsäure (X). 1-Methylcyclohexancarbonsäure wurde durch Behandeln mit PCl_5 und danach Brom in das Chlorid der 3-Brom-1-methyl-

cyclohexan-3-carbonsäure übergeführt, das durch Einw. von A. in den Bromester umgewandelt wurde; zur Überführung in das Gemisch der Ester von 1-Methyl- Δ^2 - und 1-Methyl- Δ^3 -cyclohexen-3-carbonsäure wurde der Bromester mit dem fünffachen Vol. Diäthylanilin unter Rückfluß 5 Stdn. lang zum Sieden erhitzt und dann nach Bindung des Diäthylanilins durch verd. HCl der Ester mit Ä. ausgeschüttelt; nach der Verseifung wurde die Säure mittels HCl gefällt, mit Dampf dest. und durch mehrmalige Überführung in das charakteristische, voluminöse Ca-Salz gereinigt. Das reine Ca-Salz wurde zerlegt, die S. ausgeäthert und dest.; sie hatte Kp_{11} 150° und zeigte beim Abkühlen in Kältemischung keine Neigung zu krystallisieren.

Bei Einhaltung folgender Bedingungen erhält man eine befriedigendere Ausbeute an Δ^2 -*m*-Menthenol-(8) (VII.) als nach dem ursprünglich angewendeten Verf. (Journ. Chem. Soc. London 87. 1099): man gibt zu einer äth. Lsg. von Methylmagnesiumjodid (10 g Mg enthaltend) 20 g 1-Methyl- Δ^2 -cyclohexen-3-carbonsäure-äthylester hinzu, läßt das Gemisch 2 Tage lang stehen, mischt dann mit H₂O und dest. mit Dampf; das Dest. wird mit Ä. ausgeschüttelt und aus der äth. Lsg. der Alkohol in üblicher Weise gewonnen. Ziemlich zähes, farbloses, nach Terpeneol u. Menthol riechendes Öl, Kp_{30} 110°, D_{20}^{20} 0,9281, $n_D = 1,4772$. Phenylurethan, verfilzte Nadeln (aus Methylalkohol), F. 127° (Zers.); es gibt mit dem Phenylurethan des d - Δ^2 -*m*-Menthenols-8 keine Schmelzpunktdepression. — *dl*- $\Delta^{2,3(0)}$ -*m*-Menthadien (VIII.) wird durch Digerieren von Δ^2 -*m*-Menthenol-(8) mit 6% Oxalsäure unter Rückfluß u. darauffolgende Wasserdampfdest. erhalten; nach mehrmaligem Dest. über Na hatte es Kp_{770} 182—183°, D_{20}^{20} 0,8624, $n_D = 1,5030$; M. 46,6 (ber. 45,24). Es besitzt ausgesprochenen Geruch nach Citronen, der aber verschieden von demjenigen des Limonens ist, u. gibt, in Acetanhydrid gel., mit wenig H₂SO₄ intensive methylenblaue Färbung; ebenso wie es sich mit nur 2 At. Brom zu verbinden vermag, addiert es auch nur 1 Mol. HCl.

1-Methyl-3-oxycyclohexan-3-propionsäure wird aus dem Ester I., den man durch Kondensation von d -1-Methylcyclohexan-3-on (aus Pulegon) mit Bromessigester bei Ggw. von Zink gewinnt, durch Verseifung mit methylalkoh. KOH erhalten (dabei ist geringe Zers. unter Regenerierung einer kleinen Menge des Ketons zu beobachten); sie schm. nach dem Trocknen auf Ton nicht ganz scharf bei 65°. Wird die S. unter gewöhnlichem Druck in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt, so zers. sie sich unter CO₂-Abgabe und B. von *Di*-1-Methyl-3-äthylidencyclohexan (II.), das nach mehrmaligem Dest. über Na $Kp.$ 152°, D_{19}^{19} 0,8135, $n_D = 1,4590$ (M. 41,67; ber. 41,04), $[\alpha]_D = -50^\circ$ hat. Beim Zufügen einer Lsg. von konz. HCl (5 ccm) in Eg. (10 ccm) zu einer Mischung des KW-stoffes (10 ccm) mit Eg. (10 ccm) u. Äthylnitrit (6 ccm) bildet sich das Nitrosochlorid (IV.), C₉H₁₆ONCl, farblose Prismen aus Aceton, F. 114°. Nitropiperidid, farblose Nadeln (aus Methylalkohol), F. 101—102°.

Wird der reine KW-stoff mit einer eiskalten 1% ig. KMnO₄-Lsg. oxydiert, so entsteht das 1-Methyl-3,8-dioxy-3-äthylcyclohexan (III.), das nach Extraktion mittels Chlf. aus W. oder PAe. in farblosen, seideartigen Nadeln vom F. 68° erhalten wird. Wird dieser Glykol mit verd. H₂SO₄ erwärmt, so liefert er ein Keton, welches 3-Acetyl-1-methyl- Δ^2 -cyclohexen zu sein scheint.

Wenn man das Nitrosochlorid des *Di*-1-Methyl-3-äthylidencyclohexans mit wasserfreiem Na-Acetat und Eg. gelinde erwärmt und dann 10 Min. lang kocht, so erhält man das Oxim des *d*-3-Acetyl-1-methyl- Δ^2 -cyclohexens, Prismen (aus Ä. oder Methylalkohol); F. 79°, Benzoylverb., lange Nadeln (aus Methylalkohol), F. 85—86°. Durch Zerlegung mit verd. H₂SO₄ und Dest. mit Wasserdampf erhält man das *d*-3-Acetyl-1-methyl- Δ^2 -cyclohexen (V.), das durch das Semicarbazon — neben dem weniger l. Semicarbazon des genannten Ketons findet sich auch das leichter l. Semicarbazon des 3-Acetyl-1-methylcyclohexan-3-ols —, F. 219°, gereinigt bei 210 bis 212° sd. und einen an Menthon und Cyclohexanon erinnernden Geruch hat; D_{22}^{22}

0,9413, $n_D = 1,4817$, $[\alpha]_D = +100,4^\circ$. Läßt man reines 3-Acetyl-1-methylcyclohexan mit überschüssiger äth. Lsg. von Methylmagnesiumjodid 1 Stde. lang stehen, erhitzt dann 1 Stde. lang im Wasserbade und zerlegt das Reaktionsprod. mit W., so geht beim Dest. mit Wasserdampf das *d*- Δ^2 -*m*-Menthenol-(8) (VII.), Kp_{760} 206 bis 208, Kp_{22} 103—105°, D_{22}^{22} 0,923, $n_D = 1,4728$, $[\alpha]_D = +55,56^\circ$ über; *Phenylurethan*, lange, farblose Nadeln (aus Methylalkohol), F. 124°. Durch Oxydation des Menthenols mit 2%ig. $KMnO_4$ -Lsg. bei 0° entsteht neben nur Spuren einer neutralen Substanz *α -Methyladipinsäure*, F. 65—66°.

Schüttelt man *d*- Δ^2 -*m*-Menthenol-(8) in Mengen von je 5 g mit 500 ccm 1,5%ig. H_2SO_4 eine Woche lang, neutralisiert dann mit Na_2CO_3 u. dest. mit Wasserdampf, so geht das im Geruch etwas an Silvestren erinnernde *d*- $\Delta^{2,8(10)}$ -*m*-Menthadien (VIII.) über, Kp_{736} 181°, D_{17}^{17} 0,864, $n_D = 1,4946$, $[\alpha]_D = +64^\circ$. Die Lsg. des KW-stoffes in Acetanhydrid gibt auf Zusatz von H_2SO_4 eine intensiv violette, allmählich in Rot übergehende Färbung. Beim Sättigen einer Lsg. des KW-stoffes in Eg. mit HCl unter Kühlung entsteht das nicht krystallisierende *Dihydrochlorid*, $C_{10}H_{18}Cl_2$, das unter geringem Verlust an HCl bei 110—115° (12 mm) destilliert.

Wenn man das Nitroschlorid des *d*-1-Methyl-3-äthylidenecyclohexans mit N-acetat und Eg. 15 Min. lang auf nur 65° erhitzt, so entsteht außer dem beschriebenen Oxim das *Acetylderivat des Oxims vom 3-Acetyl-1-methylcyclohexan-3-ol* (VI.), das eine gummiartige M. bildet. Das durch Kochen mit verd. H_2SO_4 (2%) zerlegte Acetylderivat gibt ein Semicarbazongemisch, aus dem sich durch fraktionierte Krystallisation aus A. das Semicarbazon des *d*-3-Acetyl-1-methylcyclohexan-3-ols, F. 199°, gewinnen läßt. Das zugehörige Oxyketon wird aus dem Semicarbazon durch Behandlung mit verd. H_2SO_4 erhalten. — *d*-1-Methyl-3-isopropylcyclohexan-3,8-diol (IX.) wird gewonnen, wenn reines 3-Acetyl-1-methylcyclohexan-3-ol mit Methylmagnesiumjodid behandelt wird; es schm., aus PAe. umkrystallisiert, bei 64° und verdient insofern Interesse, als es das dem $\Delta^{2,8(10)}$ -*m*-Menthadien entsprechende Metaterpin darstellt. (Journ. Chem. Soc. London 99. 118—132. Febr.; LIEBIGs Ann. 379. 131—52. 24/2. 1911. [20/12. 1910.] Univ. Göttingen u. Manchester.) HELLE.

Schimmel & Co., Ätherische Öle. Öl von *Alpinia Galanga*. Das hellgelbe, angenehm riechende Öl wird nach ULTÉE aus frischen Rhizomen in einer Ausbeute von 0,04% gewonnen; D_{20} 0,968, $\alpha_D^{27,5} =$ etwa $+6^\circ$. Enthält 48% *Zimtsäuremethylester*, 20—30% *Cineol*, wahrscheinlich *d*-*Pinen*, sowie *Campher*. Auch die Blätter dieser Pflanze geben geringe Mengen äth. Öles, das höchstwahrscheinlich Zimtsäuremethylester enthält. — **Öl von *Andropogon Schoenanthus var. nervatus*.** Das aus dem Sudan stammende Gras gibt 1,9% eines bräunlichen Öles, das wegen seines schwachen Geruches mit Gingergrasöl nicht konkurrieren kann; D_{15} 0,9405, $\alpha_D = +26^\circ 22'$, $\alpha_D^{20} = 1,49469$; SZ. 4,6, EZ. 9,3, nach der Acetylierung 99,1; l. in 0,5 Vol. und mehr 80%ig. A., in verd. Lsg. erfolgt Paraffinabscheidung. — ***Angelikakrautöl*.** Aus Miltitzer Kraut destilliert; D_{15} 0,8550—0,8767, $\alpha_D = +28^\circ 2'$ bis $+20^\circ 11'$, $n_D^{20} = 1,47782$ —1,48316; SZ. 0,5—1,6, EZ. 17,6—21; l. in 6 (mit Opaleszenz) bis 2,5 Vol. 90%ig. A. Das Öl weicht also in seinen Eigenschaften wenig vom Öl aus Wurzeln ab. — **Öl von *Cinnamomum Parthenoxylon Meissn.*** Ausbeute aus 15,82 kg des Holzes (in Java Selasianholz genannt) 124 ccm. Blaßgelbes Öl, ausgesprochen nach Safröl riechend; D_{15} 1,0799, $\alpha_D = +1^\circ 22'$, $n_D^{20} = 1,53229$; l. in 2,6 Vol. und mehr 90%ig. A. Besteht der Hauptsache nach aus *Safröl*. Die Rinde dieser Cinnamomumart enthält nach DE JONG kein äth. Öl. — **Öl von *Citrus Hystrix*.** Ein aus den Fruchtschalen von *Citrus Hystrix* DC. (*Citrus Papedia* Miq.) in Buitenzorg in einer Ausbeute von 4% gewonnenes Öl zeigte D_{20} 0,942, $\alpha_D = +9^\circ$ und enthielt 40% *Citral*. — ***Curcumaöl*.** Ausbeute aus Curcumarhizomen 3,23%. Goldgelbes Öl; D_{15} 0,9430, $\alpha_D = -23^\circ$, $n_D^{20} = 1,51236$; SZ. 1,6, EZ. 7,8,

nach der Acetylierung 30; unl. in 10 Vol. 80%ig. A., l. in 0,4 Vol. 90%ig. A. Zeigt starke Phellandrenreaktion. — *Pomeranzenöl*. Nach weiteren Beobachtungen an unverfälschten Ölen sind als Konstanten für die beiden Sorten Öl folgende anzusehen: Bitteres Öl: D.¹⁵ 0,852—0,857 (gewöhnlich 0,854—0,856), $\alpha_D^{20} = +89^\circ 30'$ bis $+94^\circ$ (die ersten 10% des Destillats zeigen höheres Drehungsvermögen als das ursprüngliche Öl), $n_D^{20} = 1,473$ —1,475; Abdampfrückstand 3—5%. — Süßes Öl: D.¹⁵ 0,848—0,853, $\alpha_D^{20} = +95^\circ 30'$ bis $+98^\circ$ (das Drehungsvermögen der ersten 10% des Destillats ist nicht oder nur wenig niedriger als dasjenige des ursprünglichen Öles), $n_D^{20} = 1,473$ —1,475; Abdampfrückstand 1,5—4%. — *Sadebaumöl*. Enthält neben Sabinen auch α -Terpinen, Kp. 175—177°, D.¹⁵ 0,8469, $\alpha_D = +0^\circ 37'$, $n_D^{20} = 1,47137$, das zwar kein Tetrabromid, jedoch bei Einw. von Stickoxyd α -Terpinennitrosit, F. 156°, lieferte. — *Sandelholzöl, ostindisches*, enthält, wie früher bereits angegeben, in den zwischen 210 und 220° sd. Anteilen einen A. C₁₀H₁₆O, F. 112—114°, der sich beim Vergleich mit Teresantalol (aus Teresantalsäureester durch Reduktion gewonnen) als mit diesem identisch erwiesen hat. *Teresantalol* gehört somit zu den mit Sicherheit nachgewiesenen Bestandteilen des ostindischen Sandelholzöles. — *Spanisch-Hopfenöl*. Aus blühendem Smyrnaer Kraut von Majorana Onites (L.) Benth. (Origanum Onites L., O. smyrnaeum L.) gewonnen; Ausbeute 2%. Dunkelbraunes Öl, D.¹⁵ 0,9572, $\alpha_D = -1^\circ 30'$ (bezw. $-2^\circ 10'$), Phenolgehalt 70%, l. in 2,2 Vol. und mehr 70%ig. A., das von den gewöhnlichen Smyrnaer Handelsölen durch weit höheren Phenol-, aber geringeren Linaloolgehalt unterschieden war. Die Phenole bestanden fast ausschließlich aus *Carvacrol*; in den phenolfreien Anteilen wurden mit Sicherheit α -Pinen, *p*-Cymol, *l*-Linalool und *d*-Campher nachgewiesen. — *Terpentinöl*. Das in Indien gewonnene Terpentinöl von Pinus longifolia ist anders zusammengesetzt als das gewöhnliche Terpentinöl und unterscheidet sich von diesem besonders dadurch, daß es viel *Silvestren*, F. des Chlorhydrats 71—72°, enthält. Ferner wurden in dem Öle noch gefundene geringe Mengen α -Pinen, sowie in den hochsd. Fraktionen ein *Sesquiterpen*, D.¹⁵ 0,9371, $\alpha_D = +37^\circ 4'$, $n_D^{20} = 1,50252$; Chlorhydrat große Nadeln vom F. 59,5 bis 60,5°, das bisher noch nicht mit einem der bekannten identifiziert werden konnte.

Als Neuheiten werden beschrieben: *Balanöl*. Auf Java von einem kleinen Strauche mit grünen Blättern (*Heritiera littoralis* Ait. = *Balang pasisir*) gewonnen; Ausbeute 0,05%. Braunes, intensiv riechendes und im Geruch etwas an Pomeranzenöl erinnerndes Öl; D.¹⁵ 0,9042, $n_D^{20} = 1,47715$; SZ. 13,0, EZ. 20,5; l. in 0,5 Vol. und mehr 90%ig. A. Gibt mit NaHSO₃ eine feste, additionelle Verb., aus der sich eine im Geruch an Decylaldehyd erinnernde, wahrscheinlich aber nicht einheitliche Verb. abscheiden läßt. — *Salamöl*. Auf Java aus den Blättern von *Eugenia oclusa* Kurz (*Syzygium oclusum* Miq.) gewonnen; Ausbeute 0,05%. Dunkelbraunes Öl, D.¹⁵ 0,9567, $\alpha_D = -1^\circ 40'$, $n_D^{20} = 1,48614$, l. in 0,5 Vol. und mehr 90%ig. A., das schon bei etwa $+12^\circ$ Krystalle (Paraffin?) ausscheidet und neben anderen Aldehyden nicht unbeträchtliche Mengen von *Citral* enthält. — Öl aus den Früchten von *Pelea madagascariensis* Baill. (?) Ausbeute 4,05%. Gelbes, im Geruch an Anisaldehyd erinnerndes Öl; D.¹⁵ 0,9553, $\alpha_D = +32^\circ 22'$, $n_D^{20} = 1,51469$, l. in etwa 4 Vol. und mehr 80%ig. A. Enthält wenig *Anethol*, in der Hauptsache *Anisaldehyd* wahrscheinlich neben noch anderen Aldehyden. — Öl von *Pinus excelsa*. Aus den Fruchtzapfen der in Indien als Indian Blue Pine bekannten *Pinus excelsa* Wall. gewonnen; blaßgelb, D.¹⁵ 0,8757, $\alpha_D = -32^\circ 45'$, $n_D^{20} = 1,47352$; SZ. 0,5, EZ. 5,6, entsprechend 2% Bornylacetat, l. in 5 Vol. und mehr 90%ig. A.

Das Untersuchungsverfahren zum Nachweis fremder Ester im Bergamottöl (Bericht Oktober 1910; C. 1910. II. 1755) ist weiterhin erprobt und auch auf Lavendel- und Petitgrainöl ausgedehnt worden. Dabei hat sich ergeben, daß die Differenz

zwischen Verseifungszahl und Säurezahl II bei einigen Bergamottölen größer war als 7, daß sie jedoch in keinem Fall die für eine Verfälschung sprechende Zahl 10 überschritt. Bei Lavendel- und Petitgrainölen betrug die Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl II 0 bis 3. Die Unters. auf Glycerinester wird neuerdings in etwas abgeänderter Weise ausgeführt, um auch vom ausgeschüttelten, von Glycerinester befreiten Öle die Konstanten, besonders den ursprünglichen Estergehalt, ermitteln zu können. Es werden demnach 10 ccm Öl mit 20 ccm 5%ig. A. ohne Zusatz von PAe. ausgeschüttelt; nach erfolgter Klärung der Schichten werden 10 ccm des möglichst klaren Filtrats nach Zugabe einiger Tropfen Phenolphthalein neutralisiert und mit 5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH 1 Stde. lang verseift. Bei reinen Ölen betrug der Alkaliverbrauch bis 0,1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

Dem Berichte ist eine unter R. ROBERTS Leitung ausgeführte Arbeit von Rudolf Geinitz: „Einige Versuche zur Kenntnis der Wirkung des Δ^1 -Menthenons(3)“, beigegeben, sowie ferner als Sonderbeilage eine Abhandlung von Hermann Schelenz: „Zur Geschichte der pharmazeutisch-chemischen Destilliergeäte“. (Geschäftsbericht April. Miltitz bei Leipzig.) HELLE.

Heinrich Haensel, *Ätherische Öle. Liebstocköl.* Ausbeute aus Wurzeln 0,7%; D. 1,053. — *Myrtenöl, spanisches.* D.¹⁵ 0,9406, $\alpha_D = +23,04^\circ$, VZ. 128, nach der Acetylierung 159. Das daraus dargestellte terpenfreie Öl, D.¹⁵ 0,9713, $\alpha_D = +25,48^\circ$, VZ. 195, nach der Acetylierung 234, ist ein wesentlich verfeinertes Präparat. — *Pfefferminzöl* aus getrockneter pfälzer Pfefferminze. Ausbeute 0,36%; hellbraunes Öl von kräftigem, feinem Geruche, das beim Abkühlen bis auf -14° nichts abscheidet; D.²² 0,9076, SZ. 3,73, EZ. 33,6 (= 9,36% verestertem Menthol), nach der Acetylierung 147,46 (= 46,15% Gesamtmenthol). — *Pfefferminzöl, russisches.* Hellgelbliches, angenehm und fein riechendes Öl, aus dem sich beim Abkühlen auf -14° nichts abscheidet. D.²⁰ 0,9031, SZ. 1,87, EZ. 22,4 (= 6,24% verestertem Menthol), nach der Acetylierung 141,2 (= 43,98% Gesamtmenthol). — *Sumachrindenöl.* Aus der zerkleinerten Rinde von *Rhus aromatica* durch Dest. mit gespanntem Wasserdampf gewonnen; Ausbeute 0,07%. Dunkelbraunes Öl, das intensiv und scharf würzig, nach einiger Zeit deutlich teerartig (juchtenartig) riecht, beim Abkühlen dickflüssig wird und bei -15° vollständig erstarrt. D.²² 0,954. Das Öl reagiert sauer, enthält keine durch Bisulfite abtrennbaren Bestandteile, dagegen ein Gemenge zweier organischer SS., von denen die eine Palmitinsäure, die andere wahrscheinlich Caprinsäure ist, sowie ein noch nicht näher charakterisiertes Phenol. — *Taubnesselblütenöl.* Aus den beblätterten blühenden Stielen des Taubnessels (*Lamium album*) durch Dest. mit gespanntem Wasserdampf; Ausbeute 0,537%. Angenehm riechendes, bräunliches Öl, aus dem sich schon bei gewöhnlicher Temp. Krystalle abscheiden. (Geschäftsbericht Oktober 1910—April 1911. Pirna.) HELLE.

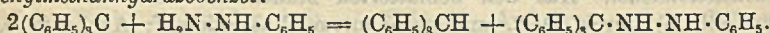
F. Willy Hinrichsen und Julius Marcusson, *Beiträge zur Chemie des Kautschuks. 2. Abhandlung: Zur Kenntnis der Kautschukharze.* (Mitt. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 29. 121—29. — C. 1910. I. 772.) ALEXANDER.

Wilhelm Schlenk, Leopold Mair und C. Bornhardt, *Zur Kenntnis des Triphenylmethyls und des Triphenylcarbinols.* (6. Mitteilung über Triarylmethyle.) Triphenylnitrosomethan, Triphenylnitromethan, Triphenylmethylnitrat (L. MAIR). Leitet man in eine äth. Lsg. von Triphenylmethyl unter Luftabschluß reines Stickoxyd, so erfolgt Absorption, und die gelbe Lsg. wird rasch blaugrün, welche Färbung bei 1-stdg. Stehen der Lsg. oder beim Abkühlen wieder verschwindet. Stickoxyd bewirkt alsdann keine merkliche Änderung mehr. Die blaugüne Färbung rührt her von der B. des *Triphenylnitrosomethans*, $(C_6H_5)_3C \cdot NO$,

dessen Isolierung jedoch wegen seiner großen Löslichkeit u. leichten Zersetzlichkeit nicht gelang. Beim Eindampfen der äth. Lsg. wird unter Entw. von Stickoxyd Triphenylmethyl zurückgebildet; doch verläuft die Zers. nicht quantitativ, denn man findet, daß stets zu wenig NO entweicht. Der Rückstand enthält eine Verb. von 2 Mol. Triphenylmethyl und 1 Mol. NO (?); Prismen aus h. Lg.; F. 154—155°. Beim Erwärmen mit Eg. entwickeln sich nitrose Gase. Mit Phenylhydrazin entwickelt die blaugrüne Lsg. des Triphenylnitrosomethans N_2 . — Leitet man gasförmiges *Nitrosylchlorid* auf eine Triphenylmethylsg., so wird sie zunächst blaugrün (offenbar unter B. von Triphenylnitrosomethan und Triphenylchloromethan), dann tief gelbbraun [Anlagerungsprod. von Nitrosylchlorid an Triphenylchloromethan (?)].

Bei der Einw. von *Stickstoffdioxyd* auf Triphenylmethyl (Darst. unter Verwendung von sorgfältig getrocknetem *Naturkupfer C* des Handels) entstehen *Triphenylnitromethan* und *Triphenylmethylnitrit* nebeneinander. Gewöhnlich bildet sich letzteres in überwiegender Menge; leitet man jedoch das Stickstoffdioxyd zuvor durch eine h. Röhre, so wird die B. von Triphenylnitromethan gefördert. — Triphenylnitromethan, $(C_6H_5)_3C \cdot NO_2$, Pulver biegsamer, glänzender Blättchen; F. 147°; wl. in A.; zll. in Bzl., Chlf.; entwickelt mit sd. Eg. nitrose Gase. Mit w. H_2SO_4 tritt die Gelbfärbung auf, welche Triphenylcarbinol mit H_2SO_4 liefert; mit w. Phenol entsteht Braunfärbung. — Das Filtrat vom Triphenylnitromethan enthält das isomere Triphenylmethylnitrit, doch läßt sich dieses aus der Lsg. nur schwer isolieren. Am besten gewinnt man es durch Einw. nitroser Gase auf die konz., absol.-äth. Lsg. von Triphenylcarbinol; große, farblose Krystalle; schm. unscharf zwischen 95 u. 100° u. zers. sich bei etwas höherem Erhitzen; sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas weniger in Gasolin. Die Lsg. in Eg. liefert bei schwachem Erwärmen unter Abspaltung von Stickoxyd *Triphenylcarbinol*. Bei Stehen an der Luft wird die Substanz unter Stickoxydverlust vorübergehend dunkelziegelrot; mit Phenol erfolgt Braunfärbung.

Gegen nascierenden H erweist sich Triphenylmethyl als sehr wenig reaktionsfähig. Gibt man zu einer äth. Lsg. von Triphenylmethyl + wenig W. Na-Stückchen (MAIR), so findet während 3-stdg. Einw. kaum Veränderung statt. Auch mit *Aluminiumamalgam* erzielt man nur wenig Triphenylmethan. Dieses Verhalten bildet eine Stütze für die Auffassung des Triphenylmethyls als zusammengesetztes Metall. Gegen W. verhalten sich Triphenylmethylsgg. vollkommen indifferent. — Mit Phenylhydrazin liefert Triphenylmethyl (BORNHARDT) Triphenylmethan und *Triphenylmethanhydrazobenzol*:



Letzteres, als Chlorhydrat zur Abscheidung gebracht, ist (rein) in festem, trockenem Zustand vollkommen beständig; F. scharf 140°; nach GOMBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2045) schm. es wegen seiner Unbeständigkeit gegen O unscharf bei 135°. Beide Prodd. erwiesen sich als identisch, sie lassen sich in Ä. durch Amylnitrit u. etwas HCl glatt in gelbes Triphenylmethanazobenzol (F. 111°) überführen. — *Kohlenoxyd* ist selbst in statu nascendi (aus *Nickelcarbonyl*) ohne Einw. auf Triphenylmethyl (BORNHARDT). Läßt man *Triphenylchloromethan* in Bzl. auf Nickelcarbonyl einwirken, so bildet sich unter Abscheidung von Nickelchlorür und CO Triphenylmethyl. — Wird Triphenylmethyl in Xylol längere Zeit in N_2 -Atmosphäre mit Na gekocht, so erfolgt keine Einw.; wohl aber entsteht die Na-Verbindung des Triphenylcarbinols, $Na \cdot C_6H_5)_3CO$, wenn man Na bei 185 bis 195° auf geschm. Carbinol einwirken läßt; weiß; zers. sich bei hoher Temp., ohne zu schm.; unl. in indifferenten Mitteln; wird von W. in das Carbinol zurückverwandelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1169—77. 6/5. [12/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

Jost.

Wilhelm Schlenk, Julius Renning und Georg Racky, *Über das Hexaphenylsilicoäthan und einige Diphenylsubstitutionsprodukte des gewöhnlichen Äthans und Äthylens.* (7. Mitteilung über Triarylmethyle.) *Hexaphenylsilicoäthan* (RENNING), $C_{36}H_{30}Si_2$, durch 2-stdg. Kochen von Triphenylsilicylechlorid in Xylol mit Na (N_2 -Atmosphäre); dünne Prismen mit schrägen Endflächen; F. ca. 354° ; in der Wärme swl. (am leichtesten in sd. Xylol), in der Kälte so gut wie unl. Obwohl die Verb. ein Analogon des Hexaphenyläthans ist, fehlt ihr die Fähigkeit zur Spaltung in die freien Radikale vollkommen; sie bleibt beim Einleiten von O_2 in die sd. Xylollsg. unverändert. Hieraus folgt, daß dem Si-Atom nach Bindung von 3 Phenylgruppen noch genügend Valenzkraft bleibt, um sich mit einem zweiten Triphenylsilicylest normal fest zu vereinigen. — *Triphenylsilicylechlorid*, $C_{18}H_{15}ClSi$, durch Kochen von Triphenylsilicol mit Acetylchlorid und PCl_5 ; farblose Krystalle aus Gasolin; F. (unscharf) 110° ; sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Die Verb. zeigt im Verhalten wenig Analogie mit Triphenylchlormethan, gibt keine gefärbten Doppelverbb. und bleibt in Berührung mit Phenol farblos. — Na-Verb. durch Kochen des Silicols in Toluol mit Na; Kryställchen; l. in sd. Toluol und Xylol (die Na-Verb. des Triphenylcarbinols ist unl.).

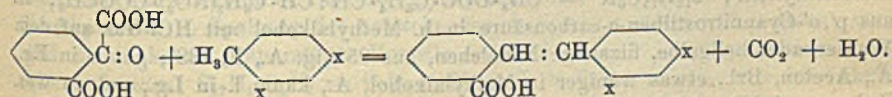
Tetradiphenyläthan, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CH(C_6H_5 \cdot C_6H_5)_2$ (RACKY), durch Kochen von Dibiphenylbrommethan mit Kupferbronze in Xylol; kurze Prismen; F. 276 bis 279° ; zl. in sd. Bzl. und Xylol; krystallisiert aus beiden mit 1 Mol. des Lösungsmittels; fast unl. in A.; gibt mit H_2SO_4 keine Farbenrk. In Lsg. tritt auch bei hoher Temperatur keine Dissoziation ein. — *Tetradiphenyläthylen*, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C : C(C_6H_5 \cdot C_6H_5)_2$; man erhitzt Dibiphenylbrommethan einige Zeit über seinen F. und krystallisiert aus sd. Xylol oder Nitrobenzol um; schwach gelbe Nadeln; F. 330° ; swl.; gibt mit H_2SO_4 keine Farbenrk.; Br wird auch in der Hitze nicht addiert. — *Dibiphenylbrommethan*, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2CHBr$; man läßt bei 185 — 195° zu geschm. Dibiphenylmethan Brom zutropfen und krystallisiert aus Bzl.-Lg. um; farblose Blättchen; F. 143° ; ll. in Bzl., schwerer in Lg. Gibt mit H_2SO_4 eine intensive Färbung, welche in dünner Schicht tiefblau, in dickerer Schicht rot erscheint. — Liefert beim Erwärmen in Aceton mit etwas KOH das entsprechende *Hydrol*, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot OH$; sechseckige Blättchen oder Nadeln aus A.; F. 150° ; gibt mit H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Dibiphenylbrommethan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1178—82. 6/5. [12/4.] München. Chem. Lab. d. K. Bayr. Akad. d. Wiss.) JOST.

Wilhelm Schlenk und Tobias Weickel, *Über die Metallverbindungen der Diarylketone.* (Vgl. BECKMANN, PAUL, LIEBIGS Ann. 266. 1.) Na (oder K) reagiert mit den trocknen Lsgg. der Diarylketone in Bzl. oder Ä., ohne daß H_2 entweicht; die stark gefärbten Rk.-Prodd. haben die Zus. $[R \cdot CO \cdot R_1 + 1Na(K)]_x$. — Zur Entscheidung der Frage, ob diese Verb. dreiwertigen C enthalten, also die Konstitution: $\begin{matrix} Ar_1 \\ | \\ Ar_2 \end{matrix} > C \cdot OMe$ besitzen, konnte die Mol.-Gew.-Best. nicht verwendet werden, da die Verb. in Bzl.-Lsg. in kolloidaler oder hochkomplexer Form vorhanden sind. An die Triarylmethyle erinnert das Verhalten der Diarylketone, sich durch O_2 augenblicklich zu entfärben. Läßt man z. B. Luft zur tiefgrünen äth. Lsg. der Na-Verb. des *Dibiphenylketons* treten, so entsteht unter Entfärbung Dibiphenylketon und Na-Peroxyd. Mit Jod bildet sich neben NaJ gleichfalls das Keton. Durch Methyljodid wird die grüne äth. Lsg. gelb und scheidet Keton und NaJ ab; die gelbe Lsg. wird durch W. farblos und liefert *Dibiphenylmethylcarbinol*, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C(CH_2)OH$. — W. bewirkt nicht, wie bei der Na-Verb. des Benzophenons, die B. eines Pinakons, sondern es entsteht stets Dibiphenylketon und Dibiphenylcarbinol. — Durch Einw. von $1,5\%$ ig. Na-Amalgam auf die trockne äth. Lsg. von *Benzpinakon* erhält man dieselbe Na-Verb. wie aus Benzophenon.

P. Pfeiffer und S. Sergiewskaja, *p*-Aminostilben. Beim Erhitzen von *p*-Nitrophenyllessigsäure mit Benzaldehyd in Ggw. von etwas Piperidin auf 150–160° entsteht das *p*-Nitrostilben, indem sich aus der intermediär entstehenden *p*-Nitrostilben-*μ*-carbonsäure (vgl. WALTHER, WETZLICH, Journ. f. prakt. Ch. [2] 61. 181; C. 1900. I. 909) CO₂ abspaltet; es entsteht auch direkt aus der S. bei 160° in Ggw. von Piperidin. Das Piperidin wirkt bei diesem Vorgang in doppelter Hinsicht als Katalysator; einerseits beschleunigt es die Kondensation, und andererseits bedingt es die Abspaltung der CO₂.

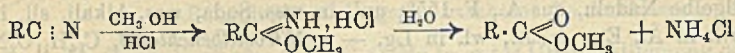
Experimenteller Teil. *p*-Nitrostilben, C₁₄H₁₁O₂N = C₆H₅·CH : CH·C₆H₄·NO₂, hellgelbe Nadeln, aus A., F. 155°; unl. in wss. Soda, wss. Alkali, sl. in Chlf., Bzl., gut l. in Ä., Eg., w. A., wl. in Lg. — *p*-Nitrostilbenchlorid, C₁₄H₁₁O₂NCl₂ = C₆H₅·CHCl·CHCl·C₆H₄·NO₂, B. aus *p*-Nitrostilben in Chlf. mit Cl bei gewöhnlicher Temp.; farblose, flache Nadeln, aus h. A., F. konstant bei 152°; sl. in Chlf., Bzl., gut l. in Ä., Eg., h. A., wl. in Lg. — *p*-Nitrostilbenbromid, C₁₄H₁₁O₂NBr₂ = C₆H₅·CHBr·CHBr·C₆H₄·NH₂, B. ebenso mit Br; farblose, flache Nadeln, aus A., F. 198°; gut l. in Ä., Bzl., Chlf., h. A., h. Eg., wl. in Lg. — *p*-Aminostilben, C₁₄H₁₃N = C₆H₅·CH : CH·C₆H₄·NH₂, B. aus der Nitroverb. mit einer Lsg. von Zinnchlorür in mit HCl gesättigtem Eg., zuletzt auf dem Wasserbade. Nadeln, aus A., F. 151–152°; das ganz reine Amin, das man aus der alkoh. Lsg. des Chlorhydrats mit wss. NH₃ erhält (Blättchen), ist völlig farblos; am Licht wird es aber schnell gelb; das *p*-Aminostilben unterscheidet sich also wesentlich von dem analog konstituierten Azokörper C₆H₅·N : N·C₆H₄·NH₂, dem Anilingelb; die Äthylenlücke hat eben so schwach chromophoren Charakter, daß selbst die Einführung einer auxochromen Aminogruppe in das Stilbenmolekül noch nicht genügt, um eine farbige Verb. zu erzeugen. Das *p*-Aminostilben ist gut l. in h. A., Bzl., Eg.; die Lsgg. besitzen eine schwach gelbliche Farbe; unl. in W., wl. in h., verd. HCl. — C₁₄H₁₃N·HCl : Blättchen, aus A. + wss. HCl, färbt sich beim Erhitzen braun und schm. bei 245–250° zu einer roten Fl.; färbt sich am Licht bald gelb; l. farblos in h. Eg., mit hellgelber Farbe in h. A., die alkoh. Lsg. wird auf Zusatz von Ammoniak entfärbt; beim Kochen mit W. tritt Hydrolyse ein unter Abscheidung eines weißen Pulvers, das sich auf Zusatz von HCl löst; beim Erkalten kristallisiert dann das Chlorhydrat in Form von Nadeln aus. — *Acetyl-p*-aminostilben, C₁₆H₁₅ON, farbloses, krystallinisches Pulver, aus A., F. 225°; gut l. in Eg., A., Chlf., Bzl., schwerer in Ä., wl. in Lg. — *Benzoyl-p*-aminostilben, C₂₁H₁₇ON, farblose Blättchen, aus viel h. Bzl., F. 244–245°; wl. in h. Bzl., h. A., kaum l. in sd. Ä., Lg.; wird beim Kochen mit alkoh. KOH leicht verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1107–12. 6/5. [3/4.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) BUSCH.

P. Pfeiffer und K. Matton, *Zur Kenntnis der Stilben-o-carbonsäuren*. Die vorliegende Arbeit bezweckt einen weiteren Ausbau der Chemie der carboxylierten Stilbene der *o*-Reihe; die Verb. sollen zu stereochemischen Unters. verwendet werden. — Die *o,p*-disubstituierten Toluole reagieren außer mit aromat. Aldehyden (vgl. THIELE, ESCALES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2842; ULLMANN, GSCHWIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2291; C. 1901. II. 989; 1908. II. 598) auch leicht mit Phthalonsäure, wobei sich unter Abspaltung von CO₂ und W. Stilben-*o*-carbonsäuren bilden, nach dem Schema:



Daß bei dieser Rk. die COOH-Gruppe des —CO·COOH-Radikals abgespalten

wird, geht daraus hervor, daß Benzoylameisensäure beim Erwärmen mit o-Nitro-p-tolunitril und Piperidin glatt in p-Cyan-o-nitrostilben übergeht. — Die auf diese Weise dargestellten beiden isomeren SS., die p-Cyan-o-nitro- u. die o-Cyan-p-nitro-carbonsäure, zeigen ein verschiedenes Verhalten gegen chlorwasserstoffhaltigen Methylalkohol, desgleichen auch die carboxylfreien Cyannitrostilbene und auch die beiden entsprechenden isomeren Nitrotolunitrile; die o-Cyanverb. sind gegen h., methyl- u. äthylalkoholische HCl durchaus stabil, dagegen lassen sich die p-Cyanverb. leicht in die entsprechenden Ester verwandeln. Nun ist wohl sicher, daß bei diesen Rkk. als Zwischenprodd. salzsaure Iminoäther auftreten:



mithin stehen die Resultate der Vf. in guter Übereinstimmung mit der von PINNER festgestellten Tatsache, daß diejenigen Nitrile, welche eine zum Cyanradikal o-ständige Methylgruppe enthalten, unter normalen Bedingungen keine Iminoäther geben. Ob die aufgefundenen Reaktionsunterschiede durch sterische Ursachen bedingt werden oder etwa durch Ursachen energetischer Natur, konnte noch nicht entschieden werden.

Experimenteller Teil. *o',p'-Dinitrostilben-o-carbonsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, B. aus Phthalonsäure u. o,p-Dinitrotoluol in Ggw. von Piperidin bei 150°; gelbe Kryställchen, aus wenig h. Eg., F. 176—177° bei langsamem Erwärmen; ll. in Pyridin, Aceton, gut l. in A., Methylalkohol, Eg., wl. in Bzl., Ä., unl. in niedrig siedendem Lg.; entfärbt KMnO_4 in Pyridin; l. in wss. Soda. $(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2)_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$: hellgelbe, flache Nadelchen. — *p',o'-Cyannitrostilben-o-carbonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2 = \text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CN}$, B. aus p-Cyan-o-nitrotoluol mit Phthalonsäure u. Piperidin bei 150°; gelbe Nadelchen, aus p-Kresol, F. 227°, ll. in Pyridin, gut l. in A., Methylalkohol, Eg., Aceton, wl. in h. Bzl., h. Ä., unl. in Lg., l. in wss. Soda; entfärbt KMnO_4 in Pyridin. $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$; gelbe Blättchen. — *o',p'-Cyannitrostilben-o-carbonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2 = \text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CN}$, B. in analoger Weise aus p-Nitro-o-tolunitril; hellgelbe, nadelförmige Krystalle, aus wenig w. Eg., F. 182°; ll. in Pyridin, gut l. in h. A., Methylalkohol, h. Eg., k. Aceton, wl. in sd. Bzl., h. Ä., unl. in niedrig siedendem Lg.; ll. in wss. Soda. $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Ca}$: hellgelbe Nadelchen. Bleibt bei ca. 4-stdg. Erwärmen mit wss. HCl auf 150—160° oder ca. 6-stdg. Erwärmen mit HCl-gesättigtem Eg. auf 170—180° unverändert. Gibt mit alkoh. HCl bei 120° den *o',p'-Cyannitrostilben-o-carbonsäureäthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CN}$, den man auch aus der S. in A. mit HCl-Gas erhält; gelbe Blättchen, aus wenig h. A., F. 133°, beim langsamen Verdunsten entstehen Nadeln, die bei schneller Umkrystallisation in die Blättchen übergehen; gut l. in Eg., Aceton, Bzl., etwas weniger in Methylalkohol u. A., unl. in wss. Soda.

p-Nitrostilben-o-carbonsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{HOOC} \cdot (\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, B. durch Kondensation von Benzaldehyd mit dem Methyl ester der p-Nitro-o-toluylsäure in Ggw. von Piperidin bei 200°; gelbe, federartige Nadelchen, aus 40% ig. wss. A., F. 206°, sintert vorher zusammen; ll. in Aceton, gut l. in Methylalkohol, A., Ä., Eg., h. Bzl., kaum l. in h., niedrig siedendem Lg.; l. in k., wss. Soda; sie entfärbt KMnO_4 in Pyridin. $(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N})_2\text{Ba}$: gelbe Krystalle. — *o'-Nitrostilben-o',p'-dicarbonsäuremethylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{COOCH}_3$, B. aus p',o'-Cyannitrostilben-o-carbonsäure in h. Methylalkohol mit HCl-Gas auf dem Wasserbade; hellgelbe, filzartige Nadelchen, aus 95% ig. A., F. 138°; gut l. in Eg., Ä., Aceton, Bzl., etwas weniger in Methylalkohol, A., kaum l. in Lg., unl. in wss. Soda. — *o'-Nitrostilben-o',p'-dicarbonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N} = \text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{COOH}$, B. aus dem Dimethylester der S. mit einer Mischung von 1 Tl.

konz. H_2SO_4 , 1 Tl. Eg. u. 1 Tl. W. bei Wasserbadtemp.; hellgelbe Nadelchen, aus m-Kresol, F. 257°, sintert schon vorher zusammen; sl. in Pyridin, Aceton, gut l. in Eg, Methylalkohol, A., kaum l. in h. Bzl., unl. in Lg., sl. in wss. Soda; entfärbt $KMnO_4$ in Pyridin. $(C_{16}H_{10}O_6N)_2Ba$: hellgelbe Nadelchen. — *p-Nitrostilben-o, o'-dicarbonsäure*, $C_{16}H_{10}O_6N = HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2)COOH$, B. aus o', p'-Cyanrostilben-o-carbonsäure mit konz. H_2SO_4 und Kochen des Reaktionsprod., das ein blauschwarzes, in A. tief rotweinfarben l. Kaliumsalz bildet, mit einer wss. Lsg. von Soda; gelbe Nadelchen, aus m-Kresol, F. 248°, sintert vorher zusammen; sl. in Pyridin, gut l. in w. Eg., w. A., Methylalkohol, Aceton, wl. in h. Bzl., unl. in h. Lg.; entfärbt $KMnO_4$ in Pyridin; das Ba-Salz krystallisiert mit 2 Mol. W.

p-Cyan-o-nitrostilben, $C_8H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$, B. aus o-Nitro-p-tolunitril u. Benzoylameisensäure in Ggw. von Piperidin bei 120—140°; gelbe, flache Nadeln oder Blättchen, aus Eg., F. 168—170°. — *o-Nitrostilben-p-carbonsäuremethylester*, $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2CH_3$, B. aus p-Cyan-o-nitrostilben in absol. Methylalkohol mit trockenem HCl-Gas auf dem Wasserbade; durchsichtige Nadeln, aus A. oder Methylalkohol, F. 122°; gut l. in Ä., Bzl., h. A., wl. in h., leicht siedendem Lg., unl. in wss. Soda; wird durch Erwärmen mit wss.-alkoh. Soda verscift. — *o-Nitrostilben-p-carbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2C_2H_5$, B. analog dem Methylester; durchsichtige, hellgelbe Nadeln, aus A., F. 124—125°; gut l. in Ä., Bzl., h. A., etwas l. in h., leicht siedendem Lg., unl. in wss. Soda. Beim Erwärmen mit wss.-alkoh. Soda auf dem Wasserbad entsteht das gelbe Na-Salz der S. Die Säure selbst bildet tiefgelbe Nadelchen, aus A., F. 233—234°. — Verss. zur Veresterung des o-Cyan-p-nitrostilbens führten nicht zum Ziel. — *o-Nitro-p-tolunitril*, $H_3C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$, läßt sich mit Methylalkohol und HCl glatt in den *Methylester der o-Nitro-p-toluylsäure* verwandeln; dagegen gelingt es nicht, aus dem isomeren p-Nitro-o-tolunitril den entsprechenden Ester darzustellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1113—24. 6/5. [3/4.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.)

BUSCH.

Siegfried Ruhemann, *Triketohydrindenhydrat*. Teil III. *Seine Beziehung zum Alloxan*. Das Verhalten des Triketohydrindenhydrats gegen Aminosäuren (S. 149) ist dem des Alloxans (vgl. HURTLEY, WOOTTON, S. 1350) so ähnlich, daß man zu der Annahme geführt wird, der auftretenden Blaufärbung gehe die B. einer dem Alloxantin entsprechenden Verb. voraus. Diese entsteht denn auch bei Einw. von H_2S auf Triketohydrindenhydrat u. zeigt die erwarteten Eigenschaften, so daß sie zweckmäßig Hydrindantin genannt wird. Da das Triketohydrindenhydrat im Gegensatz zu den Diketopyrrolinen farblos ist, so sollte es keine chinoide Konstitution haben, was auch für das Alloxan (vgl. HANTZSCH, ROBISON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 92; C. 1910. I. 622) gelten würde. Dem ebenfalls farblosen Hydrindantin käme dann die Formel I. zu, die der Alloxantinformel von SLIMMER und STIEGLITZ entspricht, und von der sich die Chromosalze nach eingetretener Enolisierung ableiten lassen. Allerdings würde hiernach die Existenz zweier Na-Salze, eines roten und eines blauen, nicht zu erklären sein.

Experimentelles. *Triketohydrindenhydrat* kann, wie aus α -Hydrindon, so auch aus β -Hydrindon u. 1,3-Diketohydrinden durch Kondensation mit p-Nitrosodimethylanilin u. Spaltung der entstehenden Aniloverbb. dargestellt werden, doch sind damit keine präparativen Vorteile verbunden. — *2-Dimethylaminoanilo-1,3-diketohydrinden*, $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4 \langle CO \rangle_2 C : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, aus 1,3-Diketohydrinden u. Nitrosodimethylanilin beim Erhitzen in A., blaugrüne Nadeln aus A., F. 211° (Zers.), liefert beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 Triketohydrindenhydrat. —

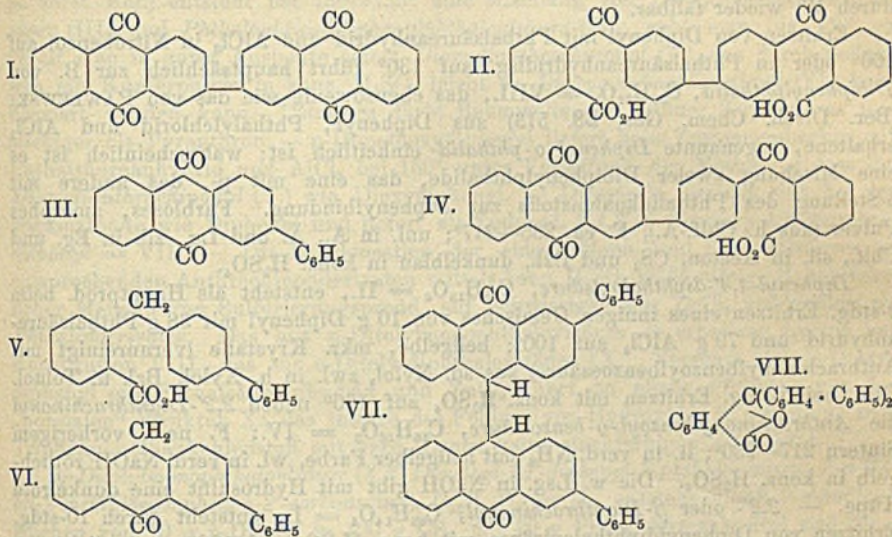
1,3-bis(*p*-Dimethylaminoanilo)- β -hydrindon, $C_9H_4\langle[C(:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2)]_2\rangle CO$, bronzefarbige Nadeln aus Chlf., F. 214° (Zers.). — *Hydrindantin*, $C_{18}H_{10}O_6$ (I.), aus Triketohydrindenhydrat beim Sättigen der wss. Lsg. mit H_2S , farblose Prismen mit $2H_2O$ aus Aceton, die bei 200° rot werden u. sich bei 236° zers.; wird durch NH_3 tief rotviolett gefärbt, swl. in sd. W.; ll. in wss. Na_2CO_3 mit roter, in $NaOH$ mit blauer Farbe; beide alkal. Lsgg. werden durch Sauerstoff entfärbt, worauf sie das Na-Salz der *o*-Carboxymandelsäure enthalten, das auch aus Triketohydrindenhydrat bei Einw. von Alkali entsteht. — Die Rk. des *Triketohydrindenhydrats mit Aminosäuren* setzt nicht nur die unsubstituierte, aliphatisch gebundene NH_2 -Gruppe, sondern auch das freie Carboxyl voraus; bemerkenswert ist, daß Triketohydrindenhydrat mit Glutamin eine blaue, mit Asparagin aber eine rote Färbung gibt, während beide SS. die normale Blaufärbung zeigen. — Wegen der physiologischen Wrkgg. des Triketohydrindenhydrats sei auf das Original verwiesen. (Journ. Chem. Soc. London 99. 792—800. April. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Harry Shipley Fry, *Einige Anwendungen des Elektronenbegriffs der positiven und negativen Wertigkeit. III. Dynamische Formeln und das Ultravioletabsorptionsspektrum des Naphthalins.* (Vgl. S. 1628.) Der Begriff der positiven und negativen Wertigkeit wird auf die das Naphthalin aufbauenden Atome ausgedehnt. Die erhaltenen Resultate stützen die Annahme, daß die Schwingungsfrequenzen der Absorptionsbanden einer gegebenen Verb. Funktionen der Zahl der an den Systemen dynamischer Gleichgewichte ihrer Elektromeren beteiligten kontraplex-diplexen Übergänge sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 591—600. 5/5. [15/2. 18/1.*] Univ. of Cincinnati. Dep. of Chemistry.) LEIMBACH.

Roland Scholl und Werner Neovius, *Einführung mehrerer Phthalsäurereste in aromatische Verbindungen. I. Versuche mit Diphenyl.* (Vgl. SCHOLL, LIESE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 512; C. 1910. I. 1027.) Ziel der Verss. war die Darst. von 2,2'-Dianthrachinonyl (I.), über *Diphenyldiphthaloylsäure* (II.), deren Synthese aus Diphenyl u. Phthalsäureanhydrid mittels $AlCl_3$ bewirkt wurde. — *Diphenyl* reagiert mit Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ unter den üblichen Bedingungen der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion — Verwendung verschiedener Lösungsmittel, bezw. Verdünnungsmittel, wie CS_2 , Lg., Nitrobenzol, Phthalsäureanhydrid selbst, und verschieden hoher Temp. — nicht in der gewünschten Richtung; abgesehen von ferner liegenden Prodd. entstand stets nur die *Diphenylmonophthaloylsäure*, $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$, von ELBS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 41. 147; C. 90. I. 483) und KAISER (LIEBIGS Ann. 257. 95; C. 90. I. 862). Auch wenn man diese S. isoliert und nun von neuem der Einw. von Phthalsäureanhydrid u. $AlCl_3$ unter obigen Bedingungen aussetzt, entsteht keine Diphenyldiphthaloylsäure, sondern, so weit das Ausgangsmaterial überhaupt verändert wird, 2-Phenylanthrachinon (III.) neben einem hochmolekularen Kondensationsprod. von unbekannter Konstitution. Auch 2-Phenylanthrachinon reagiert nicht weiter mit Phthalsäureanhydrid. — Bäckt man indes *Diphenyl* mit Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ ohne Lösungsmittel bei 100° zusammen, so entsteht ein Gemisch von wenig Diphenylmonophthaloylsäure (*Phenylbenzoyl-o-benzoesäure*) und 2-Phenylanthrachinon (III.) mit viel *Diphenyldiphthaloylsäure* (II.) u. deren einseitigem Kondensationsprod., der *Anthrachinonylbenzoyl-o-benzoesäure* (IV.). Handelt es sich um die Gewinnung von 2,2'-Dianthrachinonyl (I.), so kondensiert man das Gemisch ohne Isolierung der Reaktionsprod. sofort mit konz. H_2SO_4 weiter.

Diphenyl-4-monophthaloylsäure (*Phenylbenzoyl-o-benzoesäure* oder *4-Phenylbenzophenon-2'-carbonsäure*) entsteht durch 4-stdg. Erhitzen von Diphenyl in CS_2 mit Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ auf dem Wasserbad; F. 225—226°. Das in W. ll.

Na-Salz kristallisiert gut. — In Nitrobenzol bei 105—108° entsteht etwas Phenylanthrachinon und daneben ein hellbraunes, in CH_3OH und alkoh. KOH unl., nicht küpendes, in konz. H_2SO_4 rot l. Prod. der annähernden Zus. $\text{C}_{60}\text{H}_{38}\text{O}_7$. — Kondensation der Diphenylmonophthaloylsäure zu 2-Phenylanthrachinon erfolgt in weniger glatter Weise durch Erhitzen der S. für sich auf 340°, mit AlCl_3 auf 150—160°, Benzolsulfosäure auf 210°, PCl_5 auf 200—210°, am besten durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Schmelzen mit dem 5-fachen Gewicht ZnCl_2 bei 280—285°. 2-Phenylanthrachinon, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{III}$, hellgelbe Nadeln (aus CH_3OH), F. 160—161°; zll. in A., Ä., Chlf. , CS_2 , Aceton, Bzl., schwerer in Eg. u. CCl_4 , wl. in konz. H_2SO_4 . — Gibt mit alkoh. KOH unter Reduktion zu Phenylanthrahydrochinon rasch eine dunkelrote Lsg., deren Farbe beim Erkalten und Schütteln mit Luft wieder verschwindet.



Die Reduktion der Phenylbenzoyl-o-benzoesäure zur Phenylbenzyl-o-benzoesäure (4-Phenyldiphenylmethan-2-carbonsäure = V.) erfolgt quantitativ durch 144-stdg. Kochen mit 2-n. NaOH , Zinkstaub und ammoniakalischer Kupferlsg.; weniger rein entsteht Phenylbenzyl-o-benzoesäure (F. 185—186°, aus A.) durch 4-stdg. Erhitzen von Phenylbenzoyl-o-benzoesäure mit HJ vom Kp. 127° und rotem P im Rohr auf 134—135°. (Anmerkung. Benzyl-o-benzoesäure erhält man am besten durch 72-stdg. Kochen von o-Benzoylbenzoesäure mit konz. wss. NH_3 , Zinkstaub und ammoniakalischer Kupferlsg.; bei Verwendung von KOH oder NaOH statt NH_3 ist die Ausbeute viel geringer. Die Lsg. der Benzoyl-o-benzoesäure in Vitriolöl ist k. und b. gelb, die des Benzhydrol-o-benzoesäurelactons gelb, bei 160—170° grün, die der Benzyl-o-benzoesäure hellgelb, bei 140° rot). — Durch 4-stdg. Erhitzen von Phenylbenzoyl-o-benzoesäure mit HJ und rotem P auf 140—145° im Rohr erhält man 2-Phenyl-9,10-dihydroanthracen, $\text{C}_{20}\text{H}_{16} = \text{C}_6\text{H}_4 \langle \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \rangle \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; schwach gelbliche Krystalle (aus Eg.), F. 93—96°; ll. in k. Chlf. , Aceton, CS_2 , CCl_4 , schwerer in Ä. und Eg. Gibt mit CrO_3 in sd. Eg. 2-Phenylanthrachinon.

Phenylbenzyl-o-benzoesäure läßt sich durch konz. H_2SO_4 nicht in Phenylanthron umwandeln, da die Sulfurierung mit größerer Geschwindigkeit verläuft als die Kondensation; schon nach 2-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temp. ist alles in Sulfosäure verwandelt, die sich aus der mit W. mäßig verd., k. Lsg. in mkr., in W. u. A. ll. Nadeln abscheidet. Dagegen entsteht 2-Phenylanthron, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O} = \text{VI}$,

durch Schmelzen der S. mit Natriumamid, am besten mit der 3-fachen Menge $ZnCl_2$ bei $180-185^\circ$ (20 Min.); fast farblose Krystalle (aus A.), F. $144-145^\circ$; ll. in k. Aceton, CS_2 , Chlf., w. Eg., 20 Tln. sd. A., wl. in Lg., rötlichgelb mit grünlichgelber Fluorescenz in konz. H_2SO_4 . In sd. verd. NaOH löst es sich mit gelber Farbe und starker gelber Fluorescenz unter Umwandlung in Phenylanthranol. Mit Br oder CrO_3 in h. Eg. entsteht *2-Phenylanthrachinon*. Arbeitet man mit der berechneten Menge CrO_3 bei gewöhnlicher Temp., so sind dem Phenylanthron beträchtliche Mengen *2,2'-Diphenyl-10,10'-dianthron-9,9*, $C_{40}H_{20}O_2 = VII.$, beigemengt. Reiner und in besserer Ausbeute gewinnt man dies aus *2-Phenylanthron* mit $FeCl_3$ in sd. Eg.; weiße Kryställchen (aus sd. Toluol), F. $222-222,5^\circ$. Unl. in wss. NaOH, ll. unter Enolisierung in alkoh. KOH mit rötlichgelber Farbe und daraus durch W. wieder fällbar.

Erhitzen von Diphenyl mit Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol auf 100° oder in Phthalsäureanhydridlsg. auf 130° führt hauptsächlich zur B. von *Dibiphenylphthalid*, $C_{32}H_{22}O_2 = VIII.$, das ebensowenig wie das von PAWLEWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 513) aus Diphenyl, Phthalylechlorid und $AlCl_3$ erhaltene, sogenannte *Diphenyl-o-phthalid* einheitlich ist; wahrscheinlich ist es eine Mischung zweier Dibiphenylphthalide, das eine mit p-, das andere mit o-Stellung des Phthalidkohlensstoffes zur Diphenylbindung. Farbloses, amorphes Pulver (aus h. Chlf.-A.), F. ca. $235-247^\circ$; unl. in A., Ä. und Lg., zll. in Eg. und Chlf., sll. in Aceton, CS_2 und Bzl., dunkelblau in konz. H_2SO_4 .

Diphenyl-4,4'-diphthaloylsäure, $C_{28}H_{18}O_6 = II.$, entsteht als Hauptprod. beim 9-stdg. Erhitzen eines innigen Gemisches von 10 g Diphenyl mit 38 g Phthalsäureanhydrid und 79 g $AlCl_3$ auf 100° ; hellgelbe, mkr. Krystalle (verunreinigt mit Anthrachinonylbenzoylbenzoesäure) aus sd. Xylol, zwl. in h. Xylol, Bzl. u. Toluol. Gibt bei 5-stdg. Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 100° neben *2,2'-Dianthrachinonyl* die *Anthrachinonylbenzoyl-o-benzoesäure*, $C_{28}H_{16}O_6 = IV.$; F. nach vorherigem Sintern $217-230^\circ$; ll. in verd. NH_3 mit hellgelber Farbe, wl. in verd. NaOH rötlichgelb in konz. H_2SO_4 . Die w. Lsg. in NaOH gibt mit Hydrosulfit eine dunkelrote Küpe. — *2,2'-* oder β -*Dianthrachinonyl*, $C_{28}H_{14}O_4 = I.$, entsteht durch 10-stdg. Erhitzen von Diphenyldiphthaloylsäure mit konz. H_2SO_4 auf 100° ; bräunlichgelbe Nadelchen (aus 60 Tln. sd. Nitrobenzol), F. $387-388^\circ$ (unkorr.). Fast unl. in sd. Eg. und tiefsd. Mitteln, hellgelb in konz. H_2SO_4 , rötlichbraun in h., alkal. Hydrosulfit. (Anmerkung. Diphenyldiphthaloylsäure ist nicht nach GRIGNARD über *p-Dibromdiphenyl* zu gewinnen, da dieses mit Mg nicht reagiert. Es entsteht besser als nach FITTIG durch 3-stdg. Kochen von 1 Mol. Diphenyl mit 4 Mol. Br in Eg. Ausbeute 70,6%.)

2,2'-Dianthrachinonyl aus *2-Jodanthrachinon*. (Mitbearbeitet von Karl Holdermann.) Das aus W. durch konz. H_2SO_4 oder A. leicht krystallinisch fällbare *Anthrachinonyl-2-diazoniumsulfat* (aus *2-Aminoanthrachinon*) gibt in wss. Lsg. mit KJ in 53,4% Ausbeute *2-Jodanthrachinon*, aus dem beim Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Kupferpulver auf $230-240^\circ$, dann 300° *2,2'-Dianthrachinonyl* erhalten wird. — *Dinitro-2,2'-dianthrachinonyl*, $C_{28}H_{12}O_6N_2$, aus *Dianthrachinonyl* beim $5\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit HNO_3 (1,45); undeutlich krystallinisch (aus sd. Nitrobenzol), F. unscharf ca. 300° ; wahrscheinlich nicht einheitlich. Fast unl. in tiefsd. Mitteln, zll. in sd. Nitrobenzol. — *Diamino-2,2'-dianthrachinonyl*, $C_{28}H_{16}O_4N_2$, aus der Dinitroverb. mit sd. wss. Na_2S (1 Stde.); rotbraunes Pulver, F. über 400° . Gibt mit w. alkal. Hydrosulfit eine dunkelrotbraune Küpe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1075—90. 6/5. [6/4.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule, und Graz.)

HÖHN.

R. Scholl und Chr. Seer, *Einführung mehrerer Phthalsäurereste in aromatische Verbindungen. II. Versuche mit Derivaten des Diphenyls.* (Vgl. vorstehendes Ref.)

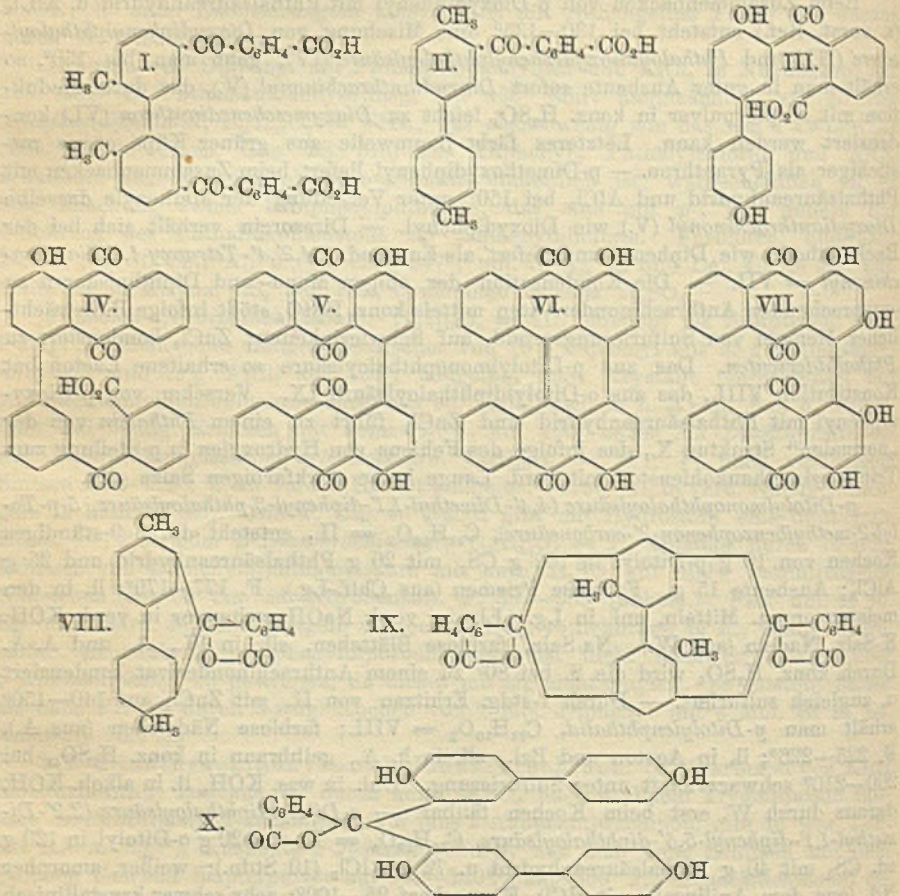
Bei *o*-Ditolyl führt die FRIEDEL-CRAFTSSche Rk. mit Phthalsäureanhydrid unter Verwendung eines Lösungsmittels leicht zur B. einer *o*-Ditolyldiphthaloylsäure (I.), während *p*-Ditolyl wie Diphenyl nur in *p*-Ditolylmonophthaloylsäure (II.) umgewandelt wird. Noch schwieriger als *p*-Ditolyl u. nur unter Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel reagiert *p*-Dimethoxydiphenyl, das sich aber im übrigen in seinem Verhalten dem *p*-Ditolyl anschließt und unter Verseifung der Methoxyle *p*-Dioxydiphenylmonophthaloylsäure (III.) liefert, während *p*-Dioxydiphenyl selbst unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird. Die Orientierung bei obigen Rkk. läßt sich dahin verallgemeinern, daß Alkyle auf neue Substituenten des Benzolkerns durchweg stärker orientierend wirken als Aryle.

Beim Zusammenbacken von *p*-Dioxydiphenyl mit Phthalsäureanhydrid u. AlCl_3 (s. vorst. Ref.) entsteht bei $130\text{--}135^\circ$ eine Mischung von *Dioxydiphenylphthaloylsäure* (III.) und *Phthaloyldioxydiphenylphthaloylsäure* (IV); geht man bis 150° , so erhält man in guter Ausbeute sofort *Dioxydianthrachinonyl* (V.), das durch Reduktion mit Kupferpulver in konz. H_2SO_4 leicht zu *Dioxymesobenzdianthron* (VI.) kondensiert werden kann. Letzteres färbt Baumwolle aus grüner Küpe etwas rotstichiger als Pyranthron. — *p*-Dimethoxydiphenyl liefert beim Zusammenbacken mit Phthalsäureanhydrid und AlCl_3 bei 150° unter Verseifung der Methoxyle dasselbe *Dioxydianthrachinonyl* (V.) wie Dioxydiphenyl. — Diresorcin verhält sich bei der Backmethode wie Diphenol und liefert als Endprod. *2,4,2',4'-Tetraoxy-1,1'-dianthrachinonyl* = VII. — Die Kondensation der obigen Mono- und Diphtalsäuren zu entsprechenden Anthrachinonderivaten mittels konz. H_2SO_4 stößt infolge B. beträchtlicher Mengen von Sulfurierungsprodd. auf Schwierigkeiten; ZnCl_2 kondensiert zu *Phthalidderivaten*. Das aus *p*-Ditolylmonophthaloylsäure so erhaltene Lacton hat Konstitution VIII., das aus *o*-Ditolyldiphthaloylsäure IX. Verschm. von *p*-Dioxydiphenyl mit Phthalsäureanhydrid und ZnCl_2 führt zu einem *Phthalein* von der „normalen“ Struktur X., das infolge des Fehlens von Hydroxylen in *p*-Stellung zum Triphenylmethankohlenstoff mit verd. Lauge keine starkfarbigen Salze gibt.

p-Ditolylmonophthaloylsäure (*4,4'*-Dimethyl-1,1'-diphenyl-3-phthaloylsäure, *5-p*-Tolyl-2-methylbenzophenon-2'-carbonsäure), $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3$ = II., entsteht durch 9-stündiges Kochen von 10 g *p*-Ditolyl in 100 g CS_2 mit 20 g Phthalsäureanhydrid und 25 g AlCl_3 ; Ausbeute 15 g. Farblose Prismen (aus Chlf.-Lg.), F. $177\text{--}179^\circ$; ll. in den meisten organ. Mitteln, unl. in Lg. Ll. in verd. NaOH , schwerer in verd. KOH . K-Salz, Nadeln (aus W.). Na-Salz, farblose Blättchen, sil. in W., A. und A.-Ä. Durch konz. H_2SO_4 wird die S. bei 80° zu einem Anthrachinonderivat kondensiert u. zugleich sulfuriert. — Durch 1-stdg. Erhitzen von II. mit ZnCl_2 auf $140\text{--}150^\circ$ erhält man *p*-Ditolylenphthalid, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$ = VIII.; farblose Nadelchen (aus A.), F. $225\text{--}226^\circ$; ll. in Aceton und Bzl., zll. in h. A., gelbbraun in konz. H_2SO_4 , bei $200\text{--}210^\circ$ schwarzviolett unter Sulfurierung. Unl. in wss. KOH , ll. in alkoh. KOH , daraus durch W. erst beim Kochen fällbar. — *o*-Ditolyldiphthaloylsäure (*2,2'*-Dimethyl-1,1'-diphenyl-5,5'-diphthaloylsäure, $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_6$ = I., aus 20 g *o*-Ditolyl in 120 g sd. CS_2 mit 40 g Phthalsäureanhydrid u. 72 g AlCl_3 (10 Stdn.); weißer, amorpher Nd. (aus dem Anilinsalz mit HCl), F. unscharf $95\text{--}100^\circ$; sehr schwer krystallinisch zu erhalten, z. B. aus Xylol. Zll. in A., Aceton, Eg., Bzl. Rot l. in konz. H_2SO_4 ; schon bei $50\text{--}53^\circ$ erfolgt einseitige Kondensation zu einem Anthrachinonderivat unter langsamer Sulfurierung. Durch kurzes Erhitzen mit H_2SO_4 auf höhere Temp. erhält man geringe Mengen von *3,3'*-Dimethyl-2,2'-dianthrachinonyl, $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_4$, das in befriedigender Ausbeute durch mehrstündiges Backen der S. mit AlCl_3 bei 105 bis 110° entsteht. Verschm. der S. I. mit ZnCl_2 bei $210\text{--}220^\circ$ führt zum Phthalidderivat IX.

Nach 7-stdg. Erhitzen von 2 g *p*-Dioxydiphenyl mit 6,5 g Phthalsäureanhydrid und 24 g Aluminiumchlorid auf $130\text{--}135^\circ$ und Zers. mit verd. HCl fällt aus der

ammoniakal. Lsg. des Reaktionsprod. CaCl_2 -Lsg. das unl. violette Ca-Salz der *Phthaloyldioxydiphenylphthaloylsäure*, $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_7$ = IV. (rotbraunes Krystallpulver aus verd. Essigsäure, F. 237–240°; violett l. in Alkalien und NH_3 , rot in alkal. Hydrosulfit. Na-Salz, rotbraune Kryställchen), während das Ca-Salz der *Dioxydiphenylphthaloylsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6$ = III., in Lsg. bleibt. Säure III. entsteht in besserer Ausbeute durch 6-stdg. Erhitzen von p-Dimethoxydiphenyl mit 2 Teilen Phthalsäureanhydrid und 1 Thl. AlCl_3 in 15 Thn. Nitrobenzol auf 70–80°; schwach hellgelber Nd., F. 75–80°. — *4,4'-Dioxy-1,1'-dianthrachinonyl*, $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_6$ = V, aus Diphenol oder Dianisol mit Phthalsäureanhydrid u. AlCl_3 bei 150°; braune Kryställchen (aus sd. Nitrobenzol, Anilin oder Cumol, worin es zll. ist), bei 325° dunkel,



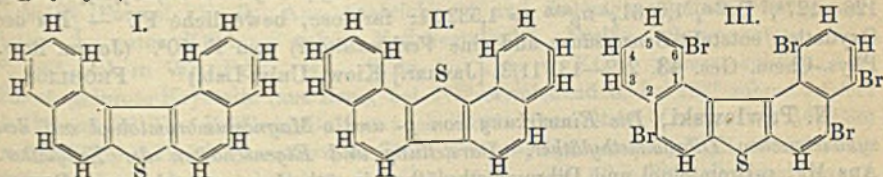
sublimiert bei 360° unzersetzt. Fast unl. in tiefsiedenden Mitteln, unl. in NH_3 und Sodalg., zwl. in verd. NaOH mit violetter Farbe und daraus sofort in violetten Sternchen des Na-Salzes krystallisierend. — *4,4'-Dioxybenzodanthron*, $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_4$ = VI., aus V. mit konz. H_2SO_4 und Kupferpulver bei 55–60°; kleine, rotbraune, metallisch grünlänzende Oktaeder (aus Cumol, Nitrobenzol oder Anilin, worin es zwl. ist), fast unl. in A. u. Eg. Die Lsgg. sind rot u. fluorescieren schwach braun. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist im auffallenden Licht violett, im durchfallenden kirschrot. NaOH löst schwer mit rötlicher Farbe, alkal. Hydrosulfit gibt beim Erwärmen eine grüne Küpe. — *Dibenzoylverb.*, $\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{O}_6$, orangegelbe Kryställchen (aus Chlf-

A.), F. 185—195° unter Zers.; sll. in h. Bzl. — Durch 7-stdg. Erhitzen von Diphenol mit Phthalsäureanhydrid u. $ZnCl_2$ auf 205° entsteht das *Phthalein* $C_{22}H_{22}O_6 = X$; hellbraune Flocken (aus sd. A.), sintert über 260°, F. ca. 300—310°. Schwach rotbraun l. in h. verd. NaOH. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rotbraun und wird beim Erwärmen grün unter B. eines den Anthrachinonkomplex enthaltenden Prod.

2,4,2',4'-Tetraoxy-1,1'-dianthrachinonyl, $C_{22}H_{14}O_8 = VII$, aus Diresorcin mit Phthalsäureanhydrid u. $AlCl_3$ bei 160°; hellgrüne Nadelchen (aus Nitrobenzol), verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schm. Gibt mit NaOH ein swl., violettes Na-Salz, mit Hydrosulfit eine grüne, beim Erwärmen in Rotbraun umschlagende Färbung. Konz. H_2SO_4 löst braun; beim Erwärmen der Lsg. mit Kupferpulver auf 100 bis 110° entsteht wahrscheinlich *2,4,2',4'-Tetraoxymesobenzdianthron*, das aus grüner Kåpe dunkelgrün färbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1091—1103. 6/5. [6/4.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule, u. Graz.) HÖHN.

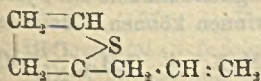
L. Marchlewski, *Über die Dualität der Chlorophyllane*. Bemerkungen zu TSWETT, S. 1217. (Biochem. Ztschr. 32. 332—33. 8/5. [27/3.] Mediz. chem. Lab. Univ. Krakau.) BLOCH.

Lanfry, *Über ein Dinaphthothiophen*. Den unter den Prodd. der Reaktion von Schwefel und Naphthalin bei Rotglut sich findenden schuppenartigen Körper (vgl. S. 814) erhält man mit einer Ausbeute von 0,3—0,5%. Er bildet, aus h. Bzl. kristallisiert, leichte, gelbliche, glänzende Schuppen, schm. bei 250,5° (korr.) und sd. ohne merkliche Zers. über 440°; er ist l. in Chlf. und CCl_4 , wl. in Eg., Aceton u. CS_2 , unl. in Alkoholen und Ä. Er hat die Zus. $C_{20}H_{14}S$ eines *Dinaphthothiophens* von der Formel I. oder II.; zwei Naphthalingruppen haben gemeinsame C-Atome mit einem Thiophenkern. Das von HENRIQUES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2993) beschriebene Dinaphthylenthiophen vom F. 147° ist das zweite der Isomeren. Bei der Oxydation mit Eg.-Chromsäure liefert die obige Verbindung *o*-Phthalsäure; mit überschüssigem Br HBr und mattgelbes *Hexabromdinaphthothiophen*, $C_{20}H_6Br_6S$ (wahrscheinlich III.), oder die entsprechende Verb. des Isomeren; es



schm. bei 260° zu einer braunen Fl. und wird von Eg.-Chromsäure zu 3,6-Dibromphthalsäure oxydiert. — Rauchende HNO_3 ist in der Kälte und bei 100° ohne Einw. auf Dinaphthothiophen; beim Kochen damit bildet sich ein *Tetranitrodinaphthothiophen*, $C_{20}H_6O_8N_4S$; gelbes Pulver; schm. gegen 210° zu einer orangen Fl.; l. in k. Aceton, wl. in h. Bzl. und Chlf., swl. in A., unl. in Ä., CS_2 und Eg.; die gelben Lsgg. sind sauer und färben sich mit Alkali rot. — H_2SO_4 von 66° Bé. verändert Dinaphthothiophen in der Kälte nicht, in der Hitze l. und schwärzt sie die Verb.; rauch. H_2SO_4 mit 10% SO_3 wirkt schon bei gewöhnlicher Temp. verkohlend. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1254—56. [8/5.*]) BLOCH.

E. Grischkewitsch-Trochimowski, *Die Einwirkung von Magnesiumjodthienyl auf Allylbromid*. Die magnesiumorganische Verb. nach GRIGNARD aus 52,5 g α -Jodthiophen und 6,3 g Mg in äth. Lsg. reagiert leicht mit 31 g Allylbromid unter B. von α -Allylthiophen, C_7H_8S (Formel nebenstehend). Farblose, unangenehm riechende Fl.; Kp.₇₃₂ 158,5—159°;

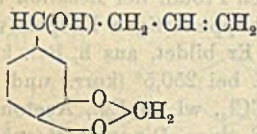


D.^{20,6} 1,0175, $n_D^{20,5} = 1,52813$; Ausbeute 10 g. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ -Lsg. α -Thiophencarbonsäure, F. 125—126°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 201—3. 11/3. 1911. [Dezember 1910.] Kiew. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

E. Grischkewitsch-Trochimowski, *Neue Methode zur Darstellung von α -Thiophenalddehyd und Derivaten*. Zu einer äth. Lsg. von 17 g α -Jodthiophen und 2,1 g Mg nach GRIGNARD wird die molekulare Menge (11,7 g) o-Ameisensäureester zugegeben und 5—6 Stdn. lang gekocht. Das Prod. wird mit Chlorammoniumlsg. zersetzt und aus der äth. Lsg. das Acetal des Thiophenalddehyds, $C_6H_4SO_2$, isoliert; D.^{17,4} 1,0571, $n_D^{17} = 1,49020$; farblose, gut riechende Fl. — α -Thiophenalddehyd, aus dem Acetal durch Kochen mit verd. HCl; Kp. 197—198°; Ausbeute 80%. — Bei der Oxydation des α -Thiophenalddehyds mit 1%ig. $KMnO_4$ -Lsg. entsteht α -Thiophencarbonsäure, F. 125—126°. — Mit einer 10%ig. Lsg. von NH_3 in A. entsteht das Hydramid des α -Thiophenalddehyds, $C_{15}H_{12}S_3N_2$, F. 111,5°, farblose, glänzende Blättchen; ll. in A., wl. in Ä., W.; wird von SS. leicht zersetzt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 204—7. 11/3. 1911. [Dezember 1910.] Kiew. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

N. Korjukin, *Über die Einwirkung von Magnesium auf ein Gemisch von Allylbromid und Piperonal*. Aus 20 g Allylbromid, 25 g Piperonal und 4 g Mg in äth. Lsg. entstand



nach REFORMATSKI-JAWORSKI 3,4-Methylenedioxybenzol-1-butenol, $C_{11}H_{12}O_3$, Kp.₂₄ 166—167°, D.^{25,6} 1,2016, $n_D^{23,0} = 1,55489$; farblose, dickfl., angenehm riechende Fl. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ -Lsg. entstand Piperonylsäure, $C_9H_6O_4$, F. 227—229°. — Ag- $C_9H_6O_4$; ll. in h. W. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 208—11. 11/3. [Jan.] Kiew. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

D. Klimenko, *Über die Einwirkung von Magnesium auf ein Gemisch von Allylbromid und Benzaldehyd*. Aus 5 g Mg, 25 g Allylbromid und 22,5 g Benzaldehyd entsteht nach REFORMATSKI-JAWORSKI Allylphenylcarbinol, $C_{10}H_{12}O$, Kp.₂₄ 126—127°, D.^{25,6} 1,0161, $n_D^{25,6} = 1,53251$; farblose, bewegliche Fl. — Bei der Oxydation entsteht Benzoesäure und eine Verbindung (?) vom F. 50°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 212—13. 11/3. [Januar.] Kiew. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

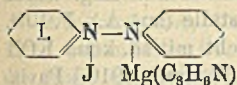
N. Pawlowski, *Die Einwirkung von p- und o-Magnesiumbromtoluol auf den symmetrischen Dibrommethyläther. Darstellung und Eigenschaften der Xylyläther*. Aus Mg, p-Bromtoluol and Dibrommethyläther in äth. Lsg. entsteht nach REFORMATSKI p-Xylyläther, $C_{16}H_{18}O$, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2O$, F. 61—62°; glänzende Blättchen; Kp. 310—311°; ll. in Ä., Bzl., Lg., l. in A. — Mit HBr-Lsg. (D. 1,49) im Einschmelzrohr entsteht p-Xylylbromid, Kp. 216—224°, F. 35°; mit HJ (D. 1,70) eine Verb., C_8H_9J , F. 45,5—46,5°, Nadeln im Licht zersetzlich. — Aus Mg, o-Bromtoluol und Dibrommethyläther entsteht o-Xylyläther, $C_{16}H_{18}O$, Kp.₂₈ 201—203°, D.^{19,8} 1,02189, $n_D^{19,8} = 1,55784$; mit HBr-Lsg. (D. 1,49) entsteht beim Erhitzen o-Xylylbromid, Kp. 215—220°; mit HJ-Lsg. (D. 1,70) eine Verb., C_8H_9J , F. 34°; Nadeln, im Licht zersetzlich. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 214—18. 11/3. [Januar.] Kiew. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

Bernardo Oddo, *Synthesen in der Indolgruppe. Alkylindole*. I. Mitteilung. (Vgl. S. 322.) Indol reagiert mit GRIGNARDSchem Reagens analog wie Pyrrol; in dieser Weise hat Vf. außer dem Additionsprod. des Jodmagnesiumindols mit Pyridin bisher nicht erhältliche höhere Homologe des Indols gewinnen können. Meist entstehen nach dem Schema: $C_8H_7N(MgX) + RX = MgX_2 + C_8H_4 \begin{matrix} < CR \\ > NH \end{matrix} CH$

am β -C-Atom substituierte Alkylderivate, manchmal tritt aber die Substitution auch am N-Atom ein.

Experimenteller Teil. *Indol* (1 Mol.) und Äthylmagnesiumjodid (2 Mol.) reagieren bereits in der Kälte, doch wird die dabei entstehende Verb., grünliches Öl, mit W. unter Rückbildung von Indol zers., läßt sich aber (1 Mol.) durch Pyridin als *Jodmagnesiumindolpyridin*, $C_{11}H_{11}N_2MgJ$ (Formel I.), weißflockiger, unbeständiger Nd., isolieren. — *Skatol* (β -Methylindol). B. Man destilliert aus der äth. Lsg. der metallorganischen Verb. unter Ausschluß der Feuchtigkeit den Ä. ab, fügt geringe Mengen von vorher geglühtem KCl hinzu u. kocht nach Zusatz von überschüssigem CH_3J etwa 15 Stdn. Weiße Schuppen (aus Lg.), C_8H_9N , F. 94,5°, mit den be-

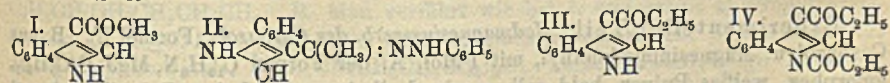


kannten Eigenschaften. In den Mutterlaugen fand sich eine nicht näher untersuchte Verb., Kryställchen (aus W.), ohne basische Eigenschaften, F. 197—200°. Unter anderen Bedingungen, z. B. bei etwa 12-stdg. Kochen entsteht

1-Methylindol, C_8H_9N , Pikrat, F. 150°, ferner das *N*- β -*Dimethylindol* von DEGEN (LIEBIGS Ann. 236. 163) (Pikrat, F. 140°), u. die oben erwähnte Verb., F. 197—200°. Analog dem β -Methylindol ließ sich auch durch 5-stdg. Erhitzen des vom Ä. befreiten bereits bekannte β -Äthylindol, $C_{10}H_{11}N$, Kp. 276—277° (Pikrat, F. 144,5°), gewinnen. — Im Anschluß an diese Unterss. teilt Vf. folgende *Farbenrkk. von Indolen* mit. *Skatol* gibt, in 2 Tropfen A. gel., mit einer gesättigten Mercuronitratlsg. einen gelben Nd., unl. in W.; *Indol* liefert unter denselben Bedingungen einen graugrünen Nd. Mit Mercurinitrat gibt Skatol einen hellgelben, Indol einen grauen Nd.; mit Mercurichlorid liefert Skatol, Indol und α -*Methylindol* einen weißen Nd. (Gazz. chim. ital. 41. I. 221—34. 17/4. 1911. [August 1910.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

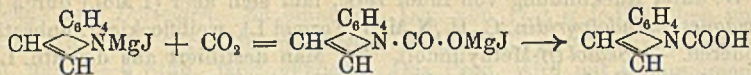
Bernardo Oddo und Luigi Sessa, *Synthesen in der Indolgruppe. Alkylindolyketone und Indolsäuren*. (Vgl. vorsteh. Ref.) a) β -*Acetylindol* (β -*Indolylmethylketon*), $C_{10}H_9ON$ (Formel I.). B. Aus Acetylchlorid und Jodmagnesiumindol in wasserfreiem Ä. unter Kühlung neben *N*- β -*Acetylindol*. Weiße Schuppen (aus Bzl.), F. 189°, wl. in W., PAe., Bzl., ll. in A., l. in w. KOH, unzers. sublimierbar. Pikrat, gelbrote Krystalle (aus Bzn.), bei 172° erweichend u. bei 183° schm. Liefert (1 Tl.) mit 20 Tln. KOH in Pulver nach ZATTI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 885) im Ag-Tiegel β -*Indolcarbonsäure*, F. 214°. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}N_3$ (Formel II.), B. aus 0,75 g Indolylmethylketon in w., verd. A. und 1,2 g Phenylhydrazinacetat. Hellgelbe Krystalle (aus wss. A.), F. 118°. — b) β -*Propionylindol* (β -*Indolyläthylketon*), $C_{11}H_{11}ON$ (Formel III.). B. wie a) neben *N*- β -*Propionylindol* (Formel IV.), F. 128—130°, das beim Kochen mit 50%ig. KOH in β -*Propionylindol* übergeht. Letzteres, Krystalle (aus Bzl.), F. 157—158°, ll. in A., l. in Bzl., swl. in PAe., bildet ein *Oxim*, $C_{11}H_{13}ON_2$, Krystalle (aus sd. W. in Ggw. von wenig A.), F. 120 bis 122°, ein *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{17}N_3$, rote Krystalle (aus wss. A.), F. 109—110°, u. mit geschm. KOH die β -*Indolcarbonsäure*. — c) β -*Butyrylindol* (β -*Indolylpropylketon*), $C_{12}H_{13}ON$. B. wie a). Weiße Krystalle (aus W. und A.), F. 169°, ll. in A.,



weniger l. in Bzl., swl. in PAe., beständig gegen sd. Alkali; *Phenylhydrazon*, Krystalle, F. 107°, Ag-Verb. des Ketons, Nd., l. in überschüssigem NH_3 . — d) β -*Benzoylindol* (β -*Indolylphenylketon*). B. wie a), aber in energischerer Rk., so daß gute Kühlung und Anwendung von viel Ä. nötig ist, neben anscheinend

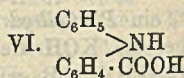
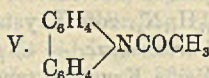
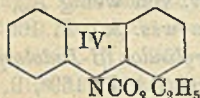
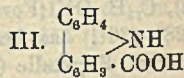
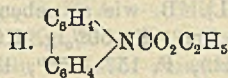
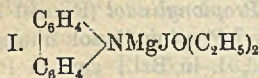
N-β-Dibenzoylindol, Krystalle (aus wss. A.), C₁₅H₁₁ON, F. nahe 170°; *Phenylhydr-azon*, C₂₁H₁₇N₃, gelbe Krystalle (aus A. und W.), F. 192—194°.

Bei Einw. eines CO₂-Stromes auf das Organomagnesiumderivat des Indols in wasserfreiem Ä. entsteht nach dem Schema:



N-Indolcarbonsäure, gelbliche Krystalle, F. 108° unter CO₂-Entw., gibt in wss. Lsg. mit BaCl₂ u. Bleiacetat weiße Ndd. Bei vorsichtigem Zusatz von in wasserfreiem Ä. gel. Chlorkohlensäureester zu Jodmagnesiumindol in ebenfalls äth. Lsg. wurde der Äthylester der α-Indolcarbonsäure, C₁₁H₁₁O₂N, weiße Krystalle (aus A.), F. 107°, ll. in A., Ä., Bzl., weniger l. in PAe., gewonnen, der sich leicht mit sd. konz. KOH verseifen läßt. (Gazz. chim. ital. 41. I. 234—48. 17/4. 1911. [August 1910.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Bernardo Oddo, *Umlagerungen bei den Organomagnesiumverbindungen*. I. Mitteilung. (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. hat bereits vor fast 2 Jahren festgestellt, daß Carbazol — und analog Diphenylamin (s. u.) — mit GRIGNARDSchen Verb. leicht den Körper der Formel I. bildet, der — ein Beweis für seine Konstitution — mit Chlorkohlensäureester das entsprechende Urethan (Formel II.), mit Acetyl- und Benzoylchlorid die entsprechenden *N*-Acetyl- und *N*-Benzoylcarbazole, aber ohne Lösungsmittel mit CO₂ bei 250—270° eine Carboxylsäure der Formel III. liefert. Ebenso gibt Diphenylamin in äth. Lsg. mit Organomagnesiumverb. ausschließlich das *N*-Magnesiumderivat, mit Chlorkohlensäureester das Urethan, (C₆H₅)₂N·CO₂C₂H₅; mit CO₂ bei hoher Temp. und ohne Lösungsmittel die Säure, C₆H₅·NH·C₆H₄CO₂H. Im Anschluß an die Rkk. von G. ODDO u. MAMELI (Gazz. chim. ital. 31. II. 244; C. 1901. II. 1155) hat Vf. das Verhalten der Phenole gegen CO₂ und Organomagnesiumverb. mit und ohne Lösungsmittel studiert. Dabei liefert das Jodmagnesiumderivat des Phenols ohne Lösungsmittel bei hoher Temp. mit CO₂ leicht Salicylsäure, ebenso Resorcin β-Resorcinsäure, C₆H₃(OH)₂·(COOH). Die anderen Phenole bilden, auch in Ggw. von Lösungsmitteln, mit besserer oder geringerer Ausbeute die entsprechenden Oxyssäuren. So entsteht glatt aus Naphthol die β,α-Naphtholcarbonsäure, C₁₀H₆(OH)(COOH), aus Phloroglucin die Phloroglucinsäure, C₆H₂(OH)₃COOH, weniger glatt aber die *o*-Thymotinsäure, C₆H₂(OH)₂(CH₃)²(C₃H₇)⁴·(COOH)₂, die Kresotinsäure, (OH)C₆H₃(CH₃)COOH, und die Carvacrotinsäure, (OH)₂·C₆H₂(CH₃)²(C₃H₇)⁴(COOH)².



Experimenteller Teil. Jodmagnesiumverb. des Carbazols (Formel I.). B. aus Carbazol u. Magnesiumjodmethyl, mit 1 Mol. Ä. der Formel C₁₂H₈N, MgJ, O(C₂H₅)₂, amorphes, weißes Pulver, bald gelb werdend, ll. in wasserfreiem Bzl., Toluol und Cymol, mit W. sich zers. Liefert in äth. Lsg. oder in sd. Toluol- oder Cymollsg. offenbar die entsprechende *N*-Säure, (C₆H₄)₂N·COOH, die sich aber sofort zers., während nach dem Abdestillieren des Ä. bei 265—270° die Jodmagnesiumverb. mit CO₂ die von CIAMICIAN u. SILBER (Gazz. chim. ital. 12. 272) bereits beschriebene

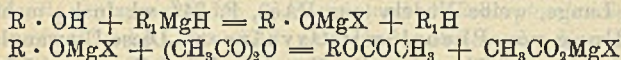
Carbazolcarbonsäure, $C_{13}H_9O_2N$, weißes Pulver, F. 275—276°, sublimierbar, ergibt — *Diphenylurethan*, $C_{15}H_{13}O_2N$ (Formel IV.). B. beim Erhitzen von Chlorkohlensäureester und Jodmagnesiumcarbazol in wasserfreiem Ä. auf dem Wasserbade. Nadeln (aus PAe.), F. 77,5°, ll. in Ä., PAe., Bzl., A., fast unl. in W. Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Bzl. 234—251, ber. 239. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. KOH oder mit NH_3 in Einschlußröhren Carbazol, A. u. CO_2 . — *Acetylcarbazol*, $C_{14}H_{11}ON$ (Formel V.). B. in fast theoretischer Ausbeute beim Erhitzen von Jodmagnesiumcarbazol mit Acetylchlorid in Ggw. von wasserfreiem Ä. auf dem Wasserbade. Weißes, amorphes Pulver (aus PAe.), F. 70°; gibt mit alkoh. KOH Carbazol und Essigsäure. — *Benzoylcarbazol*, $C_{16}H_{13}ON$. B. bei 1-stdg. Erhitzen von Jodmagnesiumcarbazol mit C_6H_5COCl und wasserfreiem Ä. Krystalle (aus A.), F. 98°.

Diphenylamin, liefert mit Organomagnesiumverb. die N-Mg-Verb. $(C_6H_5)_2N \cdot MgJ$, bräunliches Öl, die bei Abwesenheit von Lösungsmitteln bei 270° mit CO_2 die Säure $C_{13}H_{11}O_2N$ der Formel VI. (Ausbeute 1 g Säure auf 8 g Diphenylamin) liefert. Weiße Schuppen, F. 152°, l. in Bzl., weniger l. in Lg., fast unl. in W. u. PAe. Ag-Salz, $C_{13}H_{10}AgO_2N$, weißer, ziemlich lichtbeständiger Nd. Ba-Salz, $(C_{13}H_{10}O_2N)_2Ba$, weiße Krystalle. Die S. gibt in konz. HCl-Lsg. eine Violettfärbung, und ebensolche bei der Rk. nach MÜLLER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 2. 670) — 1 cem W. mit 0,000 002 g KNO_3 und 5 cem konz. H_2SO_4 mit 0,001 g der Säure. — *Diphenylurethan*, $C_{15}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2N \cdot CO(OC_6H_5)$. B. aus der Halogenmagnesiumverb. des Diphenylamins u. Chlorkohlensäureester bei mehrstdg. Erhitzen auf dem Wasserbade. Lange, weiße Nadeln (aus PAe.), F. 74°, wl. in k., mehr l. in w. A.

Umwandlung von Phenolen in Oxysäuren. Diese Umwandlung tritt bei *Naphthol*, *Phloroglucin*, *Thymol* und *o-Kresol* auch bei Ggw. von Lösungsmitteln, bei *Phenol* selbst und *Resorcin* nur in Abwesenheit der Solvenzien und bei hoher Temp. ein. Man verfährt so, daß man zunächst das Magnesiumäthyljodid in Ggw. von wasserfreiem Ä. allmählich mit dem Phenol in Ä., Bzl. oder wasserfreiem Toluol in stöchiometrischen Verhältnissen versetzt, das andere Lösungsmittel (Bzl. oder Toluol) zufügt, den Ä. unter Feuchtigkeitsausschluß abdestilliert und dann unter Erhitzen CO_2 durchstreichen läßt. Die besten Ausbeuten lieferten β -Naphthol und Phloroglucin, weniger gute Thymol, o-Kresol und Carvacrol. (Gazz. chim. ital. 41. I. 255—72. 17/4. 1911. [August 1910.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

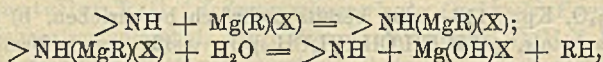
Bernardo Oddo, *Verallgemeinerung bei der Bildung gemischter Organomagnesiumverbindungen mit sauerstoffhaltigen Verbindungen*. Mitbearbeitet von G. del Rosso. 1. Benzaldehyd, Magnesium und Jodäthyl. *Äthylphenylcarbinol* (α -Oxy- α -phenylpropan), $C_6H_5CH(OH)CH_2CH_3$. B. Man fügt zu 2 g Mg und 10 g C_6H_5J und einem Tropfen Benzaldehyd nach dem Erhitzen vorsichtig noch 10 g Benzaldehyd, mit wasserfreiem Bzl. verd. Neben dem *Äthylphenylcarbinol*, C_6H_5O , entstanden zwei Entwässerungsprodd. desselben. a) *n-Propylbenzol*, Kp. 174°, und b) der *Äther des Äthylphenylcarbinols*, $C_6H_5CH(CH_2CH_3)OCH(CH_2CH_3)C_6H_5$, weiße Nadeln, F. 82°, Kp.₃₀ 222°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., weniger l. in PAe. und A., unl. in W., Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Bzl. 236,6—250,2, ber. 254. — 2. Benzaldehyd, Magnesium und Propyljodid: *Propylphenylcarbinol* (α -Oxy- α -phenylbutan), $C_6H_5CH(OH)CH_2CH_2CH_3$. B. Man verfährt wie bei 1. und erhält a) *Propylphenylcarbinol*, $C_{10}H_{14}O$, Kp.₂₁ 118—120°, bereits mehrfach beschrieben, b) den *Äther des Phenylpropylcarbinols*, $[C_6H_5CH(CH_2CH_2CH_3)]_2O$, weiße, nadelförmige Krystalle, F. 131°, Kp.₃₀ 208—210°; Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Bzl. 263—272, ber. 282; zum Vergleich wurde dieser Ä. auch direkt aus dem Propylphenylcarbinol nach der Methode von Gazz. chim. ital. ODDO (Gazz. chim. ital. 31. I. 285; C. 1901. II. 180) dargestellt, u. c) geringe Mengen von *Butenylbenzol*. — 3. *p-Toluylaldehyd*, Magnesium und Jodäthyl: *Äthyl-p-tolylcarbinol* (*1-Methyl-4-propylol-4¹-benzol*). B. aus 1 g Mg,

8 g C_2H_5J , PAe. u. *p*-Toluylaldehyd (6 g) u. weiterem Zusatz von Aldehyd nach Aufhören des Erhitzens. Neben dem Äthyl-*p*-tolylcarbinol, $C_6H_4(CH_3)[CH(OH)C_2H_5]$, F. 14—15°, Kp.₃₅ 128—130°, bereits von KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3692; C. 1903. II. 1425) beschrieben, wurde ein anscheinend *Dimeres des p-Toluylaldehyds* mit C 80,25, 80,40; H 6,75, 6,79, erhalten; kleine Krystalle (aus Lg.), F. 130°, unl. in Hydraten und Alkalicarbonaten; Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Bzl. 257 und 265, ber. 240,12. Einmal entstand daneben noch der *p-Toluylalkohol*, $C_6H_4(CH_3)(CH_2OH)$, F. 60°, von CANNIZZARO (LIEBIGS Ann. 124. 255.). — 4. Paraldehyd, Magnesium und Jodäthyl: *Isobutylalkohol*, $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$. Entgegen den Befunden anderer Forscher trat auch in diesem Falle, sogar in höherem Grade als bei den andern Aldehyden, Rk. ein, und zwar bei Anwendung von 1 g Mg, 8 g C_2H_5J und 2,2 g Paraldehyd unter Zusatz von einem Jodkryställchen. Außer dem *Isobutylalkohol*, $C_4H_{10}O$, Kp.₇₄₅ 100—101°, entsteht anscheinend ein Gemisch von Polymeren von *n-Butylen*, $CH_3CH_2CH:CH_2$, und *Isobutylen*, $CH_3CH:CHCH_3$. — 5. Aceton, Magnesium und Jodäthyl: *Dimethyläthylcarbinol* (β -Oxy- β -methylbutan), $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$. B. Man fügt zu auf dem Wasserbade erhitzten Mg (4 g) u. Jodäthyl (32 g) Aceton (11,6 g), mit Bzl. verd. Fl., Kp.₇₅₃ 99°, identifiziert durch sein *Acetat*, Kp. 124°, das durch Erhitzen des A. mit Acetanhydrid erhalten wurde. Bei Verss., diesen Ester nach HOUBEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1736; C. 1906. II. 49) durch Einw. des A. auf eine Organomagnesiumverb. und darauffolgenden Zusatz von Acetanhydrid nach dem Schema:

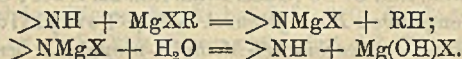


zu gewinnen, wurde eine *jodreiche Verb.*, Kp.₃₀ 54°, wohl der Formel $C_2H_5 \cdot COJ(CH_3)_2$ isoliert. — 6. Aceton, Magnesium und Jodmethyl: *Trimethylcarbinol* (β -Oxy- β -methylpropan), $(CH_3)_3C(OH)$. Wie 5., aber mit PAe., Kp. 40—45°, als Lösungsmittel. Das so erhaltene *Hydrat*, $(C_4H_{10}O)_2H_2O$, ergab bei der Dest. über Baryt und dann über Na das bereits von GRIGNARD beschriebene *Trimethylcarbinol*, $C_4H_{10}O$, F. 25°. — 7. Methylbenzoat, Magnesium und Jodäthyl: *Diäthylphenylcarbinol* (γ -Oxy- γ -phenylpentan), $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2OH$. B. Man fügt zu 2 g Mg 7 g Methylbenzoat und 16 g C_2H_5J neben geringen Mengen des von KLAGES bereits beschriebenen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3692; C. 1903. II. 1425) ungesättigten *KW-stoffes*, $C_6H_5C(C_2H_5):CHCH_3$. Das bereits beschriebene *Diäthylphenylcarbinol* (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 758; 138. 154; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3692) zeigt Kp.₁₅ 159—161° und Kp. 220—225°. — 8. β -Naphthol, Magnesium und Jodäthyl ergaben nur Äthan u. Jodmagnesiumnaphthalat. — 9. Nitrobzl., Magnesium und Jodäthyl lieferten Äthylanilin, $C_6H_5NHC_2H_5$, und Azobenzol, $C_6H_5N \cdot NC_6H_5$. (Gazz. chim. ital. 41. I. 273—94. 17/4. 1911. [August. 1910.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Bernardo Oddo, *Über die angebliche Wirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Vinylgruppe von Chinaalkaloiden und von Styrol*. Nach COMAN-DUCCI (Gazz. chim. ital. 40. I. 582. 585; C. 1910. II. 975) reagiert die sekundäre NH-Gruppe im Cinchotoxin mit Organomagnesiumverb. in folgender Weise:

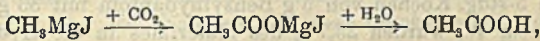


d. h. analog, wie es Vf. für tertiären N angegeben hat, in Wirklichkeit verlaufen aber die Rkk. nach folgenden Gleichungen:



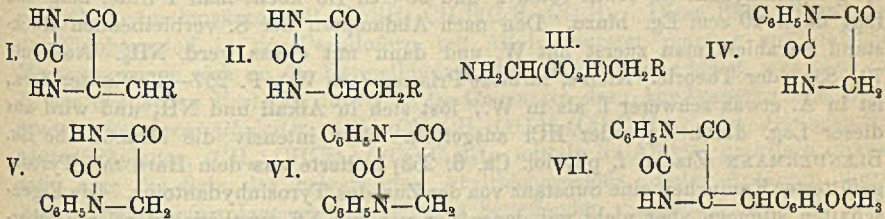
Auch die von COMANDUCCI für das Verhalten der Vinylgruppe und des Styrols gegen die Organomagnesiumverb. aufgestellten Gleichungen sind nicht haltbar, wie aus den im folgenden mitgeteilten Verss. über das Verhalten von Styrol und von Cinchonin gegen die Organometallverb. hervorgeht.

Experimenteller Teil. I. Einw. von Magnesiumphenylbromid auf Styrol. Zu 3,12 g Brombenzol mit etwa 25 ccm wasserfreiem Ä., 0,48 g Mg u. einem Körnchen Jod fügt man nach dem Erhitzen 2,06 g Styrol in dem gleichen Volumen wasserfreiem Ä. Dabei trat, entgegen COMANDUCCI, keine Rk. ein; bei der darauffolgenden Dest. ging Styrol unverändert über, und keine Spur von Benzol. Ebenso wenig trat eine Rk. von Styrol mit Magnesiumjodäthyl ein. Schließlich hat Vf. unter der Annahme, daß vielleicht doch eine Rk. im Sinne von COMANDUCCI eingetreten sei, auf das Rk.-Prod. CO₂ einwirken lassen, aber keine der SS., die dann entstehen müßten, Zimtsäure u. a. erhalten. Vielmehr bildete sich immer, da keine Rk. zwischen Styrol und der Organometallverb. eingetreten war, die dem angewandten Jodalkyl entsprechende S. mit 1 C mehr:



so mit CH₃MgJ Essigsäure, mit C₆H₅MgBr ausschließlich Benzoesäure. — 2. Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Cinchonin. Auch hier erwies sich, wie beim Styrol, die Vinylgruppe ganz ohne Einw. auf die Organomagnesiumverb. (Gazz. chim. ital. 41. I. 320—29. 17/4. 1911. [Oktober 1910.] Pavia. Allgem. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Henry L. Wheeler und Charles Hoffman, Über Hydantoine. Eine Synthese von Phenylalanin und von Tyrosin. I. Mitteilung. Vf. fanden, daß Hydantoin beim Kochen mit Aldehyden (Benzaldehyd, Anisaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd, Furfural, Piperonaldehyd, Salicylaldehyd, 3,5-Dichlor-p-oxybenzaldehyd) in essigsaurer Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat in guten Ausbeuten Kondensationsprodd. (I.) gibt.



Diese Kondensationsprodd. verdienen deshalb besonderes Interesse, weil sie sich durch HJ leicht zu den gesättigten Hydantoinen (II.) reduzieren lassen, die durch längeres Kochen mit HJ und etwas rotem P leicht in die HJ-Salze der entsprechenden Aminosäuren (III.) übergeführt werden können. Man kann auf diese Weise in nur 2 Operationen, von käuflichen Materialien ausgehend, zum Phenylalanin u. zum Tyrosin gelangen. Letzteres entsteht aus Anisaldehydantoin, da beim Kochen mit HJ auch die CH₃-Gruppe abgespalten wird.

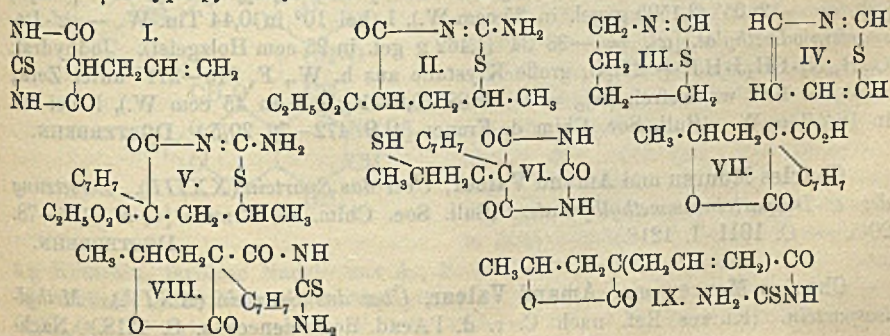
Die Tendenz N-substituierter Hydantoine, sich mit Aldehyden zu kondensieren, wurden an den drei Typen von Phenylhydantoinen IV., V. und VI. geprüft. IV. kondensiert sich mit Anisaldehyd ebenso leicht, wie Hydantoin, während V. u. VI. unter gleichen Bedingungen keine Kondensationsprodd. geben.

Experimentelles. Benzaldehydantoin, C₁₀H₈O₂N₂ (I., R = C₆H₅). B. 10 g Hydantoin, 20 g geschmolzenes Natriumacetat, 40 ccm Eg., 10 Tropfen Essigsäureanhydrid u. 15 g Benzaldehyd kocht man 3 Stdn. lang im Ölbad. Ausbeute 80% der Theorie. Strohgelbe Nadeln (aus A.), F. 220°. Wurde schon von RUHMANN

und CUNNINGTON (Journ. Chem. Soc. London 75. 958; C. 99. II. 1017) aus Phenylpropiolester durch Kondensation mit Harnstoff bei Ggw. von Natriumäthylat erhalten. Bei 45 Min. langem Kochen mit HJ (D. ca. 1,7) geht es in 4-Benzylhydantoin (Phenylalaninhydantoin), $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (II., R = C_6H_5), über. Farblose, lanzettförmige Krystalle (aus A.), F. 190° ohne Aufbrausen. Wurde auch aus Kaliumcyanat und Phenylalanin durch Eindampfen der wss. Lsg. zum Sirup und Erwärmen des Rückstandes mit verd. HCl dargestellt. Die Reduktion von Benzalhydantoin durch Aluminiumamalgam verläuft weniger glatt, als die durch HJ. Bei kurzem Kochen mit verd. NaOH geht 4-Benzylhydantoin in 4-Benzylhydantoinensäure (α -Ureido- β -phenylpropionsäure), $C_{10}H_{12}O_3N_2 = H_2NCONHCH(CO_2H)CH_2C_6H_5$, über. Farblose Prismen (aus A.), F. 190° unter starkem Aufbrausen. Beim Erwärmen mit verd. HCl geht sie in 4-Benzylhydantoin über. Phenylhydantoin, $C_9H_{11}O_2N$ (III., R = C_6H_5), entsteht aus 5 g Benzylhydantoin, 1,5 g rotem P, 25 cem HJ (D. 1,7) und 6,8 g J bei 5-stdg. Kochen unter Rückfluß. 24% des Ausgangsmateriales blieben unverändert, 71% gingen in Phenylalanin über. F. 262° unter Aufbrausen. Bei 5-stdg. Kochen von 5 g Benzylhydantoin mit 33 g krystallisiertem $Ba(OH)_2$ und 30 cem W. wurden 23,7% des Materiales in die Hydantoinensäure und 73% in Phenylhydantoin übergeführt. — Anisalhydantoin, $C_{11}H_{10}O_3N_2$ (I., R = $C_6H_4OCH_3$). Ausbeute 70—74% der Theorie. Bräunlichgelbe Prismen (aus A.), F. 243—244° unter geringem Aufbrausen, ll. in Eg., mäßig l. in A., wl. in sd. W. Löst sich in k. Alkali und wird durch S. unverändert ausgefällt. Beim Kochen mit Alkali wird es in *p*-Methoxyphenylpyruvinsäure, $C_{11}H_{10}O_5N_2$, übergeführt. — Bromanisylhydantoin, $C_{11}H_9O_3N_2Br$, entsteht aus Anisalhydantoin bei Einw. von 2 Atomen Br in Eg. Krusten langer, hellgelber Nadeln (aus A.), F. 247°, mäßig l. in A., unl. in W. Tyrosin, $C_9H_{11}O_3N$ (III., R = C_6H_4OH). B. 5 g Anisalhydantoin, 2 g roten P und 25 cem HJ (D. 1,7) kocht man 4 Stdn. unter Rückfluß, fügt dann 6,8 g J hinzu u. kocht noch 5 Stdn. lang. Ausbeute 89,1% der Theorie. 4-*p*-Oxybenzylhydantoin (Tyrosinhydantoin), $C_{10}H_{10}O_3N_2$ (II., R = C_6H_4OH). B. 7,7 g Anisalhydantoin, etwas roten P und 35 cem HJ kocht man 1 Stde. lang und fügt dann 20 cem Eg. hinzu. Den nach Abdampfen der S. verbleibenden Rückstand extrahiert man zuerst mit W. und dann mit etwas verd. NH_3 . Ausbeute 79—83% der Theorie. Kleine, farblose Prismen (aus W.), F. 257—258° unter Zers., ist in A. etwas schwerer l. als in W., löst sich in Alkali und NH_3 und wird aus dieser Lsg. durch Eg. oder HCl ausgefällt. Gibt intensiv die MILLONsche Rk. BLENDERMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 6. 253) isolierte aus dem Harn mit Tyrosin gefütterter Kaninchen eine Substanz von der Zus. des Tyrosinhydantoin. Die Eigenschaften stimmen aber nicht mit denen der von den Vff. synthetisierten Verb. überein. Möglicherweise ist BLENDERMANNs Hydantoin ein optisch-aktives Isomeres. — *p*-Oxybenzylhydantoinensäure (Tyrosinhydantoinensäure), $C_{10}H_{12}O_4N_2 = H_2NCONHCH(CO_2H)CH_2C_6H_4OH$. Die Spaltung von Tyrosinhydantoin zur Hydantoinensäure durch kurzes Kochen mit Alkali verläuft weniger glatt als beim Phenylhydantoin. Man erhält Tyrosinhydantoinensäure am besten durch Einw. von Kaliumcyanat auf Tyrosin. Prismen, F. 172° unter Aufbrausen, ll. in A., W. Geht beim Kochen mit verd. HCl in Tyrosinhydantoin über. Bei 6-stdg. Kochen von 4,8 g Tyrosinhydantoin mit 30 g krystallisiertem $Ba(OH)_2$ und 30 cem W. gehen ca. 80% des Materiales in Tyrosin über. — Piperonalhydantoin, $C_{11}H_8O_4N_2$ (I., R = $C_6H_2O_2CH_2$). Ausbeute 86% der Theorie. Krusten gelber Prismen, F. 245°, ll. in Eg., zl. in A., verd. Essigsäure. — Furfuralhydantoin, $C_8H_6O_3N_2$ (R = C_4H_3O), Ausbeute 76% der Theorie. Dunkelgelbe Prismen (zuerst aus verd. Essigsäure, dann aus A.), F. 232°. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit intensiv grüner Farbe. — 3,5-Dichlor-*p*-oxybenzylhydantoin, $C_{10}H_6O_3N_2Cl_2$ (I., R = $C_6H_2Cl_2OH$), Ausbeute ca. 73% der Theorie. Krusten hellgelber Nadeln (aus Essigsäure + A.), F. 300° unter Aufbrausen, swl.

in A., fast unl. in W., ll. in Alkali. Gibt ein orangefarbiges NH_4 -Salz, wl. in W. — *p*-Nitrophenylhydantoin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$ (I., $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), citronengelbe Prismen (aus viel W.), F. 254° unter Zers., swl. in organischen Lösungsmitteln. Löst sich in n. KOH mit blutroter Farbe. — *1*-Phenylanisalhydantoin, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (VII.), Ausbeute 80% der Theorie. Kleine citronengelbe Prismen (aus A.), F. 251° ohne Zers., wl. in A., fast unl. in W. — *1,3*-Diphenylhydantoin (VI., BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2274; C. 92. II. 466) wurde dargestellt durch Einw. von Phenylisocyanat auf Phenylglycin. Es tritt bei gelindem Erwärmen äquimolekularer Mengen plötzliche Rk. ein, die durch Kühlen gemäßigt werden muß. Das Prod. löst man in verd. Alkali und füllt das Filtrat mit HCl. Es scheidet sich die Hydantoinssäure (F. 195° unter Aufbrausen) aus, die beim Lösen in mit etwas HCl versetztem A. in das *Diphenylhydantoin* (farblose, in allen Farben schillernde Platten, F. 137°) übergeht. (Amer. Chem. Journ. 45. 368—83. April 1911. [Dez. 1910.] New-Haven, Conn. SHEFFIELD Lab of Yale Univ.) ALEXANDER.

Treat B. Johnson und Arthur J. Hill, *Untersuchungen über Pyrimidine*. 50. Mitteilung. Über die Kondensation von Thioharnstoff mit den Estern der Allylmalonsäure und einigen Alkylsubstitutionsprodukten derselben. (Vgl. JOHNSON, GUEST, S. 297.) Bei der Kondensation von Thioharnstoff mit Allylmalonester, $\text{CH}_2 : \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wäre bei normal verlaufender Rk. die B. von Allylthio-barbitursäure (I.) zu erwarten. In Wirklichkeit entsteht jedoch ein Derivat einer neuen Klasse cyclischer Verb., eines *Tetrahydrohexathiazols* (III.), dessen Mutter-substanz das *Hexathiazol* (IV.) ist. Die entstehende Verb. ist das μ -Amino- α -keto- β -carbäthoxy- δ -methyltetrahydrohexathiazol (II.). Die Argumente für die Annahme dieser Formel sind die folgenden: Die Verb. wird durch HgO oder Bleiacetat nicht entschweifelt; sie verhält sich wie ein Pseudothioharnstoff und unterliegt in saurer Lsg. der Hydrolyse, wobei sie γ -Mercapto-*n*-valerylharnstoff liefert; sie gibt ein *C*-Benzylderivat (V.), welches sich bei der sauren Hydrolyse in 5,5-Benzyl- β -mercapto-propylbarbitursäure (VI.) umwandeln läßt; dessen Verseifung führt zu β -Mercapto-propylbenzylmalonsäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{CH}_2\text{C}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{CO}_2\text{H})_2$. Diese Rkk. zeigen, daß der Thioharnstoff in der Pseudoform mit Allylmalonester reagiert und daß die Mercaptogruppe sich an die Doppelbindung der Alkylgruppe addiert, was eben zur B. der cyclischen Verb. II. führt. — Im Gegensatz dazu kondensieren sich *Allylbenzylmalonsäurediäthylester*, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, und *Diallylmalonsäurediäthylester*, $(\text{CH}_2 : \text{CHCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, mittels Na-Äthylat praktisch quantitativ zum Na-Salz des betreffenden Acylthioharnstoffs. Beim Ansäuern dieser Salze erfolgt sofort Isomerisation zu den betreffenden γ -Lactonen (VIII.) u. (IX.). Diese Verb. zeigen den für Lactone charakteristischen tiefen Schmelzpunkt u. sie werden durch HgO entschweifelt. Mit Alkali tritt die Lactonhydrolyse ein, sie führt zu β -Oxypropylbenzylmalonsäure und β -Oxypropylallylmalonsäure.



Experimenteller Teil. μ -Amino- α -keto- β -carbäthoxy- δ -methyltetrahydrohexathiazol, $C_9H_{14}O_3N_2S$ (II.); aus Thioharnstoff, Allylmalonester und Na-Salz; rosa-farbige Prismen (aus nicht ganz kochendem W.); F. 88—89°; l. in verd. NaOH mit purpurroter Farbe, welche beim Erhitzen kongorotähnlich wird; beständig gegen Alkali; gibt mit konz. HCl γ -Mercapto-*n*-valerylharnstoff, $C_6H_{13}O_2N_2S = CH_3CH(SH) \cdot CH_2CH_2CO \cdot NHCONH_2$; Krystalle (aus Eg.); F. 186° unter Zers.; l. in h. A., unl. in Wasser. — μ -Amino- α -keto- β -carbäthoxy- δ -methyl- β -benzyltetrahydrohexathiazol, $C_{16}H_{20}O_3N_2S$ (V.); aus der Verb. II. mit Benzylchlorid und Na-Äthylat; farblose Prismen (aus 50%ig. A.); F. 221°; unl. in W.; gibt mit konz. HCl 5- β -Mercapto-propyl-5-benzylbarbitursäure, $C_{14}H_{16}O_3N_2S$ (VI.); farblose Prismen (aus Eg.); F. 236°; unl. in k. W. und A.; gibt mit KOH bei 130° das saure K-Salz der β -Mercapto-propylbenzylmalonsäure, $K \cdot C_{13}H_{15}O_3S = CH_3CH(SH) \cdot CH_2C(C_7H_7)(CO_2H)_2$; krystallinisch. — Allylbenzylmalonsäurediäthylester; aus dem Na-Benzylmalonsäurediäthylester in A. und Allyljodid oder aus Na-Allylmalonsäurediäthylester und Benzylchlorid; farbloses, viscoses Öl; Kp._{0.00-0.05} 228—230°; gibt beim Kochen mit alkoh. KOH γ -Methyl- α -benzylbutyrolacton- α -carbonsäure (VII.); das Ag-Salz derselben, $Ag \cdot C_{13}H_{13}O_4$, bildet einen farblosen körnigen Nd. — γ -Methyl- α -benzylbutyrolacton- α -carbonylthioharnstoff, $C_{14}H_{16}O_3N_2S$ (VIII.); aus Allylbenzylmalonester, Thioharnstoff und Na-Äthylat bei 100°; hellgelbe Krystalle (aus Bzl.); F. 145—146°; l. in h. A. und in k. HCl. — β -Oxypropylbenzylmalonsäure, $CH_3CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(C_7H_7) \cdot (CO_2H)_2$; aus dem Lacton VII. u. KOH bei 130—150°; das Ag-Salz, $Ag_2 \cdot C_{13}H_{14}O_6$, bildet einen flockigen Nd. — γ -Methyl- α -allylbutyrolacton- α -carbonylthioharnstoff, $C_{16}H_{14}O_3N_2S$ (IX.); aus Diallylmalonsäurediäthylester, Thioharnstoff u. Na-Äthylat; cremefarbige Platten (aus h. W. oder Essigsäure); F. 134—135°; gibt mit 50%ig. KOH bei 130—150° β -Oxypropylallylmalonsäure, $CH_3 \cdot CH(OH)CH_2C(CH_2CH : CH_2)(CO_2H)$; farblose Prismen; F. 120—122°; sll. in A. und h. Bzl. — $Ag_2 \cdot C_9H_{12}O_5$; Nd. (Amer. Chem. Journ. 45. 356—67. April. [1/1.] New-Haven, Conn.) BLOCH.

Charles Moureu und Amand Valeur, Über das Spartein (XX.). Darstellung des Isosparteins. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 468—70. 20/5. — C. 1911. I. 1063.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, Über das Spartein (XXI.). Ein Fall von Stereoisomerie am Stickstoff. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 470—72. 20/5. — C. 1911. I. 1218.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, Über das Spartein (XXII.). Einwirkung von Jodmethyl auf Isospartein. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1063.) Nachzutragen ist folgendes. α -Isosparteinjodmethylat, $[\alpha]_D = -16^\circ 8'$ (1,570 g gel. in 25 cem Holzgeist). Jodhydrat, $C_{15}H_{22}N_2 \cdot CH_3J \cdot HJ + H_2O$, $[\alpha]_D = -12^\circ 05'$ (2,1595 g gel. in 25 cem W.), l. bei 10° in 0,44 Tln. W. — α' -Isosparteinjodmethylat, $[\alpha]_D = -33^\circ 34'$ (1,462 g gel. in 25 cem Holzgeist). Jodhydrat, $C_{15}H_{22}N_2 \cdot CH_3J \cdot HJ + 2H_2O$, große Krystalle aus h. W., F. 210—211° unter Zers., wird bei 140° wasserfrei, $[\alpha]_D = -17^\circ 88'$ (0,8721 g gel. in 45 cem W.), l. bei 10° in 18,2 Tln. W. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 472—76. 20/5.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, Über das Spartein (XXIII.). Zersetzung des α' -Isosparteiniummethylhydrats. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 476—78. 20/5. — C. 1911. I. 1218.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, Über das Spartein (XXIV.). Methylisopartein. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1218.) Nach-

zutragen ist folgendes. *Methylisosparteïn*, Kp.₁₃ 169—170°, D.₄²⁰ 0,9651, n_D = 1,5131, Mol.-Refr. 77,24, ber. 77,65, [α]_D = +23° 58' (2,4377 g gel. in 25 cem absol. A.). *Dijodmethylat*, C₁₅H₂₆N₂(CH₃)₂·2CH₃J, F. 281—282° unter Zers. (MAQUENNE-SEHER Block), ll. in W. und sd. Holzgeist, wl. in k. Holzgeist, [α]_D = +21° 35' (1,3655 g gel. in 25 cem W.). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 478—79. 20/5.)

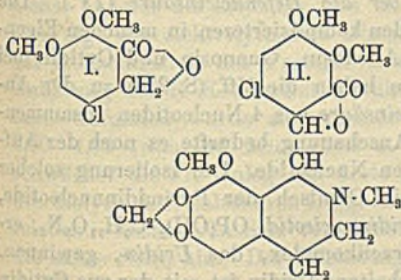
DÜSTERBEHN.

William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, *Synthese und Spaltung des Gnoscopins (d,l-Narkotins)*. Kotarnin u. Mekonin, die beide schon synthetisiert sind, kondensieren sich, in Methylalkohol gel., zu *Gnoscopin*, wenn man diese Lsg. 6½ Stdn. kocht oder 1 Monat bei gewöhnlicher Temp. stehen läßt; die Anwendung von K₂CO₃ als Kondensationsmittel verschlechtert die Ausbeute; das synthetische Prod. bildet farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 229°, swl. in Methylalkohol, Die Zerlegung in die aktiven Narkotine gelingt mittels der Bromcamphersulfosäuren. *l-Narkotin-d-bromcamphersulfonat*, C₂₂H₂₃O₇N·C₁₀H₁₆O₄BrS, Nadeln mit 1CH₃·CO₂C₂H₅ aus Essigester, F. ca. 80—90° (lufttrocken), F. 110—120° (nach dem Trocknen über H₂SO₄), sl. in A., Essigester, [α]_D = +100,7° (0,4497 g in 20 cem der Lsg. in Chlf.); das aus dem Salz freigemachte *l-Narkotin* bildet farblose Nadeln aus A., F. 175°, [α]_D = -199,84° (0,3953 g in 20 cem der Lsg. in Chlf.). — Nach dem Salz der l-Base krystallisiert nicht ganz reines *d-Narkotin-d-bromcamphersulfonat*, C₂₂H₂₃O₇N·C₁₀H₁₆O₄BrS, Prismen aus Essigester, F. 170—185°; hieraus erhält man bei der sehr viel geringeren Löslichkeit des Gnoscopins in A. leicht reines *d-Narkotin*, Krystalle aus A., F. 175°, [α]_D = +199,92° (0,5212 g in 20 cem der Lsg. in Chlf.). — Schließlich krystallisiert nicht ganz reines *d,l-Narkotin-d-bromcamphersulfonat*, C₂₂H₂₃O₇N·C₁₀H₁₆O₄BrS, [α]_D = +20,2° (0,4310 g in 20 cem der Lsg. in Chlf.). — *d-Narkotin-l-bromcamphersulfonat*, Krystalle aus Essigester, F. 80—90° (lufttrocken), [α]_D = -97,2° (0,6638 g in 20 cem der Lsg. in Chlf.). — *l-Narkotin-l-bromcamphersulfonat*, C₂₂H₂₃O₇N·C₁₀H₁₆O₄BrS, farblose Prismen aus Essigester, F. 180—185°, [α]_D = +29,01° (0,5325 g in 20 cem der Lsg. in Chlf.). — *d,l-Narkotin-l-bromcamphersulfonat*, F. 180—190°. — *d,l-Narkotin-d,l-bromcamphersulfonat*, C₂₂H₂₃O₇N·C₁₀H₁₆O₄BrS, farblose Prismen aus Essigester, F. 189°, ist von allen beschriebenen Salzen am wenigsten l. und inaktiv.

Ähnlich dem Nitromekonin (HOPE, ROBINSON, Proceedings Chem. Soc. 26. 228) kondensieren sich auch die Halogenmekonine außerordentlich viel leichter mit Kotarnin als Mekonin selbst. — *Chlormekonin* ANDERSON, LIEBIGS Ann. 98. 44 (I.), aus Mekonin in Eg. beim Einleiten von Cl, Krystalle aus Eg., F. 183°, swl. in A. — *Brommekonin*, aus 20 g Mekonin in w. Eg. und 17 g Br, Nadeln aus A., F. 176°. — *Jodmekonin*, C₁₀H₉O₄J, aus 10 g Mekonin in sd. Eg. und 15 g Jodmonochlorid oder aus Nitromekonin beim Reduzieren mit Sn und HCl und Behandeln des diazotierten Amins mit KJ, Nadeln aus A., F. 124°. Die letzte B.

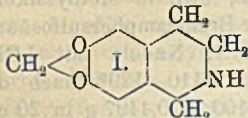
schließt einen Konstitutionsbeweis ein, da die Konstitution des Nitromekonins aus der Oxydation zur Nitrohempinsäure, die auch aus Nitroopiensäure entsteht, folgt. — *Chlorgnoscopin*, C₂₂H₂₃O₇NCl (II.), aus 10 g Chlormekonin in Methylalkohol bei 3-stdg. Kochen mit

6 g Kotarnin, farblose Nadeln aus A., F. 187°, swl. in Methylalkohol, ll. in verd. SS. Pikrat, gelbe Nadeln aus Methyläthylketon, F. ca. 201°. — *Bromgnoscopin*, C₂₂H₂₃O₇NBr, Prismen aus A., F. 188—189°, wl. in Ä., A., zl. in Bzl., Essigester,

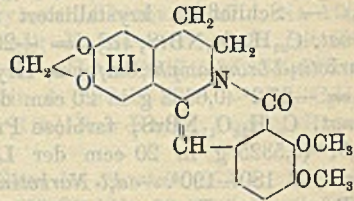
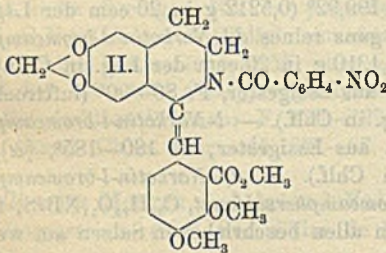


ll. in Chlf.; ll. in verd. SS. Pikrat, gelbe Prismen aus Methyläthylketon + Methylalkohol, F. 206°. — *Jodgnosopin*, $C_{22}H_{20}O_2N$, farblose Prismen aus A., F. 170°; Jodmethylat, gelbliche Prismen aus Methylalkohol, F. 190—195°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 775—92. April. Manchester. Univ.) FRANZ.

Amé Pictet und Alphonse Gams, *Über die Synthese des Oxyberberins*. Vff. beschreiben in vorliegender Mitteilung die Synthese des *Oxyberberins* (III.), das sich mit dem einen der von PERKIN mittels Permanganat, von GADAMER unter Einw. von Alkalien aus dem natürlichen Berberin erhaltenen Oxydationsprodd. als identisch erwies. — Bei der Einw. von Formaldehyd in Ggw. von konz. HCl auf Homopiperonylamin (vgl. MEDINGER, Monatshefte f. Chemie 27. 237; C. 1906. II.



38) entsteht *Norhydrohydrastinin* (*Methylendioxytetrahydroisochinolin*) (I.), farblose Fl., Kp.₆₀ 197—199°. Diese Rk. ist zur Darst. von Isochinolinderivaten verallgemeinerungsfähig. — *o-Nitrobenzoylnorhydrohydrastinin* (Nädelchen, F. 103—105°) gibt mit Opian säuremethylester in konz. H_2SO_4 bei 10-tägigem Stehen bei 15° die *Verbindung* $C_{28}H_{24}O_6N_2$ (II.), F. 156—158°. — Bei der Verseifung dieses Prod. mit alkoh. KOH (im Rohr bei 140—150°) entsteht *o-Nitrobenzoesäure* u. *Oxyberberin*, $C_{30}H_{17}O_4N$ (III.); farblose Blättchen, aus A. oder Bzl., F. 199—200°; l. in Xylol mit blauer Fluorescenz; gibt in schwefelsaurer Lsg. mit



einer Spur HNO_3 Violettfärbung. — Verss., das *Oxyberberin* in *Berberin* oder *Hydroberberin* überzuführen, waren ohne Erfolg. — Bei der Einw. von PCl_5 erhielten Vff. ein chlorhaltiges Prod., das bei der Reduktion mit Sn und HCl eine farblose Base gab, die dem *Tetrahydroberberin* ähnlich, aber nicht mit demselben identisch war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1102—5. [24/4.*]) BUSCH.

P. A. Levene und W. A. Jacobs, *Über die Hefenucleinsäure* (IV). Die Analogie der einfacheren Nucleinsäuren mit den komplizierteren in manchen Eigenschaften und die Auffindung der Komplexe Adenosin, Guanosin und Cytidin bei der partiellen Hydrolyse der Hefenucleinsäure haben die Vff. (S. 236) zu der Ansicht gebracht, daß das Molekül der *Hefenucleinsäure* aus 4 Nucleotiden zusammengesetzt ist. Zur völligen Begründung dieser Anschauung bedurfte es noch der Auffindung des Uracilkomplexes und der einzelnen Nucleotide. Die Isolierung solcher Nucleotide gelang jetzt, und zwar wurde ein Gemisch der Pyrimidinnucleotide, *Cytidinnucleotid*, $OP(OH)_2 \cdot C_5H_{12}O_4N_3$, und *Uridinnucleotid*, $OP(OH)_2 \cdot C_5H_{11}O_6N_2$, erhalten. Aus dem letzteren ließ sich der Uracilkomplex, das *Uridin*, gewinnen. Das durch direkte Spaltung der Nucleotide erhaltene Uridin ist mit der aus Cytidin durch Einw. von HNO_2 entstehenden Verb. identisch. — Die organischen Komplexe der Hefenucleinsäure sind also in 2 Klassen einzuteilen: die der Purinbasen, welche glucosidartige Verbb. darstellen, und die der Pyrimidinbasen, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

Experimenteller Teil. Die Darstellung der Pyrimidinnucleotide beruht auf der größeren Resistenz dieser Komplexe gegen Mineralsäuren im Vergleich zu den Purinkomplexen. Während letztere durch 2-std. Erhitzen mit 2%ig. H_2SO_4 auf 125° völlig in Phosphorsäure, Ribose u. Base gespalten werden, bleiben die Pyrimidinkomplexe bei dieser Behandlung größtenteils intakt. Nach Entfernung der Purine als Silbersalze, dann des Ag und der H_3PO_4 lassen sich die Pyrimidinnucleotide in Form der Ba-Salze abscheiden. Während die Purinkomplexe eine starke Orcinrk. geben und nach kurzer Hydrolyse durch Mineralsäuren FEHLINGSche Lsg. reduzieren, geben die Ba-Salze der Pyrimidinnucleotide nur eine ganz schwache Orcinrk., und nach der Hydrolyse durch Mineralsäure wird FEHLINGSche Lsg. nicht reduziert. — Die Zus. des Ba-Salzes entspricht der eines äquimolekularen Gemisches von *Cytidin*- u. *Uridinnucleotid*. Mit Na_2CO_3 entsteht das Gemisch der Na-Salze, Zus. $Na_4 \cdot C_{18}H_{23}O_{17}N_5P_2$, weiße Flocken (aus W. mit A.). — Hydrolyse des Nucleotidgemisches durch 4-stdg. Erhitzen mit 10%ig. H_2SO_4 im Rohr auf 125° führt zur B. von *Cytosin* (isoliert als Nitrat), $C_4H_4O_2N_2$. — Hydrolyse durch 3 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 3%ig. wss. NH_3 auf 175° im Autoklaven ergibt *Cytidin*, das sich vorteilhaft in Form des in W. wl. Nitrats, $C_9H_{13}O_6N_3 \cdot HNO_3$, abscheiden läßt, und *Uridin*, $C_9H_{12}O_6N_2$, F. 164—165°; letzteres kann man als solches oder als *Dibenzoylverb.* (nach SCHOTTEN-BAUMANN) isolieren. $[\alpha]_D^{20} = 6,36^\circ$ (aus Nucleotid), bezw. $6,40^\circ$ (aus Cytidin). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1027—32. 6/5. [23/3.] New York, ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) HÖHN.

S. B. Schryver, *Die Wirkung von Salzen in heterogenen Systemen.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 233—38. — C. 1911. I. 1298.) BLOCH.

S. P. L. Sørensen und E. Jürgensen, *Über die Hitzeagulation der Proteine I. Wird die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung durch die Koagulation geändert?* Vff. untersuchten zuerst die für die Koagulation der Eiweißkörper (Blutserum und Eiereiweiß) optimale Wasserstoffionenkonzentration, dann die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration während der Koagulation. Die Verss. zeigen, daß die Hitzeagulation des Proteins stets mit einer Verminderung der H^+ -Konzentration der Lsg. verbunden ist. Außerdem hat sich ergeben, daß die Größe der H^+ -Konzentrationsänderung von der angewandten Säure abhängig ist; im großen u. ganzen ist die Änderung um so größer, je stärker die benutzte Säure ist. Was die für die Koagulation einer reinen Proteinslg. optimale H^+ -Konzentration anlangt, so ist diese im wesentlichen diejenige, die der saure Charakter des Proteins der Lsg. verleiht, oder mit anderen Worten, die optimale Wasserstoffionenkonzentration ist im wesentlichen nichts anderes als diejenige, die eine Lsg. von reinem Protein in reinem W. als Folge der elektrolytischen Dissoziation des Proteins erhält; sie ist deshalb von der Konzentration des Proteins abhängig. Die durch die Koagulation bewirkte Änderung der H^+ -Konzentration rührt von der Änderung der Proteinkonzentration her. Gefunden wurde als optimale H^+ -Konzentration für die Koagulation $pH = 4,60—4,94$ (während MICHAELIS u. RONA den Wert pH zu 5,52 angeben). Je schwächer die Proteinslg. ist, desto größer ist pH . Der optimale Wert des pH für die dialysierten, salzsauren Lsgg. ist etwas größer als für die nicht dialysierten, salzreichen. Zusatz von Salz verschiebt die optimale Konzentration ein wenig gegen die saure Seite hin. Der Stickstoffgehalt im Filtrat nach der Koagulation beträgt 7—8% des Gesamt-N. Die Koagulation in salzreichen Lsgg. ist weniger vollständig, verläuft jedenfalls weniger schnell als in salzarmen.

Schließlich teilen Vff. folgende Beobachtung über die Hitzeagulation einer Eiweißlg. mit. Während das Serum schon nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -ständigem Erhitzen in sd. W. vollständig auskoaguliert ist, so verhalten sich Eiweißlgg., selbst unter den

günstigsten Koagulationsbedingungen, ganz anders. Wenn man, nachdem die erste, reichliche Koagulation stattgefunden hat, fortfährt, die Fl. mit dem Gerinnsel weiter zu erhitzen, so scheidet sich allmählich mehr und mehr aus, bis das Maximum im Laufe einiger Stunden erreicht wird, wonach die spaltende und lösende Wrkg. der Fl. auf das Gerinnsel dermaßen überhand nimmt, daß die Menge der nicht koagulierten Stickstoffkörper bei weiterem Erhitzen wieder zunimmt. Wird dagegen das bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen in sd. W. gebildete Gerinnsel abfiltriert, so bleibt das Filtrat bei nochmaliger Erwärmung vollständig oder doch so gut wie vollständig klar. (Biochem. Ztschr. 31. 397—442. [22/2.] Kopenhagen. Carlsberg-Lab.) RONA.

F. W. Tiebackx, *Gleichzeitige Ausflockung zweier Kolloide*. Ausführlichere Darst. und Besprechung der Verss., über welche S. 742 kurz berichtet ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 198—201. April.) HENLE.

F. W. Tiebackx, *Das Koagulum aus den Gelatine-Gummisolen und seine Analogie mit Casein*. (Vgl. S. 742.) Zur raschen Herst. des Koagulums aus Gelatine-Gummisolen verfährt man folgendermaßen: Ein Sol von 0,5% Gelatine und 0,7% Gummi läßt man mit H_2SO_4 (das Ganze ca. 0,003 n.) ausflocken. Man gießt die obenstehende, nicht immer völlig klare Fl. ab, sammelt die Fällung in einer Porzellanschale und erwärmt auf dem Wasserbade; dabei bilden sich zwei Schichten, deren untere beim Erkalten leicht erstarrt. — In Alkalien, überschüssiger S. u. in Salzlsgg. quillt das Koagulum auf, indem es vom Rande aus nach der Mitte zu immer durchsichtiger wird. — Die Eigenschaften des Gelatine-Gummikoagulums erinnern in mancher Hinsicht an die des Caseins. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 238—39. Mai.) HENLE.

Physiologische Chemie.

Lindet, *Über die Fähigkeit der pflanzlichen Zellen, zwischen der Dextrose und Lävulose eine Auswahl zu treffen*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 425—29. 5/5.; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 727—43. April. — C. 1911. I. 1368.) DÜSTERBEHN.

Walter Bach, *Über das Öl der Eschensamen*. Die Eschensamen enthalten 9,7% Fett. Das mit PAe. extrahierte Prod. ist ein braungelbes, ziemlich dickflüssiges, schwefelfreies Öl von eigentümlichem, an Teer erinnerndem Geruch. Mit Wasserdampf gehen nur ganz geringe Mengen eines ätherischen Öles über. — Das getrocknete Öl beginnt sich bei 27,1° zu trüben. D. 0,9181, VZ. 168,5, JZ. 129,5, RMZ. 1,68. Enthält 5,52% Unverseifbares, das sich u. Mk. u. durch die LIEBERMANNsche Rk. als Phytosterin erwies. Das frisch dargestellte Öl enthielt 1,71% freie Fettsäure (als Ölsäure berechnet). — Die durch Verseifung entstehenden Fettsäuren haben VZ. 181,7, JZ. 125,8, F. 36,8, E. 28,6°; mit Wasserdampf sind 81,8% nicht flüchtig. — Das Eschensamenöl gehört zu den schwach trocknenden Ölen. In seiner Zus. kommt es dem Sojabohnen- u. dem Sonnenblumenöl nahe. (Chem. Ztg. 35. 478—79. 4/5. Leipzig. Analyt. Lab. von O. BACH.) HÖHN.

O. Walter, T. Krassnosselska, N. Maximow und W. Maltschewski, *Über den Gehalt und die Verteilung von Blausäure im Bambusrohr*. Vf. konnten in den jungen Trieben von Bambusarten, welche auf Java vorkommen, beträchtliche Mengen Blausäure nachweisen, die ziemlich locker in Form von Glucosiden gebunden ist. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1911. 397—426. 1/4. 1911. [Dezember 1910.] Petersburg.)

FRÖHLICH.

Th. Peckolt, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens* (vgl. S. 497). Combretaceae: In Brasilien nur in 9 Gattungen mit 66 Arten bekannt. Sind in therapeutischer, chemischer u. pharmakologischer Beziehung fast ganz unbeachtet geblieben. — *Terminalia catappa* L.: Die im Mittel 0,5 g schweren Samen enthalten 54% eines dem Provenceröl ähnlichen, nicht ranzig werdenden Öles. — *Terminalia Januarensis* DC.: Die frischen Sägespäne enthalten 11,25% W., 2,93% KCl-reiche Asche, 1,5% Harz, 5,454% Harzsäure. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 273—79. [2/3.]. Rio.) DÜSTERBEHN.

Guinnevere Sheets, *Die Frucht von Cornus paniculatum*. Die Unters. dieser in Mount Vernon, Iowa, gesammelten Früchte ergab die Ggw. von Fructose, Glucose, Weinsäure, Citronensäure und Cocosnußöl; in der Asche wurden K, Na, Al, Fe, Ca, Mg, P u. S gefunden. (Chem. News 103. 172—73. 13/4. CORNELL College.) HENLE.

Fr. Kutscher, *Die basischen Extraktstoffe des Champignons (Agaricus campestris)*. (Ztschr. f. Unters. Nährgs. u. Genußmittel 21. 535—40. — C. 1911. I. 497.) BLOCH.

Henri Micheels, *Untersuchungen über Caulerpa prolifera*. Vf. untersucht eingehend den Einfluß des Milieus auf die Sproßung der Algenart, u. zwar die chem. Zus. des Meerwassers, seinen osmotischen Druck, sowie die Wrkg. physikalischer Bedingungen, wie der Belichtung, und des elektrischen Stromes (vgl. hierzu Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 1076; 1910. 51; C. 1910. I. 666. 1798). (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 110—79. [4/2.*] Brüssel.) LÖB.

Leobaldo Danesi, *Untersuchungen über die Desinfektion von Pflanzen*. Aus dieser Arbeit, die sich hauptsächlich mit der Widerstandsfähigkeit verschiedener amerikanischer Weinreben gegen w. W., verschiedene (1—2%ige) Lsgg. von CuSO_4 und FeSO_4 beschäftigte, sei nur hervorgehoben, daß Pyridindämpfe bei einer Temp. von 27—28° auch gegen Phylloxera starkes insekticides Wirkungsvermögen zeigten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 508—12. 2/4.) ROTH-Cöthen.

W. Palladin, *Über die Bildung des roten Pigmentes bei Amaryllis vittata*. Bei Verletzungen der Zwiebel von *Amaryllis vittata* bildet sich ein intensiv rotes Pigment, das Vf. mit Hämatoxilin, Brasilin etc. in eine Gruppe bringt, die durch Oxydationen von abgestorbenen Zellen entstehen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1911. 355—59. 15/3. [23/2.]; Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 132—37. 27/4. Pflanzenphysiol. Inst. Univ. Petersburg.) FRÖHLICH.

I. Ssamoilow, *Über Bariumsulfat im Tierkörper*. Die im Körper der zur Gruppe der Xenophyophoren gehörenden niederen Tiere vorgefundenen Granellen sind Bariumsulfat. Dieser Fund könnte nach Ansicht des Vfs. mit dem V. von Schwerspat im Zusammenhang stehen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1911. 475—77. 1/4. [9/3.].) FRÖHLICH.

B. Lépine und Boulud, *Über den Zucker des Plasmas und der Blutkörperchen*. Vff. weisen darauf hin, daß sie schon vor MICHAELIS und RONA, im Jahre 1905 den Zuckergehalt der Blutkörperchen erwiesen haben. Sie haben ferner wiederholt das Freiwerden des Zuckers während der Zentrifugation betont; auf die genaue Feststellung der Plasmazuckermenge muß man verzichten. — Eine direkte Best. des Zuckers in den Blutkörperchen ist unerläßlich. (Biochem. Ztschr. 32. 287—89. 8/5. [31/3.].) RONA.

Em. Gérard und M. Verhaeghe, *Beitrag zum chemischen Studium der Lipide der Tierorgane*. Die mit Sand zerriebenen Organe wurden getrocknet u. mindestens 7 Stdn. mit Ä. extrahiert. Der Rückstand des filtrierten, äth. Auszugs — eine gelbliche bis schwarzbraune Paste — wurde als *Lipoidsubstanz* betrachtet. Ihre Menge, sowie ihr *Phosphor- und Cholesteringehalt* ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Organ	Wassergehalt %	Lipide für 100 g Trockensubstanz	P für 100 g Lipide	Cholesterin für 400 g Lipide
Thymus (Kalb)	80,5	5,69	2,29	9,40
Schilddrüse (Hammel)	34,7	8,79	1,81	2,00
Lunge (Kalb)	76	8,33	1,90	13,10
Leber (Schwein)	69,8	14,03	3,82	3,85
Pankreas (Kalb)	69,5	34,40	1,55	12,50
Milz (Kalb)	75,5	13,38	3,17	14,70
Niere (Hammel)	78,0	6,18	2,75	13,50
Nebenniere (Hammel)	76,6	22,26	5,32	3,00
Prostata (Stier)	18,3	13,09	1,58	4,50
Ovarium (Kuh)	80,6	6,56	2,18	6,50

Zur *Cholesterinbest.* wurde mit alkoh. KOH verseift, mit CO₂ gesättigt, zur Trockne gedampft u. mit Ä. extrahiert. Der Ä.-Rückstand war unreines Cholesterin, das stets *Oxycholesterin* enthält. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 385—90. 16/4. Lille. Pharmazent. Lab. d. Fakultät f. Med. u. Pharmazie.) GUGGENHEIM.

Otto Warburg, *Über Beeinflussung der Sauerstoffatmung*. II. Mitteilung. *Eine Beziehung zur Konstitution*. (I. Mitteilung vgl. S. 827.) Im allgemeinen wirken die organischen Verb. weniger nach ihrer Konstitution als nach ihren Löslichkeitsverhältnissen (vgl. S. 336) auf die Oxydationen in der Zelle. Chemisch recht reaktionsfähige Körper üben selbst in hoher Konzentration oft noch keine Wrkg. aus; die wss. Phase der Zelle kann 10% Methylalkohol, 3% Allylalkohol, 3% Aceton, 2% Acetonitril, 2% Glykokollester enthalten, ohne daß die Zerss. beeinflußt werden. Stoffe, deren Wrkg. auf die Oxydationen unabhängig von ihren Löslichkeitsverhältnissen ist, sind die Aldehyde. Die erste Beobachtung über eine spezifische Wrkg. der Aldehydgruppe machte Vf. am Chloralhydrat (Münch. med. Wchschr. 1911, Nr. 6), das im Verhältnis zu seinem niedrigen Teilungskoeffizienten in auffallend kleiner Konzentration die Oxydationsprozesse hemmt. Die entsprechenden Trichlorderivate sind aber zu einem Vergleich ungeeignet, weil sich mit der Konstitution die Teilungskoeffizienten stark ändern zugunsten des Öls, für Chloralurethan z. B. um das 10fache. Einen besseren Einblick in die *Wrkg. der Aldehydgruppe auf die Oxydationen in der Zelle* gewann Vf. durch Vergleich der einfachen Aldehyde und der entsprechenden Alkohole.

Im folgenden ist für die betreffende Verb. die Anzahl Grammmoleküle pro Liter angegeben, die die Oxydationsgröße in den roten Blutzellen (Gänseerythrocyten) um 30—70% vermindert: Formaldehyd 0,001, Methylalkohol 5, Acetaldehyd 0,013, Äthylalkohol 1,6, Propionaldehyd 0,01, Propylalkohol 0,8, Butyraldehyd(n) 0,008, Butylalkohol(n) 0,15, Butyraldehyd(iso) 0,01, Butylalkohol(iso) 0,15, Valeraldehyd(iso) 0,0035, Amylalkohol (Gärungs-) 0,045, Furfurol 0,003, Furfuralkohol 0,2, Methylal 0,6, Acetal 0,14. — Entfernt man die Aldehyde durch Waschen mit LOCKEScher Lsg., so steigt die Oxydationsgröße der Blutkörperchen vollständig oder fast vollständig auf die ursprüngliche Höhe; das beweist, daß die Aldehydverbindung, die die Oxydationsprozesse in lebenden Zellen hemmt, eine dissoziabile ist. Die Hemmung durch Propionaldehyd ist

teilweise irreversibel. — Die hemmenden Wrkgg. der verschiedenen Substanzen addieren sich, wenn man sie mischt; das gilt nicht nur für die indifferenten Stoffe, wie Urethan u. A., Urethan und Thymol etc., sondern auch für HCN und Urethan Aldehyd und Urethan etc. mit Ausnahme von Chloralhydrat und HCN. Mischt man eine hemmende Lsg. von Äthylurethan und eine solche von Propionaldehyd, so ist die durch die Mischung erzielte Hemmung vollständig reversibel. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 479—84. 15/5. [20/3.] Heidelberg. Mediz. Klinik.) KEMPE.

S. A. Rulon jr. und P. B. Hawk, *Studien über Wasser trinken*. IV. Die Ausscheidung von Chloriden nach reichlicher Wasseraufnahme zwischen den Mahlzeiten. (III. vgl. S. 405.) Bei mehreren im N-Gleichgewicht befindlichen Personen (jungen Männern von 22—29 Jahren) wurde der Einfluß der Aufnahme großer Mengen W. auf die *Chloridausscheidung* bestimmt. Bei 2 Verss. zeigte sich eine ausgesprochene Steigerung der Chloridmenge im Harn an den Tagen der Wasseraufnahme mit Rückkehr zu normalen Werten während der Schlußperiode. Vf. erklären die Erscheinung dadurch, daß die Magensaftproduktion angeregt wird, überschüssige HCl in den Darm gelangt, resorbiert und als NH_4Cl ausgeschieden wird; auch die durch die große Wassermenge bewirkte Ausspülung der Gewebe und der gesteigerte Proteinzerfall tragen wohl zu der höheren Cl-Ausscheidung bei. In einem anderen Falle trat die erhöhte Chloridausscheidung erst am Tage nach der großen Wasseraufnahme ein. In diesem Falle nehmen Vf. an, daß zuerst durch Auslaugung der Gewebe das verd. Blut seinen normalen Cl-Gehalt zu erhalten sucht, und daß dann beim Sinken der Wasseraufnahme das überschüssige Chlorid abgegeben wird. (Arch. of Intern. Med. 7. 536—50. April. Sep. v. d. Vf.) PINNER.

Cesare Paderi, *Einfluß des Kochsalzes auf die Ausscheidung der Bromide*. An Hunden, die mit einer Normalkost (gekochtem Pferdefleisch) gefüttert wurden, zeigte sich der Effekt von NaCl (5—10 g) und KBr (2,5—5 g) in folgender Weise. Eingabe von KBr vermehrt die Ausscheidung von NaCl, und umgekehrt erleichtert NaCl die Elimination des NaBr. An Hunden mit chlorfreier Diät treten die Erscheinungen des Bromismus viel rascher auf, als an Tieren mit NaCl-haltiger Kost, auch ist der in derselben Zeit erreichte Br-Gehalt des Blutes viel beträchtlicher. Die gegenseitige Beeinflussung der *Ausscheidungsverhältnisse von Chloriden und Bromiden* beruht auf osmotischen Verhältnissen, bedingt durch das Bestreben des Organismus, den durch das absorbierte Salz erhöhten osmotischen Druck auf ein normales Niveau zurück zu bringen. Wahrscheinlich werden aus diesem Grunde nach NaBr-Administration außer NaCl auch andere Salze ausgeschwemmt, wie neben NaCl auch andere Salze instande sein können, die Ausscheidung des NaBr zu beschleunigen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 196—213. 1/3. Pisa. Univ.-Inst. für Med. u. exper. Pharmakol.) GUGGENHEIM.

H. J. Hamburger, J. de Haan und F. Bubanović, *Über den Einfluß von Jodoform, Chloroform und anderen in Fett löslichen Stoffen auf die Phagoctose*. Suspensionen von Pferdeleukocyten in 0,9%ig. NaCl-Lsg. wurden mit wss. Lsgg. von CHJ_3 , CHCl_3 , C_6H_6 , Campher, Chloralhydrat u. Terpentin vermischt und das phagocytäre Vermögen dieser Mischungen gegenüber Kohlenteilchen in der vor kurzem (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 12; C. 1910. II. 669) beschriebenen Weise quantitativ untersucht. Die untersuchten Stoffe beschleunigten alle die Phagoctose in beträchtlichem Maße (vorausgesetzt, daß ihre Konzentration nicht zu hoch war, wodurch andere Faktoren zur Geltung gebracht wurden); beim Jodoform war diese Wrkg. noch in einer Verdünnung von 1:5000000 deutlich nachzuweisen. CHJ_3 , CHCl_3 u. C_6H_6 zeigten ferner, ähnlich

wie dies früher für Ca-Salze nachgewiesen wurde, die Fähigkeit, das phagocytaire Vermögen von Leukocyten, die durch längeres Stehen bei niedriger Temp. die Fähigkeit zur Aufnahme von Kohleteilchen größtenteils eingebüßt hatten, teilweise wieder herzustellen; Campher übte dagegen auf geschwächte Leukocyten keine belebende Wrkg. aus, sondern ihre Fähigkeit, Kohle aufzunehmen, war im Gegenteil, solange sie unter der Einw. von Campher standen, gleich Null. — Die Resultate der Unters. zeigen eine bemerkenswerte Analogie mit den Befunden von J. LOEB u. R. S. LILLIE betreffend die künstliche Befruchtung von Eiern; in beiden Fällen dürfte eine Verminderung der Oberflächenspannung der Zellen, wodurch die amöboide Bewegung der Protoplasmas erleichtert wird, die wesentlichste Ursache der beobachteten Erscheinungen sein. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 894—914. 9/2. [28/1.*] Groningen.) HENLE.

Otto Cohnheim und Gg. Modrakowski, *Zur Wirkung von Morphinum und Opiumpräparaten (Pantopon) auf den Verdauungskanal*. Da sich in der Literatur (vgl. Original) gewisse Gegensätze ergeben, haben Vf. die Wrkg. des Morphioms auf den Magen mit einer Methode untersucht, die gleichzeitig die Beobachtung von Sekretion und Motilität des Magens gestattete und die erlaubte, die absol. Menge des Magen- u. Pankreassaftes zu bestimmen, u. nicht nur Vergleichswerte zu erhalten, wie die Methoden des kleinen Magens von PAWLOW u. der Pankreasfistel. Hierzu erwies sich die Methode der seitenständigen Duodenalfistel als geeignet. — Vf. kommen auf Grund ihrer Unterss. zu folgenden Schlußfolgerungen: Das *Morphin* und das *Opium* machen in Dosen von 1 cg bei einem großen Hunde keine Verlangsamung der Magenentleerung. Sie bewirken dagegen eine sehr beträchtliche Hemmung der Magensaftsekretion, so daß der Mageninhalt weniger weit verdaut den Magen verläßt und der Dünndarm mehr Festes, dagegen sehr viel weniger Flüssigkeit erhält. Im Gegensatz zu der Sekretionsverminderung auf Reiz steht die starke Spontansekretion des Magens, die in den späteren Stunden durch das Morphin bewirkt wird. Es scheint, daß die Summe der Opiumalkaloide eine frühere und stärkere Spontansekretion bewirkt, als das Morphin allein; indessen wirken verschiedene Dosen bei verschiedenen Hunden auffallend verschieden; an ein u. demselben Hunde kann man nicht viele Verss. machen, weil die eintretende Gewöhnung die Dosierung verschiebt. Das Auftreten von stark saurem Magensaft nach Morphin- und Opiumpräparaten, selbst bei Anwendung kleiner Dosen kann z. B. bei geschwürigen Prozessen im Magen oder Duodenum sehr unangelegentlich sein, weshalb es sich empfiehlt, die Präparate mit einer Mahlzeit oder in Kombination mit einhüllenden, säuretilgenden Mitteln zu verabreichen; bei Opiumpräparaten müßte dieses Mittel gleichzeitig, bei Morphin etwa eine Stunde später verabreicht werden. — Außer der Magensaftabsonderung wird auch die des Pankreassaftes vermindert, indem das Morphin das Pankreas direkt angreift. — Eine Beeinflussung des Transportes von Festem und Flüssigem durch den Dünndarm konnten Vf., wenigstens in den ersten Stunden nicht feststellen. — Zur Erklärung der therapeutischen Wrkg. des Morphioms als Stopfmittel kann die bedeutende Verringerung der Flüssigkeitsmenge im Dünndarm herangezogen werden; doch halten Vf. es für prinzipiell unzulässig, aus Verss. am gesunden Tier hier Schlüsse zu ziehen. — Vf. beobachteten, daß Morphin nicht nur wenige Minuten nach der Injektion im Magen zur Ausscheidung gelangt, sondern auch mit dem Pankreassaft ausgeschieden wird, und zwar auch dann, wenn es keine Spontansekretion bewirkt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 273—89. 29/4. [18/2.] Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.) BUSCH.

J. Wohlgemuth, *Bemerkungen zu der Arbeit von B. Stoltzow: Die chemischen Veränderungen in Phosphorlebern*. (Vgl. S. 1231.) Vf. weist darauf hin, daß er

schon vor fast 5 Jahren vor SLOWTZOW (vgl. Biochem. Ztschr. 1. 161; C. 1906. II. 619) gefunden hat, daß das Kerneiweiß den in der Phosphorleber sich abspielenden destruktiven Prozessen weit länger widersteht als das Protoplasma. (Biochem. Ztschr. 32. 172. 21/4. [12/3.] Berlin. Exper.-biol. Abt. d. Kgl. Pathol. Inst.)

RONA.

Jacques Loeb (mit Hardolph Wasteneys), *Über die Entgiftung von Kaliumsalzen durch die Salze von Calcium und anderen Erdalkalimetallen.* (Vgl. S. 90 und 1230.) Eine KCl-Lsg. wird durch CaCl_2 schon dann entgiftet, wenn $\frac{1}{30}$ Molekül CaCl_2 auf 1 Mol. KCl in der Lsg. enthalten ist. Oft tritt schon teilweise Entgiftung ein, wenn nur $\frac{1}{300}$ Molekül CaCl_2 auf 1 Molekül KCl in der Lsg. vorhanden ist. — Während die Grenzkonzentration, in der NaCl eine gegebene Konzentration von KCl entgiftet, sehr scharf ist, ist dieselbe für CaCl_2 nicht so scharf. (Näheres vgl. Original.) MgCl_2 kann das KCl nur in geringerem Grade u. nur für kurze Zeit entgiften, während SrCl_2 einen fast ebenso hohen Entgiftungskoeffizienten hat wie CaCl_2 . Auch BaCl_2 hat einen hohen Entgiftungskoeffizienten. — Vf. weist darauf hin, daß Ca (wie auch Sr und Ba) vielleicht deshalb in so geringer Konzentration das KCl entgiftet, weil es mit demselben Anion an der Oberfläche des Fisches, mit dem K und Na eine l. Verb. bilden, eine unl. Verb. bildet. — Die höchste Konzentration von KCl, die durch CaCl_2 entgiftet werden kann, ist mit der höchsten Konzentration von KCl identisch, die noch durch NaCl entgiftet werden kann, nämlich 6,6 cem $\frac{1}{2}$ KCl in 100 cem der Lsg. Diese Zahl bleibt auch das Maximum, wenn man beide Stoffe, CaCl_2 und NaCl gleichzeitig zur Entgiftung zufügt. (Biochem. Ztschr. 32. 308—22. 8/5. [19/3.] New-York. ROCKEFELLER Inst.)

RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Carlo Gazzetti, *Einfluß des Zusatzes von Glycerin zu Kulturböden auf einige Chromogene.* Vf. studierte die Wirkung des Glycerins auf das Farbstoffbildungsvermögen verschiedener Bakterien (Staphylococcus pyog. aur., B. pyocyaneus, B. prodigiosus), welche auf Agar, Fleischbrühe und Gelatine kultiviert wurden. Im allgemeinen fand eine Abschwächung der chromogenen Funktion der Bakterien statt. Sie erwies sich unabhängig von der Vegetationsfähigkeit, z. B. zeigte eine Agarkultur von B. pyocyaneus nach Zusatz von 5% Glycerin ein üppiges Wachstum bei verminderter und verlangsamer Farbstoffbildung. Diese ist dagegen von der Art des Kulturbodens abhängig. So bildet Staphylococcus auf 5%ig. Glycerinagar wenig gefärbte Kulturen, auf Fleischbrühe und auf Gelatine ist die Färbung intensiver als normaler Weise. Die verschiedenen Befunde erklären sich leicht bei Berücksichtigung der verschiedenen biologischen Bedeutung und des chemischen Charakters der studierten Farbstoffe. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 235—55. 15/3. Modena. Univ.-Inst. für Med. u. exper. Pharmakol.)

GUGGENHEIM.

L. Zamkow, *Die alkoholische Gärung des Eiweißes, bezw. der Aminosäuren.* Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten von F. EHRLICH. (Webschr. f. Brauerei 28. 194—98. 29/4.)

BLOCH.

C. Neuberg und L. Tir, *Über zuckerfreie Hefegärungen II.* (Vgl. NEUBERG, HILDESHEIMER, S. 1603.) Vff. haben für eine größere Reihe einfacher Substanzen eine oder mehrere Hefenrassen gefunden, die lebhaftige Gärung veranlassen. Es sind dies Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Äthylenglykol, Glycerin, Glyoxylsäure, Milchsäure, Brenztraubensäure, 1- β -Oxybuttersäure, Äpfelsäure, d-l-Glycerinsäure, d-Gluconsäure, Brenzweinsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernstein-

säure, d-Weinsäure, d-Zuckersäure, Tricarbaldehylsäure, Aconitsäure, Citronensäure, Asparaginsäure, Glycerinphosphorsäure, d-l-Alanin, Seidenfibrinpepton, Lecithin. — Die Gasentwicklung erfolgt, wenn diese Substanzen in 1–3%ig. Lsg. vorhanden sind. Die Säuren sind als Alkali- oder Erdalkalisalze verwendet; am geeignetsten scheinen die Kaliumsalze zu sein. Der Prozeß ist, wie aus den Verss. mit Zymyn und Hefanol hervorgeht, vom Leben der Hefe trennbar. Das entwickelte Gas ist ausnahmslos CO₂. Demnach wird es wahrscheinlich, daß die beobachteten Erscheinungen mit den Vorgängen der *Atmung* zusammenhängen, von denen die *alkoh. Gärung* vielleicht ein Sonderfall ist. — Die *Oxalessigsäure* (F. 152°) wird außerordentlich schnell und kräftig von der Hefe angegriffen. Über die physiologische Bedeutung dieser Befunde vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 32. 323–31. 8/5. Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiolog. Inst. d. Kgl. Landw. Hochschule.) RONA.

C. Ordonneau, *Über die Zerstörung der Tartrate durch Gärung*. Es existieren zwei Arten von freiwilliger Gärung der rohen Tartrate. Die erstere ist eine anaerobe Gärung, welche durch eine Bakterie hervorgerufen wird. Diese Bakterie verwandelt die Tartrate in Ggw. von W. in flüchtige SS., und zwar in Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Spuren von höheren SS.; Essigsäure ist das Hauptprod. Propionsäure befindet sich nicht unter ihnen. Die zweite Art der Gärung ist eine aerobe und wird durch Schimmelpilze hervorgerufen. Diese zers. die Tartrate in Carbonat ohne B. von flüchtigen SS. Das Calciumtartrat liefert direkt Calciumcarbonat, während das Kaliumditartrat zunächst in neutrales Tartrat, das Prod. der Einw. von Kaliumcarbonat auf Kaliumditartrat, übergeht, um dann als Endprod. der Zers. Kaliumcarbonat zu bilden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 398–402. 20/4.) DÜSTERBEHN.

E. Kayser, *Über den Saft der Bierhefe*. (Vgl. KAYSER u. MARCHAND, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 714; C. 1907. I. 1443 u. S. 1708.) Vf. hat den *Einfluß des Manganphosphats und -nitrats auf die alkoh. Gärung durch den Lebedewschen Hefesaft* mit demjenigen der korrespondierenden Kaliumsalze verglichen und gefunden, daß die Mn-Salze einen günstigen, mit demjenigen des Kaliumphosphats vergleichbaren Einfluß auf die Gärung besitzen. Außerdem stellte Vf. fest, daß der Zustand der Hefe im Augenblick, wo dieselbe getrocknet wird, ebenso die Macerationstemp. von großer Wichtigkeit sind. Vf. erhielt sehr aktive Hefesäfte aus Bierhefen, welche vorher 35–40 Stdn. bei 25° gelagert hatten; die darauf getrocknete u. mit 3 Tln. W. macerierte Hefe lieferte Fll., welche nach dem Filtrieren mit 60% Zucker versetzt, häufig nach 5 Minuten Gasentw. zeigten. Die Natur der Hefe ist gleichfalls von Bedeutung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1279 bis 1280. [8/5.*].) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittellehrie.

S. Henry Ayers und William T. Johnson jr., *Die bakteriologische Beschaffenheit der pasteurisierten und der rohen Handelsmilch*. Die pasteurisierte Handelsmilch neigt stets zur Säuerung, wegen der Entw. von Milchsäurebakterien, welche durch das Pasteurisieren nicht völlig abgetötet werden; sie überstehen die nicht zu hohen Temp. der Pasteurisation u. gelangen auch selbst in einigen Fällen während des Erhitzens der Milch und des Füllens auf Flaschen in diese hinein. Die Säureentw. in einer gründlich pasteurisierten Milch ist ungefähr dieselbe, wie in einer reinen Rohmilch. Mitunter entsteht ein scharfer eigenartiger Geschmack, der wahrscheinlich durch die B. von Alkali oder das Wachstum von Fäulnisbakterien bedingt ist. Dieser eigen-

tümliche Geschmack ist aber keineswegs nur für pasteurisierte Milch charakteristisch, er kann auch bei rein gewonnener Rohmilch beobachtet werden, wenn diese unter den gleichen Bedingungen aufbewahrt wird. — Das relative Verhältnis der peptonisierenden, Milchsäure oder Alkali bildenden oder Fäulnis erzeugenden Bakterien ist annähernd das gleiche in der gut pasteurisierten Milch, wie in einer rein gewonnenen Rohmilch. In beiden Fällen sind die Alkalierzeuger oder Fäulniserreger am reichlichsten vertreten, ihnen stehen an Anzahl die Milchsäurebakterien am nächsten, während die peptonisierenden Mikroben in der Minorität vorhanden sind. Wenn der Pasteurisierungseffekt ein geringerer ist, dann verschiebt sich das Verhältnis der Bakterienarten derart, daß die Milchsäurebakterien die reichlichste Gruppe ausmachen, es folgt ihnen an Zahl die Gruppe der Alkali- oder Fäulniserreger u. zuletzt kommen die peptonisierenden Mikroben; es ist also in diesem Falle dieselbe Reihenfolge wie in einer schmutzigen Rohmilch. Je größer der Pasteurisierungseffekt, desto geringer die Prozentzahl der Milchsäurebildner und ähnlich liegt das Verhältnis auch bei der Rohmilch. Die peptonisierenden Bakterien sind in geringerer Anzahl in der minderwertigen, pasteurisierten Handelsmilch während der ersten 24 Stdn. nach der Behandlung vorhanden, als in der Rohmilch gleicher Beschaffenheit, und sie können nach einigen Tagen bis zu etwas höheren Zahlen in der pasteurisierten Milch ansteigen, als in Rohmilch, deren ursprünglicher Gehalt an Milchsäurebildnern ein hoher war. Es muß daran erinnert werden, daß die Milch 24 Stunden nach ihrer Gewinnung genossen werden soll. Milchsäurebakterien von hoher Abtötungstemperatur finden sich in jeder Milch u. lassen sich durch besondere Verf. leicht isolieren. Wird Milch $\frac{1}{2}$ Stde. lang auf 60° erhitzt, dann widerstehen ca. 4,8% von den „Säurekolonien“ diesen Wärmegraden; beim Erhitzen auf $65,6^\circ$ C. beträgt die Prozentzahl der noch entwicklungsfähig gebliebenen Kolonien 0,74% der Gesamtkolonienanzahl. Die Abtötungstemp. eines der Milchsäureorganismen, welches Vf. aus der Milch isoliert hatte, lag bei $74,4^\circ$ in Bouillon u. bei $75,6^\circ$ C. in Milch, wenn die Erwärmung im STERNBERGsehen Kolben $\frac{1}{2}$ Stde. lang andauerte; wenn diese Mikroben nur 10 Min. lang in Milch erhitzt wurden, fand die Abtötung erst bei $77,8^\circ$ C. statt. Die hitzebeständigen Milchsäurebakterien spielen bei der pasteurisierten Milch eine wichtige Rolle bzgl. der Gerinnung derselben.

Es ist nicht zutreffend, daß die Bakterien sich in pasteurisierter Milch geschwinder vermehren, als in der Rohmilch. Die Bakterienentw. in einer gut pasteurisierten Milch u. in einer reinen Rohmilch ist ungefähr die gleiche, wenn die Milchproben unter gleichen Temperaturbedingungen aufbewahrt werden. Mit dem „Holder“-Prozeß der Pasteurisation erzielt man schon bei niedrigeren Temp. eine gute Wrkg., während man mit dem „Flash“-Prozeß höhere Temp. anwenden muß, um den gleichen Effekt zu erzielen. Bei einer 30 Min. langen Erwärmung auf $62,8^\circ$ C. erhält man die beste Wrkg. Beim „Flash“-Verf. wird die zum Pasteurisierapp. kontinuierlich zudießende Milch 30—40 Sek. lang erhitzt und dann gekühlt; beim „Holder“-Prozeß wird die Milch in einem Behälter („Tank“) 30 Min. lang erhitzt und dann ebenfalls gekühlt. (U. S. Departem. of Agricult. Bureau of animal Industry. Bull. 126. 7—98. November 1910. Washington.) PROSKAUER.

A. Th. Gaillard, *Beiträge zum Studium der baktericiden Wirkung von Weinen und alkoholischen Getränken*. In Ergänzung der Unterss. von MUNIER, SEILER und ROUX (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 649; C. 1909. II. 2188) hat Vf. noch festgestellt, welche Arten von Bakterien der Einw. alkoh. Getränke widerstehen und welche davon vernichtet werden, und versucht, eine Beziehung zwischen der Zus. eines Weines und seiner baktericiden Wrkg. aufzufinden, um die Ursachen hierfür genau festlegen zu können. Außerdem hat Vf. seine Beobachtungen nicht

nur auf Rot- und Weißwein beschränkt wie obengenannte Vff., sondern auch auf andere der gewöhnlichsten alkoh. Getränke, Schaum- und Süßweine, Cider, Bier, Wermut und Bittere, Kognak, Rum, Kirschwasser u. a. und einige mittels Essenzen hergestellte Liköre, Absinth, Anisette, Melissengeist u. a., ausgedehnt. Die Ergebnisse der sehr ausgedehnten Verss., über die im einzelnen hier nicht referiert werden kann, sind: 1. Durch Zusatz eines alkoh. Getränkes zu W. findet eine fast unmittelbare Verminderung der Keimzahl des W. statt; im Mittel sämtlicher untersuchter Proben betrug diese Abnahme 95,07%, und es wurden bei Verwendung von Wein gleiche Teile Wein und W., bei alkoholreicheren Prodd. 30, bzw. 10% auf 70, bzw. 90% W. genommen. — 2. Etwa 30 Bakterienarten haben der bakteriziden Wrkg. widerstanden, sie gehörten zum weitaus überwiegenden Teile zu den nicht pathogenen Bakterien. — 3. Die baktericide Wrkg. ist auf den ersten Blick auf den mehr oder minder hohen Gehalt der Getränke an A. zurückzuführen; sie wird aber stark durch die Ggw. von Fruchtsäuren vergrößert, und zwar sind für Erreichung der günstigsten Wrkg. diejenigen Mengen A. und S. erkannt worden, die sich nach der Alkohol-Säureregel von GAUTIER oder MASURE ergeben. — 4. In allen Getränken mit weniger als 15% A. ist die Wrkg. der SS. wenigstens der des A. gleichwertig. Die Verb. beider Faktoren im Verhältnis, wie es in den Naturprodd. gegeben ist, scheint für die bakteriziden Eigenschaften am vorteilhaftesten zu sein. — 5. Ggw. von Essenzen in stark alkoh. Getränken scheint die bakteriziden Eigenschaften nicht zu vermehren. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 2. 40—64. 124—60. Lausanne. Lab. zur chem. u. bakteriolog. Unters. von Nahrungsmitteln der Univ. Direktor: Prof. SEILER.) RÜHLE.

J. Ogier und Richaud, *Über die Anwendung von schwefliger Säure bei der Weinbereitung*. Ausführlicher Bericht für den Conseil superieur d'Hygiene publique de France. Die Schlußfolgerungen des Berichtes sind: Es ist nötig, eine neue Verordnung zu erlassen, welche sowohl die Menge der freien schwefligen S., als die der gebundenen im Wein begrenzt. In Hinsicht auf das öffentliche Wohl ist es ohne Gefahr erlaubt, die Maximalmenge an freier SO₂ auf 100 mg per Liter, die Maximalmenge an gebundener SO₂ auf 350 mg, die gesamte SO₂ also auf 450 mg pro Liter festzusetzen mit einer Toleranz von 10%. Diese Schlußfolgerungen werden vom Conseil angenommen. In einigen Tabellen wird der *Gehalt französischer Weißweine* an freier und gesamter SO₂ zusammengestellt. (Ann. des Falsifications 4. 197—214. April.) BLOCH.

J. Thöni, *Biologische Studien über Limonaden* (vgl. S. 1236). Die Organismen der Handelslimonaden sind als harmlose Saprophyten zu betrachten, die für den Konsumenten in hygien. Beziehung im allgemeinen bedeutungslos sind, dagegen unter Umständen die Güte des Prod. in verschiedenem Grade beeinflussen können. In n. Limonaden sind es unter den Keimarten einzig die Hefearten, die hinreichende Entwicklungsbedingungen finden, während die Schimmelpilze gezwungen sind, ein latentes Leben zu führen u. die Bakterien sehr wahrscheinlich nur in fehlerhaften Prodd. sich vermehren können. Verschiedene Hefen können das Aussehen u. den Geschmack der Limonaden nachteilig zu verändern. Größere Mengen (mehrere 100 im cem) an Schimmelpilzen u. Bakterien lassen auf Verunreinigungen schließen, dabei besteht die Möglichkeit, daß unter den Bakterienarten sich solche vorfinden, die für den Menschen gefährlich sein können.

Es muß gefordert werden, ein möglichst keimfreies Getränk zu erhalten. Aus den Unterss. über die Herkunft der Mikroben in den Limonaden wissen wir, daß als Infektionsquellen das W. u. die Aufnahmegefäße für die fertigen Getränke in Betracht kommen. In der biologischen Unters. besitzt man ein für die Beurteilung

der Limonaden wichtiges Mittel. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 29. 616—43. 8/4. Bern. Bakt. Abtlg. d. schweiz. Gesundh.-Amtes.) PROSKAUER.

Giovanni Leoncini, *Über die wasserlöslichen Kohlenhydrate des Kastanienmehles.* (Vgl. S. 1373.) Vf. wendet zur Best. der wasserlöslichen Kohlenhydrate folgendes Verf. an: Schütteln von 16,35 g Mehl mit 98 cem W., Zusatz von 2 cem Bleiessig u. filtrieren. Filtrat polarisieren. Vf. fand so bei mehreren Proben einen Durchschnittswert von 26,25% Saccharose, bei einem W.-Gehalt von 12,15%. Die Kontrolle mit FEHLINGScher Lsg. ergab 26,71%. Eritrodextrin, Amylodextrin und Akrodextrin konnten entgegen den Angaben anderer Autoren nicht oder nur in Spuren nachgewiesen werden. Vf. schließt daraus, daß die Anwesenheit größerer Mengen der Dextrine nur eine Folge zu hoher Temp. bei der Röstung der Kastanien ist. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 113—18.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

Martin H. Fischer, *Weiteres zur kolloidchemischen Analyse der Nephritis.* Es werden die morphologischen Veränderungen in nephritischen, besonders in akut nephritischen Nieren besprochen. Es wird dargelegt, daß sie den Charakter einer trüben Schwellung tragen und ebenso wie diese kolloidchemisch erklärt werden können. Unter Bedingungen, die eine trübe Schwellung hervorrufen (Säureproduktion in den Zellen), zerfällt die Niere in ihre morphologischen Elemente und liefert, je nach den Versuchsbedingungen, epitheliale, granuläre oder hyaline Zylinder. Die epitheliale können in die granulären und diese in die hyalinen übergeführt werden, wenn man die Säurekonzentration sukzessive steigert. Hyaline Zylinder können wieder in granuläre verwandelt werden dadurch, daß man etwas Salz zu der Säurelsg. zusetzt. Die Säure in den Nierenzellen bewirkt auch, daß das Albumin (pseudo-)löslich wird; sie ist daher als Ursache der Albuminurie anzusehen. — Die Diapedese beruht nicht auf einer Ggw. von Löchern in den Wänden der Capillaren, sondern findet ihre Erklärung in der Tatsache, daß ein Kolloid leicht durch ein anderes hindurchtreten kann, ohne sich irgendwie zu verändern oder ein Zeichen des Durchtritts zu hinterlassen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 201—8. April. Cincinnati, Ohio.) HENLE.

Martin H. Fischer, *Beiträge zur kolloidchemischen Analyse der Absorptions- und Sekretionsvorgänge. Die Absorption aus der Bauchhöhle.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. Kolloidchem. Beihefte 1. 93; C. 1910. II. 103) werden die Absorptions- und Sekretionsvorgänge bei höheren Tieren vom kolloidchemischen Standpunkt aus besprochen. Zwischen der Absorption in einzelligen und der in vielzelligen Organismen besteht kein wesentlicher Unterschied, nur sind erstere auf allen Seiten von dem gleichen Medium umgeben, während bei letzteren die Absorptions- u. Sekretionsorgane auf verschiedenen Seiten mit verschiedenen Medien in Berührung sind. Bei einzelligen Individuen bedeutet daher die Absorption und Sekretion nur die Tendenz, mit dem einen sie umgebenden Medium ins Gleichgewicht zu kommen; bei den vielzelligen muß ein Gleichgewicht mit zwei oder mehr Medien eingestellt werden. So kommt es, daß bei höheren Individuen gewisse Zellen vorwiegend absorbieren, andere vorwiegend sezernieren.

Lebenden und toten Meerschweinchen injizierte man intraperitoneal auf 38° erwärmtes W. und eine Reihe von Salz- u. anderen Lsgg. (Eiweiß, CH₃OH, Äthylalkohol, Harnstoff, Glycerin, Zucker; NaOH, HCl). Nach bestimmter Zeit wurden die Tiere getötet, das Abdomen geöffnet u. die noch in der Bauchhöhle befindliche,

nicht absorbierte Fl. abgelassen u. gemessen. Die Absorption des Lösungsmittels aus den injizierten Lsgg. erwies sich als identisch mit der Wasserabsorption durch Emulsionskolloide unter gleichen Bedingungen. Die Absorption aus der Bauchhöhle entspricht nun vollständig der aus dem Darmtraktus, und beide sind wieder ein Spiegelbild der Nierensekretion. Die B. der Lymphe verläuft wieder der Harnsekretion parallel. Der selektive Charakter der Absorption und Sekretion gelöster Substanzen hängt, wie ihr Wesen überhaupt, mit der ungleichen Verteilung der gel. Substanzen zwischen den 3 Phasen (H_2O , sezernierendes oder absorbierendes Gewebe, Blut) zusammen, aus denen jedes Absorptions- und Sekretionssystem bei höheren Tieren besteht. Die Phänomene sind auf gleicher Basis zu erklären, wie die Ungleichheiten, die man bei der Verteilung gelöster Substanzen zwischen W., einem festen u. einem flüssigen Kolloid beobachten kann.

Es folgt eine Besprechung der hauptsächlichlichen Theorien über Absorption und Sekretion. Die Auffassung, daß osmotische Kräfte bei der Wasserabsorption bestimmend seien, ist zu verwerfen. Die Verss., welche dafür angeführt worden sind, daß Absorption und Sekretion als physiologische, selektive oder vitalistische Phänomene aufzufassen seien, lassen sich auch mittels der Lehre von der kolloiden Wasserbindung erklären; ebenso die Ungleichheiten in der Verteilung gelöster Substanzen zwischen den verschiedenen Phasen, die ein solches Absorptions- und Sekretionssystem zusammensetzen. (Kolloidchem. Beihefte 2. 304—42. 25/4. Cincinnati, Ohio.)

HENLE.

Claudio Fermi, *Über die Beeinflussung des Immunisierungsvermögens normaler Nervensubstanz durch Substanzen, welche die Leukocytose begünstigen oder hemmen.* (Vgl. S. 1146.) Mit Wutgift injizierte Ratten erhielten Injektionen von Emulsionen normaler Nervensubstanz gleichzeitig mit 5%ig. Eiweißlg., 1%ig. Milchsäure- und 2%ig. Glucoselsg. Das die Leukocytose begünstigende Eiweiß schien das Immunisierungsvermögen der Nervensubstanz mehr zu vermindern als Milchsäure und Glucose. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 194—95. 1/3. Sassari. Antiwutgiftabteil. am Hygienischen Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Claudio Fermi, *Trypanosan, Trypanrot, Trypanblau und Parafuchsin bei der Immunisierung gegen die Hundswut.* An den mit Wutvirus vorbehandelten Ratten und Meerschweinchen erwiesen sich die genannten Farbstoffe sowohl einzeln als in Kombination ohne jede immunisierende Wrkg., an Kaninchen ließ sich in einzelnen Fällen eine Wrkg. feststellen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 256—59. 15/3. Sassari. Antiwutgiftabteil. am Hygien. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Claudio Fermi, *Wirkung der Fette auf das Wutgift.* Nach subcutaner Injektion eines Gemisches von Wutvirus u. Fetten — Lanolin, Olivenöl, Vaseline u. Vaselineöl —, und nach subcutaner Injektion der Waschwasser dieser Gemische blieben die Versuchstiere (Ratten) am Leben. Die einzelnen Fette variierten in ihrer entgiftenden Wrkg. nicht, nur das Vaselineöl zeigte sich etwas weniger wirksam. Erfolgte die Injektion der Fette und des Virus nacheinander an derselben Stelle, so differierten die Resultate je nach der zwischen den Injektionen liegenden Zeit. Nach 5 Minuten zeigte sich stets Entgiftung, nach $\frac{1}{2}$ Stde. starben von 16 Tieren 10, nach 5 Stdn. sämtliche Versuchstiere. Bei subduraler Injektion zeigte sich das Fett-Virusgemisch an Hunden nicht so stark u. das Waschwasser noch weniger entgiftet wie nach subcutaner Injektion. — In gleicher Weise wie das Wutvirus seine giftigen, verliert das *Antiwutgift* seine immunisatorischen Fähigkeiten beim Mischen mit Fetten. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 260—75. 15/3. Sassari. Antiwutgiftabteil. am Hygien. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

E. Baroni, *Subcutane Injektion von Gelatine*. Zur Sterilisierung der für Injektionen bestimmten Gelatinelsg. (100 g Gelatine Coignet, 900 g W., 7,5 g NaCl, 10 g Wittepepton, 2 g Na_2CO_3) empfiehlt Vf. ein 10 Minuten langes Erhitzen mit Wasserdampf von 112° , das Erhitzen soll am 2. u. 3. Tage wiederholt werden. Bei diesem Vorgehen erleidet die Gelatine zwar eine geringe hydrolytische Spaltung (Gelatosebildung), sie ist dafür völlig steril, auch nach vorausgegangener Impfung mit *B. mesentericus*, was bei einem nur auf 100° gehenden Erhitzen nicht der Fall ist. (*Giorn. Farm. Chim.* 60. 145—51. April.)

GUGGENHEIM.

A. Bonn, *Arsenikgehalt in der Leber von emphysematischen Pferden*. Der As-Gehalt wurde nach BERTRAND im MARSHSchen App. bestimmt. Ein krankes Pferd hatte 3 Tage je 1 g As_2O_3 erhalten. In der Leber wurden 0,228 g $\text{As} = 0,300$ g As_2O_3 nachgewiesen. Bei einem anderen geschlachteten Tiere, welches mit einem unbekanntem Arzneimittel behandelt war, wurden nur 0,066 g $\text{As} = 0,084$ g As_2O_3 nachgewiesen. (*Ann. des Falsifications* 4. 214—15. April. Lille. Städt. Untersuchungsamt.)

GRIMME.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. (Forts. von S. 1000.)
Atophan, ein neues Mittel zur Behandlung der Gicht, ist 2-Phenylechinolin-4-carbonsäure, welche die Eigenschaft besitzt, die Harnsäureausscheidung zu vermehren. — *Epinine* ist 3,4-Dihydroxyphenyläthylmethylamin, farblose Krystalle, F. $188-189^\circ$, bildet mit SS. gut krystallisierende Salze, wirkt wie Adrenalin, aber 10 mal schwächer. — *Digitalis-Winckel* sind Digitalisblätter in konservierter, haltbarer, titrierter Form, frei von Zersetzungsprodd., die in Tabletten mit je 0,05 g Gehalt in den Handel kommen. — *Achibromin* ist Monobromisovalerianoglykolyharnstoff, Schuppen aus verd. A., F. $150-152^\circ$. — *Achijodin* ist das Jodanalogon des vorst. Achibromins, Blättchen, F. 150° . — Δ_1 -*Menthenon-3*, ein von SCHIMMEL & Co. aus dem Pfefferminzöl dargestelltes Prod., ist eine unangenehm bitter, aber nicht kühlend schmeckende Fl., welche weit stärker antiseptisch wirkt, als das amerikanische Pfefferminzöl und für Amphibien ein Inhalationsanästheticum ist. — *Lipojodin* ist der Äthylester einer zweifach jodierten ungesättigten, höheren Fettsäure von der Zus. $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{O}_2$: $\text{CJ} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, große, lange Nadeln oder kleine, weiße Schuppen, die 41,06% Jod enthalten, geschmacklos sind, in A. sich bei 70° zu ca. 10%, bei 15° zu 1,3% lösen, in Ölen, Bzl., Ä., Chlf. sl., in W. unl. sind. — *Fermentine* besteht nach DREUW aus den Protoplasma- u. Kernbestandteilen der Hefe, gelblichweiße, schwach nach Hefe riechende, puderförmige M., besitzt reduzierende Eigenschaften u. leicht antiseptische Wrkg., enthält etwa 7% Protein, 2% Nuclein-N u. 3% Fett. — *Fleischsaft Visbovis* ist frischer, roher, mit Zucker haltbar gemachter u. aromatisierter Fleischsaft, welcher aus Rindfleisch ohne weiteren Zusatz hergestellt wird u. außer den unveränderten Bestandteilen des Fleischsaftes auch die Katalase, die Fermente und das Hämoglobin des Fleischsaftes enthält. (*Pharmaz. Ztg.* 56. 219. 18/3.; 254. 29/3.; 274. 5/4.; 283. 8/4.; 315. 19/4.; 322. 22/4.; 382. 13/5.)

DÜSTERBEHN.

Eugen Seel, *Über die Untersuchung von Spezialitäten*. Vf. teilt die Ergebnisse der von ihm ausgeführten Unterss. von Borglycerinlanolin, Byrolin, Emulsio Olei Jecoris Aselli, SCOTTS Emulsion, Sirup. Kalii sulfogajacolicci (Guacalin D. Ap.-V.), Sirup. Kalii sulfokreosotici (Sulfokreosotsirup D. Ap.-V.), Sirup. Thymi comp. (Thymian-Keuchhustensaft D. Ap.-V.), Pertussin, Vasolimentum jodäthylatum (Jod-Vaso-

liment D. Ap-V.) mit und knüpft daran einige kritische Bemerkungen. (Pharmaz. Ztg. 56. 352—55. 3/5. Stuttgart.)

DÜSTERBEHN.

F. Raschig, *Die Carbolsäure und das Kresol des deutschen Arzneibuches*. Der Vf. bespricht kritisch die Vorschriften des deutschen Arzneibuchs bezüglich des Siedepunkts der Carbolsäure u. vor allem die Vorschrift, daß Carbollsg. (1 + 15) blaues Lackmuspapier nicht röten darf. Die wss. Lsg. selbst ganz reinen *Phenols* färbt blaues Lackmuspapier rot. Die im nachstehenden Referat geäußerte Ansicht, daß verunreinigende Benzoesäure die Ursache der sauren Rk. der Carbolsäure sei, ist unbegründet. — Weiter werden bezüglich der Gehaltsbest. im Cresolum erudum einige wichtige Bemerkungen vermißt. (Pharmaz. Ztg. 55. 1055—56. 31/12. 1910; 56. 416. 24/5. 1911. Ludwigshafen.)

BLOCH.

Ernst Schmidt, *Über die Carbolsäure des Deutschen Arzneibuches Ed. V*. Vf. wendet sich gegen die Behauptung von F. RASCHIG (vgl. vorstehendes Referat), wonach die Forderung des Arzneibuchs, daß die wss. Lsg. 1 + 15 Lackmuspapier nicht röten dürfe, eine positiv falsche sei. Die Carbolsäure aus Teeröl rötet Lackmuspapier in der Tat, u. zwar nach Ansicht von G. KRÄMER infolge eines geringen aus dem Benzonitril des Teeröls stammenden Gehaltes an freier Benzoesäure, während synthetische Carbolsäure das Lackmuspapier nicht rötet, sondern nur violett verfärbt. (Arch. der Pharm. 249. 236—40. 20/4. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Maurice Thouvenin, *Bemerkungen über die Bärentrauben- und Buchsbaumblätter*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Angabe des Codex von 1908, wonach die Buchsbaumblätter Calciumoxalat nur in Form sternförmig gruppierter Nadeln, die Bärentraubenblätter dieses Salz aber nur in Form prismatischer Einzelkrystalle enthalten, unzutreffend sei. Die Blätter des Buchsbaums enthalten gleichfalls Einzelkrystalle von Calciumoxalat neben verhältnismäßig wenig sternförmig gruppierten Nadeln. Am besten unterscheiden sich diese beiden Blätter durch ihre in der unteren Epidermis enthaltenen Luftporen. Diese sind bei den Bärentraubenblättern im Mittel 0,04 mm breit und 0,043 mm lang, bei den Buchsbaumblättern im Mittel 0,028 mm breit und 0,025 mm lang. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 436 bis 440. 1/5.)

DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

E. Ramann, *Kolloidstudien bei bodenkundlichen Arbeiten*. (Vgl. Forstliche Bodenkunde, 3. Aufl., Berlin 1911.) Vf. gibt eine zusammenhängende Darst. der Anschauungen, die er sich bei bodenkundlichen Arbeiten über die Kolloide gebildet hat, und bespricht die Oberflächenspannung (die Theorie von LAPLACE ist unzureichend), die Oberflächenenergien und den Zusammenhang des kolloiden Zustandes mit denselben, die Arten der Lsgg., die „einschichtigen Kolloide“ (disperse Systeme, bei denen nur die eine Komponente Änderungen an der Grenzschicht zwischen beiden zeigt, besonders Suspensioide), die Einw. geringer Mengen Fremdstoffe auf die Suspensioide, die „mehrschichtigen Kolloide“ (die meisten Emulsoide), die adsorptive Sättigung der kolloiden Teilchen unter besonderer Berücksichtigung der Böden, die „Antikolloide“ (Stoffe, die die kolloide Beschaffenheit herabsetzen), die Adsorption durch Austausch (Bodenadsorption). Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Kolloidchem. Beihefte. 2. 285—303. 25/4. [14/2.] München.)

GROSCHUFF.

L. Moreau und E. Vinet, *Wie wird das durch die abgelesenen Trauben zugeführte Bleiarseniat wieder weggeschafft?* (Vgl. S. 507.) Vf. haben gefunden, daß von den 7,165 g Bleiarseniat, welche auf 153,7 kg Trauben haften geblieben waren, im Verlaufe der Weinbereitung 6,117 g vom Mark, 0,582 g vom Schlamm und 0,130 g von der Hefe zurückgehalten wurden, so daß der zweimal abgezogene Wein pro hl nur noch 0,414 (ber. 0,336) g Bleiarseniat enthielt. Die fraglichen Trauben waren im August sehr reichlich mit der Bleiarseniatbrühe behandelt worden. Es ergibt sich daher für die Praxis die Tatsache, daß die durch die abgelesenen Trauben, welche von vor der Blüte mit der Brühe behandelten Weinstöcken stammen, zugeführte Bleiarseniatmenge eine sehr geringe ist und in den aus diesen Trauben bereiteten Weinen höchstens geringe Spuren von As und Pb enthalten sein dürften. Diese Spuren sind meistens derartige, wie man sie auch in den von nicht mit Bleiarseniat behandelten Weinstöcken stammenden Weinen findet. Die Sache könnte eine ganz andere sein, wenn man die Weinstöcke spät, nach der Blüte, behandelt. — ARMAND GAUTIER will diese Resultate nur mit Vorbehalt gelten lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1057—60. [18/4.]) DÜSTERB.

V. Vermorel und E. Dantony, *Antikryptogame Brühe mit kolloidaler Kupferseife*. (Vgl. S. 506 und 1713.) Nach mehrfachen vergeblichen Verss. gelang es den Vf., eine kolloidale Kupferseife von genügender Konzentration zu erhalten. Die antikryptogame Brühe stellt man in der Weise her, daß man eine Lsg. von 500 g Kupfersulfat in 50 l W. in eine solche von 2000 g alkalifreier Seife in 50 l W. hineingießt: die resultierende Fl. ist trübe, grünlichblau und von einer ebenso geringen Oberflächenspannung, wie diejenige der einfachen Seifenlsgg. Ein Zusatz von 1‰ Gelatine macht die Seife nach vorausgegangener Dialyse gegen den fällenden Einfluß mehrwertiger Metallsalze, insbesondere Tonerdesalze, genügend widerstandsfähig. Zum Verdünnen der Brühe ist Regenwasser zu verwenden. Bei Benutzung von kalkhaltigem W. ist die Seifenmenge etwas zu erhöhen. — Es lassen sich leicht konzentriertere Kupferseifen darstellen, wenn man unter Einhaltung des oben angegebenen Verhältnisses von Kupfersulfat und Seife in der Hitze arbeitet. Beim Erkalten erstarrt die Kupferseife; die getrocknete und pulverisierte M. gibt beim Auflösen in der Hitze von neuem kolloidale Lsgg. — Zu benutzen sind weiße, möglichst oleatreiche Seifen, welche weder Carbonat, noch überschüssiges Alkalihydroxyd enthalten. Ein Natriumstearatgehalt der Seife wirkt ungünstig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1263—65. [8/5.]) DÜSTERBEHN.

E. J. Russell und J. Golding, *Die Erschöpfung von Rieselfeldern und ihre Behebung durch teilweise Sterilisation*. Das Verf., Siewässer zum Zwecke ihrer Reinigung über Rieselfelder zu leiten, leidet an dem Nachteil, daß die Felder in kürzerer oder längerer Zeit erschöpft werden. Vf. beabsichtigen, die Ursachen dieser Erschöpfung zu erörtern. Schon RUSSELL u. HUTCHINSON (Journ. of Agricultural Science 3. 3. [1909.]; vgl. auch Chem. News 102. 202; C. 1910. II. 1773) haben nachgewiesen, daß diese Ursache auf in der Hauptsache biologischem Gebiete beruht u. in der Ggw. größerer, den Bakterien schädlicher Organismen (Protozoen) zu suchen ist, die in erschöpften Böden ihre die Bakterien schädigende Tätigkeit besser entfalten können als in gewöhnlichen. Vf. zeigen nun, daß diese Organismen durch Lüften oder Kalken des erschöpften Bodens nicht vernichtet werden, daß dagegen Erhitzen des Bodens (auf 60°) oder Behandeln mit CS₂ oder Toluol zum Ziele führt; es werden hierdurch die schädigenden Organismen getötet, während die Bakteriensporen und einige aktive Formen überleben und sich sehr bald wieder entwickeln zu Mengen, die vorher unmöglich waren. Impfen so behandelten Bodens mit unbehandeltem unterstützt diese Entw. wesentlich. Die

Übertragung dieser Ergebnisse auf den Großbetrieb halten Vff. nicht für unmöglich. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 471—74. 29/4. [27/2.*].) RÜHLE.

J. S. Jones, *Analysen charakteristischer Waldböden der Nordweststaaten.* Vff. gibt folgende Analysen von Bodenproben:

Bench Land							
Grober Boden	30,00
Feiner Boden .	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	70,00
Analyse des Feinbodens							
Unl. Mat. . . .	84,690	84,030	82,550	82,230	78,830	84,520	82,79
K ₂ O	0,318	0,283	0,302	0,310	0,360	0,321	0,30
Na ₂ O	0,229	0,226	0,276	0,282	0,292	0,276	0,24
CaO	0,407	0,436	0,590	0,407	0,918	0,415	0,81
MgO	0,623	0,516	0,623	0,734	0,846	0,878	0,42
Fe ₂ O ₃	3,490	3,300	3,530	3,350	3,820	3,520	2,26
Al ₂ O ₃	6,039	6,275	6,618	6,655	6,943	6,139	7,46
P ₂ O ₅	0,285	0,305	0,302	0,425	0,237	0,271	0,43
SO ₃	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,04
CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Flücht. Mat. .	4,300	4,676	4,930	4,580	5,770	3,957	5,70
Summe	100,381	100,047	99,721	99,973	100,016	100,297	100,45
Rk.	schwach sauer	schwach sauer	schwach sauer	schwach sauer	schwach sauer	schwach sauer	schwach sauer
Total-N	0,044	0,054	0,050	0,080	0,170	0,042	0,10
Humus	0,702	0,773	0,740	1,730	1,620	0,542	1,36
Humus-N im Humus % .	4,830	4,430	4,330	3,300	6,640	5,250	6,62
Humus-N im Boden % .	0,034	0,034	0,032	0,057	0,107	0,028	0,08

Valley Lands						High Land		
Grober Boden	35,00	8,00	—	—	—
Feiner Boden .	100,00	100,00	100,00	65,00	92,00	—	—	—
Analyse des Feinbodens								
Unl. Mat. . . .	74,36	43,40	70,05	67,26	64,09	71,38	70,00	72,77
L. SiO ₂	12,15	26,28	11,96	12,14	15,60	7,89	9,85	8,34
K ₂ O	0,66	0,44	0,25	0,35	0,39	0,63	0,57	0,60
Na ₂ O	0,45	0,34	0,57	0,39	0,53	0,50	0,50	0,41
CaO	0,90	0,10	0,63	0,61	0,58	0,73	0,88	0,86
MgO	Spur	Spur	Spur	Spur	0,74	1,00	0,82	0,78
Fe ₂ O ₃	3,04	4,44	3,27	3,70	4,35	8,09	8,27	9,65
Al ₂ O ₃	5,86	10,13	6,45	7,53	5,32	4,24	4,00	2,64
P ₂ O ₅	0,09	0,15	0,56	0,28	0,28	0,32	0,24	0,25
SO ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Spur	Spur
CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Flücht. Mat. .	3,09	14,37	6,09	6,23	7,81	5,70	5,31	4,00
Summe	100,60	99,65	99,83	98,49	99,69	100,48	100,39	100,30
Total-N	0,00	0,16	0,08	0,11	0,17	0,06	0,07	—
Humus	—	—	—	—	—	1,08	0,92	—

(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 246—47. April. Univ. of Idaho. Lab. of Agricult. Chem.) PINNER.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Wernadski, *Über Rubidium und Caesium enthaltende Feldspate*. Vorläufige Mitteilung. Vf. versuchte, synthetisch folgende Silicate herzustellen: $Rb_2Al_2Si_6O_{16}$ und $Cs_2Al_2Si_6O_{16}$, um zu ähnlichen Prodd. zu kommen, wie sie in der Natur gefunden werden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1911. 561—62. 15/4. [23/3.])
FRÖHLICH.

A. Fersmann, *Mineralogische Mitteilungen. III. Über Nematithe und ihr Vorkommen in Rußland*. Vf. betrachtet Nematith und Brucit als zwei verschiedene polymorphe Modifikationen von Magnesiumhydroxyd. Man kann zwei Varietäten des Nematiths unterscheiden: 1. eigentlichen Nematith (im Jakutskischen Gebiet) und 2. Ferronematith mit 5% FeO (im nördlichen Abhang des Kaukasus u. in Transkaukasien). (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1911. 539—56. 15/4. [Februar.]
Moskau. Mineral.-Kabinett der Univ.)
FRÖHLICH.

Alfred Stahl, *Zur Altersfrage des Kaolins*. Vf. sieht die Beweise DAMMERS (S. 752) nicht für stichhaltig an. Er meint, der oberrotliegende Sandstein sei gleichzeitig mit dem Porphyrit kaolinisiert worden u. die kaolinisierten Glimmerporphyrite seien nicht in diesem Zustand in den kaolinfreien dolomitischen Sandstein geraten, sondern hätten erst an dieser sekundären Stätte die Umwandlung erlitten. Für jüngeres Alter des Kaolins sprechen nach Vf. die scharfen Konturen kaolinisierter Gerölle in den konglomeratischen Bänken des Kaolinsandsteins, die Eisenfreiheit und weiße Farbe dieses aus sehr verschiedenartigen Geröllen bestehenden Sandsteines und das Vorhandensein völlig kaolinisierten plastisch tonigen Granulits unter den Geröllen. Wenn DAMMER darauf aufmerksam macht, daß die Altenburger Kaoline außerhalb der Braunkohlenmulde liegen, so weist Vf. darauf hin, daß südlich von Altenburg ein nicht unbedeutendes Braunkohlenvorkommen abgebaut wird und das Hangende des Kaolinsandstein nicht selten wurzeltonartig erscheint. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 163—64. April. Berlin.)
ETZOLD.

Br. Dammer, *Zur Altersfrage des Kaolins*. Vf. repliziert zu vorstehendem, daß in einem Profil tatsächlich Kaolinsandstein von kaolinfreien Sandsteinen und Letten überlagert wird, daß die Zers. des anstehenden Glimmerporphyrits nicht als eine schwache bezeichnet werden könne, sondern eine echte Kaolinisierung sei. daß die Granulitgerölle nichts beweisen, weil sie ebenso wohl an sekundärer Stätte kaolinisiert, wie in diesem Zustande verfrachtet sein könnten, daß es sich bei dem angeblich kaolinisierten Buntsandstein um ein kleines lokales Vork. handelt, dessen Alter nicht feststeht, während der echte Buntsandstein bei Altenburg auch nicht eine Spur von Kaolinisierung zeigt. Das von STAHL zitierte Braunkohlenlager hat sich auf Grund neuester Bohrungen als tatsächlich unbedeutend und vollkommen isoliert herausgestellt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 164—65. April. Berlin.)
ETZOLD.

A. B. Chauveau, *Über einige neuere Daten in bezug auf die Elektrizität des Regens*. Beobachtungen auf dem Puy-en-Velay ergaben bzgl. der Häufigkeit positiver Regen. (Le Radium 8. 153—56. April. [31/3.])
BUGGE.

Julius von Szádeczky, *Erdgas im siebenbürgischen Tertiärbecken*. Bei dem Orte Kissármás in Siebenbürgen finden sich in dem miocänen Schlier mehrere reiche Erdgasquellen. Das Gas ist fast ideal, es enthält 99,25% Methan, 0,75% Stickstoff und keine Spur von Kohlenoxyd. In den erdgasführenden mediterranen

Schichten kommen nur wenig Pflanzenreste und leicht erkennbare Tierreste vor, aber im Mergelschiefer findet man gewöhnlich ungeheuer viel Globigerinen, so daß, im Falle das Gas autochthon ist, nur an diese Vegetabilien als Urmaterial des Gases zu denken ist. (Petroleum 6. 773. 19/4. Univ. Klausenburg.) BLOCH.

Analytische Chemie.

Percy F. Frankland, *Die Bakteriologie des Wassers.* — *Ihr gegenwärtiger Stand.* Die Abhandlung enthält zunächst eine Kritik der Methoden für die Keimzählung auf flüssigen und festen Nährboden; dann wird besonders berücksichtigt der *Nachweis von Coli- und Typhusbakterien* und die *Unterscheidung dieser beiden Keimarten* auf den Nährböden von PROSKAUER und CAPALDI, auf Lactose-, Saccharose-, Dulcit-, Salicin haltigen Medien, auf Glucose u. Neutralrot enthaltender Bouillon, auf Peptonwasser und zuckerhaltiger Gelatine u. dgl. m., ferner die Differenzierung der Typhuskeime von typhusähnlichen Arten durch die Agglutination. Bei der Besprechung des Nachweises von Colikeimen im W. behufs Feststellung stattgefundener fäkaler Verunreinigungen geht Vf. auch zugleich auf die Unterschiede der von Menschen und Tieren stammenden Coliarten ein und zeigt an Beispielen die Feststellung des Colititers, sowie die Einteilung der WW. nach ihren Colibefunden.

Vf. teilt ferner die Verss. über die *Lebensfähigkeit von pathogenen Bakterien im W.* mit. So hielten sich Typhuskeime im Themsewasser bei 9—12° 9—13 Tage, im Looh Katrine Wasser bei 9—12° 19—33 Tage, im Tiefbrunnenwasser bei den nämlichen Temperaturen 33—99 Tage, bei 2 anderen Verss., ebenfalls im unsterilisierten Themsewasser sogar 25—34 Tage lang lebensfähig. Der Nachweis geschah durch eine behufs Anreicherung der Typhusbacillen angelegte Vorkultur auf gallensaure Salze enthaltenden Nährflüssigkeiten bezw. Aussäen auf einem Agar, der gallensaure Salze Dulcit, oder Lactose, oder Saccharose, oder Salicin neben Pepton und Neutralrot oder Malachitgrün enthielt und besonders befähigt ist, das Wachstum der Typhusbacillen zu begünstigen, dasjenige anderer Bakterien jedoch zu unterdrücken. In ähnlicher Weise wird der *Nachweis der Choleravibrionen im W.* beschrieben, die sich durch Anreicherung aus dem zu untersuchenden, mit Peptonwasser gemischten Wasserproben leichter isolieren lassen, als die Typhusbacillen. — Die *menschlichen Fäces enthalten oft Streptokokken*, deren Auffindung ebenfalls, wie die der Colikeime, für die Beurteilung des W. von Wert sein kann. Diese Streptokokken lassen sich durch Aussaat des W. auf DRIGALSKI-CONRADISCHEN Nährboden bei 37° züchten, auf welchem Medium sie zu kleinen Kolonien auswachsen, wodurch die Feststellung ihrer biochemischen Eigenschaften ermöglicht wird. Die Fäcesstreptokokken erzeugen in Lactose, Raffinose-, und Salicinlg., und vor allem in Milch, die sie zum Gerinnen gebracht haben, viel S., reduzieren weder Nitrate noch Nitrite, einige von ihnen bilden auch auf Mannit enthaltenden Nährböden S.

Schließlich bespricht Vf. die bakteriologischen Methoden zur Prüfung der Wirksamkeit von Wasserreinigungsverf., wie Filtration, Fällung mit Kalk u. Aluminium-Eisensalzen, Ozonisierung, Behandlung des W. mit Chlorkalk und mit ultravioletten Strahlen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 319—34. 31/3. [16/2*.] PROSKAUER.

W. E. Ringer, *Über das schnelle Messen von Wasserstoffionenkonzentrationen von Flüssigkeiten.* Die Beobachtung von HASSELBALCH (S. 683) über den Vorteil des Schaukelns des Elektrodengefäßes wird bestätigt. (Chemisch Weekblad 8. 293—95. 8/4. [Jan.] Utrecht. Physiolog.-chem. Abteil. des physiolog. Lab. der Univ.)

LEIMBACH.

A. Rzehulka, *Die Bewertung der Erze. IV.* (Vgl. S. 171.) Die früheren Betrachtungen werden auf Zinn- und Wolframerze ausgedehnt. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 444—47. 10/3. [27/1.] Borsigwerk O.-S.) RÜHLE.

A. Labat, *Beitrag zum Studium der Anwesenheit von Brom in den menschlichen Organen.* Vf. benutzt zum Nachweis des Broms folgende Modifikation der BAUBIGNY'schen Methode. Man versetzt 5—10 ccm des das freie Brom enthaltenden W. mit $\frac{1}{10}$ ccm einer 0,025%ig. alkoh. Fluoresceinlg. und 5 Tropfen NH_3 . Bei Ggw. von mindestens $\frac{8}{100}$ mg Brom in der Probe erscheint diese deutlich rosa gefärbt, bei Ggw. von $\frac{5-6}{100}$ mg Brom ist das Eosinspektrum mit den beiden Absorptionsbändern gut zu sehen. In wss. Lsg. geben bekanntlich Brom und Jod mit Fluorescein rote Kondensationsprodd., deren Lsgg. nach ROYER ganz verschiedene Absorptionsspektren zeigen. Beim Bromderivat ist das an der Grenze des Blau und Grün gelegene Fluoresceinband deutlich nach rechts gerückt und nur ein sehr feines Band ist an der Stelle des ersteren bestehen geblieben, während das Spektrum des Jodderivates sich mit demjenigen des Fluoresceins deckt. In den Fällen wo das feine Band des Bromderivates kaum oder gar nicht sichtbar ist, kann man der Fl. noch einen Tropfen der Fluoresceinlg. zusetzen; das Band des Fluoresceins legt sich alsdann über jenes feine und macht auf diese Weise die Verdrängung des Hauptbandes nach rechts besonders deutlich. Bei größeren Brommengen verwende man mehr Fluorescein, besonders dann, wenn es sich um quantitative, colorimetrische Bestst. des Brom handelt. Liegt ein Gemisch von Brom und Jod vor, so verwende man nur $\frac{1}{10}$ ccm der Fluoresceinlg.; unter diesen Bedingungen tritt nur das Brom in Rk. und das Jod wird nicht oder kaum angegriffen, so daß nur das Eosinspektrum sichtbar wird. — Zur Trennung von Brom und Jod benutzt Vf. die Methode von HART-DENIGÈS.

Zum Nachweis von Brom in den Organen trocknet man diese bei 100—110°, pulverisiert sie grob, mischt sie mit etwa $\frac{1}{6}$ gebrannter, bromfreier Magnesia und verascht die M. langsam in einem Pt-Tiegel. Man erschöpft die Asche mit W., versetzt den Auszug auf 100 ccm, versetzt ihn mit 1 g Eisenalaun und destilliert 60—65 ccm ab. Das gesamte Jod befindet sich im Destillat und kann dort charakterisiert und bestimmt werden. Den erkalteten Destillationsrückstand filtriert man, bringt das Filtrat durch das Waschwasser auf 45 ccm, setzt 5 ccm reine H_2SO_4 und 15 Tropfen gesättigter K_2CrO_4 -Lsg. zu, verbindet den Kolben mit einem mindestens 1 m langen Kühler und destilliert dreimal je 10 ccm ab. Bei Ggw. von weniger als $\frac{5}{10}$ mg KBr in der Probe befindet sich das gesamte Brom im Destillat. Man versetzt jede Fraktion mit $\frac{1}{10}$ ccm der 0,025%ig. Fluoresceinlg. und 5 Tropfen NH_3 und untersucht die Fl. spektroskopisch. Man kann auch das freie Brom, ohne es überzudestillieren, durch einen Luftström in ein Gemisch von 5 ccm W. und $\frac{1}{10}$ ccm oder mehr der 0,025%ig. Fluoresceinlg. leiten. Nach etwa 2 Stdn. gibt man zur Fl. 5 Tropfen NH_3 und prüft sie wie oben auf spektroskopischem Wege. Die gleichzeitig vorhandenen Chloride werden nicht angegriffen. — Vf. hat in der menschlichen *Schilddrüse konstant Br nachweisen* können, doch scheint der Bromgehalt mit gewissen physiologischen Bedingungen zu schwanken. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 393—93. 20/4. Bordeaux. Lab. f. biolog. Chem. der Fak. d. Med. u. Pharm.) DÜSTERBEHN.

L. Wuyts, *Volumetrische Bestimmung der in zweiprozentiger Citronensäure löslichen Phosphorsäure.* Man versetzt 10 ccm der durch Extraktion der phosphorsäurehaltigen Schlacken mit 2%ig. Citronensäure erhaltenen Lsg. mit einigen Tropfen HCl , dampft zur Trockne, nimmt mit 4 Tropfen HNO_3 und etwas H_2O auf, fügt 10 ccm HNO_3 (D. 1,4) und 15 ccm gesättigter NH_4 -Nitratlg. hinzu, erhitzt zum

Sd., läßt 25 ccm NH_4 -Molybdatslg. zufließen, läßt absitzen, filtriert, wäscht den Nd. mit k. W. aus, löst ihn in überschüssiger 0,3265-n. KOH und titriert mit 0,3265-n. H_2SO_4 zurück. Die Anzahl der verbrauchten ccm 0,3265-n. KOH gibt direkt den Prozentgehalt der untersuchten Substanz an citronensäurelöslicher Phosphorsäure. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 134—37. 15/4. Lüttich.) HENLE.

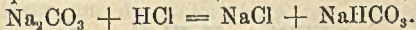
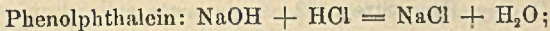
C. A. Whittier, *Untersuchungen über die Bestimmung des anorganischen Phosphors in tierischen Geweben*. Vgl. verglich die Resultate der Best. von H_3PO_4 im Fleischextrakt nach der Methode von STEGFRIED u. SINGEWALD (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 9. 521; C. 1906. I. 94) mit denen, die man erhält, wenn man direkt mit Magnesiamixtur fällt. Es ergab sich, daß die von TROWBRIDGE u. STANLEY (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 212; C. 1910. II. 1165) nach der ersten Methode erhaltenen Werte für organisch gebundenen P zu hoch waren, da Bariumphosphat durch das Filter läuft. Kochendes W. übt nur sehr geringe hydrolysierende Wrkg. auf organische Phosphorverb. aus, eine erheblich größere bewirken Bakterien oder Enzyme. Das Kochen der Extrakte hat daher außer der Klärung durch Koagulation der Eiweißkörper und der dadurch bewirkten besseren Fällung noch den Zweck, die Wrkg. der Bakterien u. Enzyme aufzuheben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 248—50. April. Wooster. Ohio. Agr. Exper. Station. Department of Nutrition.) PINNER.

George S. Jamieson, *Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Antimon in Legierungen*. Vgl. beschreibt die folgende Anwendung der von ANDREWS (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 756; C. 1903. II. 682) angegebenen Jodatmethode zur Best. von Sb in Hartblei etc. In einem 200 ccm Erlenmeyerkolben erhitzt man 0,5 g der Legierung mit 10 ccm konz. H_2SO_4 bis zu völliger Zers., kocht, bis das PbSO_4 rein weiß wird, kühlt ab und verdünnt mit 15 ccm k. W. Nach völliger Abkühlung gibt man 15 ccm HCl (1 : 1) zu, schüttelt, filtriert durch einen GOOCH-Tiegel und wäscht mit einigen ccm derselben HCl nach. Das Filtrat versetzt man in einer Stöpselflasche von 250 ccm Inhalt mit 5 ccm Chlf., 15 ccm konz. HCl und 5 ccm ClJ-Lsg. (diese erhält man durch Lösen von 10 g KJ und 6,44 g KJO_3 in 75 ccm W. + 75 ccm konz. HCl und vorsichtige Zugabe von KJ oder KJO_3 , bis ein zugefügter Tropfen Chlf. beim Schütteln eben schwache J-Färbung zeigt). Man schüttelt durch, läßt ca. 5 Min. stehen und titriert das ausgeschiedene J mit KJO_3 -Lsg. bis zur Entfärbung des Chlf. Das Durchschütteln muß mehrfach in Abständen von 1 Min. wiederholt werden, um den richtigen Endpunkt zu erhalten. — Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit der Methode. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 250—51. April. New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab.) PINNER.

Francesco Pedrazzini, *Methode zum Nachweis von Arsen, Phosphor und Antimon zur Feststellung von Vergiftungen durch diese Substanzen*. Man reduziert die zu untersuchende Substanz mit Zn u. H_2SO_4 , leitet das sich entwickelnde Gas in sehr schwache AgNO_3 -Lsg., filtriert vom Nd. und weist im Filtrat das As als AsH_3 , das P mittels Molybdänsäure nach. Den Nd. wäscht man mit Weinsäure u. bestimmt das in Lsg. gegangene Sb als Sulfid. (Boll. Chim. Farm. 50. 134. 28/2.) GUGGENHEIM.

J. Tillmans und O. Heublein, *Über die Titration von Alkalicarbonaten neben Ätzalkalien oder Dicarbonaten*. Die Hauptergebnisse der Unterss. sind: 1. Alkalicarbonate können neben Ätzalkalien und Dicarbonaten mit S. unter Verwendung von Phenolphthalein u. nach dem Farbumschlag von Methylorange genau titriert werden, wenn man die Phenolphthaleintitration im geschlossenen Kölbchen vor-

nimmt und somit Verlust an CO_2 vermeidet. Die dabei eintretenden Rkk. sind bekanntlich folgende:



2. Es kann auch so verfahren werden, daß man zunächst die Methylorangealkalität feststellt, dann die dabei verbrauchte S. zu einer neuen Menge der Lsg. in ein Kölbchen gibt und nun mit Phenolphthalein und NaOH die in Freiheit gesetzte CO_2 im geschlossenen Kölbchen zurücktitriert. Der Umschlag von Farblos auf Rot ist schärfer als umgekehrt. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 874—76. 12/5. [11/3.] Frankfurt a. M. Chem.-hyg. Abt. d. Städt. Hyg. Inst. [Direktor: Prof. NEISSER.]

RÜHLE.

F. A. Gooch und C. N. Boynton, *Die Trennung und Bestimmung von Barium neben Calcium und Magnesium durch Einwirkung von Acetylchlorid in Aceton auf die gemischten Chloride*. In der vorliegenden Mitteilung wird ein Verf. beschrieben zur Fällung von Bariumchlorid aus wss. Lsg. und zur Trennung von Ca und Mg durch Benutzung von Acetylchlorid, welches das W. der Lsg. zers., wobei die unerwünschte Heftigkeit der Rk. durch Zusatz von Aceton gemäßig wird, das sich in allen Verhältnissen mit Acetylchlorid u. W. mischt, selbst aber Bariumchlorid nicht merklich löst. — Bei der Einw. des Aceton-Acetylgemisches (4 : 1) auf die k. konz. wss. Lsg. von Bariumchlorid besteht der Nd. aus wasserhaltigem Chlorid, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, indem nur das W., das über die zur B. des wasserhaltigen Salzes erforderliche Menge vorhanden ist, sogleich angegriffen wird; eine längere Einw. des Aceton-Acetylgemisches (2 : 1) ruft eine merkliche Entwässerung und beträchtlich erhöhte Auflösung des Salzes hervor; letzteres wird noch begünstigt bei Anwendung des Gemisches ohne Kühlung. — Bei der Einw. von W. auf ein farbloses Gemisch von *Aceton* u. *Acetylchlorid* wird die Fl. zuerst gelb, dann rötlich, wobei Kondensation eintritt u. ein deutlicher Fruchtgeruch entsteht. — Unter den untersuchten Bedingungen erwies es sich als am besten, 0,1 g des wasserhaltigen Salzes in 1 ccm W. zu lösen, die Lsg. mit 30 ccm des Aceton-Acetylchloridgemisches (4 : 1) bei niedriger Temp. zu behandeln, den Nd. nicht zu lange zu digestieren, mit Aceton zu waschen, im Luftbad bei 135° zu trocknen oder bei niedriger Rotglut zu glühen.

Wird Aceton zur konz. Lsg. von CaCl_2 oder MgCl_2 in W. gegeben, so bilden sich zwei fl. Schichten, die sich durch Zusatz von wenig Acetylchlorid vollständig mischen. Wenn das Aceton-Acetylchloridgemisch (4 : 1) mit einer Geschwindigkeit von 5 Tropfen in der Sek. zu einer Lsg., die nicht mehr als 0,5 g des Ca- u. Mg-Salzes enthält, zugesetzt wird, so fällt Bariumchlorid aus, während die Chloride von Ca u. Mg in Lsg. bleiben; sind aber die l. Chloride in einem Verhältnis von 1,0 g auf 0,1 g Bariumchlorid vorhanden, so darf die Geschwindigkeit des Zusatzes der Fällungslüssigkeit nicht größer sein, als 2 Tropfen in der Sek. bei Beginn, um Einschluß des l. Salzes in das unl. Ba-Salz zu verhindern; nachdem der größte Teil des Ba niedergeschlagen ist, darf das Gemisch mit einer Geschwindigkeit von 5 Tropfen in der Sek. zugegeben werden. Die Ergebnisse sind ausgezeichnet, die Trennung des Ba vom Sr dagegen ergab keine guten Resultate. Die Löslichkeit des Strontiumchlorids scheint im hohen Maße von der Konzentration des HCl in der Lsg. abhängig zu sein. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 31. 212—18. März; Ztschr. f. anorg Ch. 70. 400—7. 15/5. [10/2.] New-Haven, U. S. A. The Kent Chemical Lab. of Yale Univ.)

BUSCH.

W. E. Taylor, *Die Fällung von Aluminiumhydroxyd in körniger Form*. Um *Aluminiumhydroxyd* in einer leicht filtrierbaren, nicht gelatinösen Form zu fällen,

nimmt man die Fällung bei einer Temp. von 66° vor und kocht dann nachträglich, anstatt, wie üblich, vor Zugabe des NH_3 zum Kochen zu erhitzen. (Chem. News 103. 169. 13/4. Dudley, King Street. 63.)
BUGGE.

Walter A. Patrick und William H. Walker, *Methode zur Prüfung galvanisierten Eisens an Stelle der Preece'schen Probe*. Die PREECE'sche Probe zur Unters. verzinkter Eisengegenstände wird ausgeführt, indem man das betr. Stück unter bestimmten Bedingungen in eine CuSO_4 -Lsg. eintaucht und die Anzahl von Eintauchungen bestimmt, die erforderlich ist, bis das Eisen sich mit einer fest anhaftenden blanken Cu-Schicht überzieht. Vf. zeigen, daß die Struktur des galvanisch aufgetragenen Zn-Schicht (oben reines Zn, darunter eine Schicht einer Legierung mit Fe, deren Dicke von der Temp. der Verzinkung abhängt) eine gleichmäßige Auflösungsgeschwindigkeit ausschließt und damit die Messung der Schichtdicke nach der Zeit des Auflörens unmöglich macht. Ferner tritt der blanke Cu-Überzug manchmal schon auf der Fe-Zn-Legierung auf, so daß der Endpunkt nicht bestimmbar ist. Vf. schlagen deshalb vor, die Best. durch Eintauchen in basisches Bleiacetat auszuführen. Eine solche Lsg. löst Zn u. Zn-Fe-Legierung, dagegen kein Fe. Hierbei wird das Pb als leicht entfernbare Nd. gefällt, die Schichtdicke entweder durch Wägung des Pb oder durch Best. des Gewichtsverlustes des Versuchsobjektes ermittelt. In diesem Falle kann man das aus der Fe-Zn-Legierung in Lsg. gehende Fe bestimmen. Die Ausführung gestaltet sich folgendermaßen:

Die Probe (Blechplatte 2×2 Zoll, Draht 3—6 Zoll) wird bis zum Erscheinen der glänzenden Eisenschicht in eine Lsg. von 400 g kristallisiertem Bleiacetat und 4 g PbO in W. (D. ¹⁵⁵ 1,275) eingetaucht, dann gewaschen, getrocknet und wieder gewogen. Ebenso gut kann man das gefällte Pb zur Wägung bringen. Bequemer bestimmt man es in folgender Weise. Man wäscht das Pb durch Dekantation mehrfach aus, l. in HNO_3 , macht ammoniakalisch und l. wieder in Essigsäure. Dann titriert man mit K_2CrO_4 -Lsg. (12,624 g im l), bis ein Tropfen der Lsg. auf mit AgNO_3 getränktes Filtrierpapier gebracht, Rotfärbung durch B. von Ag_2CrO_4 hervorruft. Betreffs einiger Einzelheiten der Ausführung vgl. im Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 239—42. April. Mass. Inst. of Technol. Research Lab. of Applied Chem.)
PINNER.

Paul H. M.-P. Brinton, *Die Bestimmung des Mangans mittels der Natriumbismutatmethode*. Eine Nachprüfung der Verss. von BLAIR (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 793; C. 1904. II. 850) bestätigte, daß zur Best. kleiner Mengen Mn die Bismutatmethode die genaueste darstellt. — Stellt man eine KMnO_4 -Lsg. gegen Na-Oxalat oder Fe ein und berechnet den Titer theoretisch, so erhält man zu niedrige Werte. Eine gravimetrische Best. des Mn gibt ein besseres Resultat, da diese jedoch unbequem ist, empfiehlt Vf., gegen Na-Oxalat einzustellen, aber an Stelle des theoretischen Faktors 0,1656 den Faktor 0,16024 zu benutzen. — Die Zers. von Erzen mit H_2SO_4 u. HCl ist ebenso genau, rascher und meist bequemer als die mit HF u. H_2SO_4 , auch Schmelzen mit Na_2O_2 kann zum Aufschließen von Erzen dienen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 237—39. April. Univ. of Minnesota.)
PINNER.

Gabriel Bertrand, *Nachweis und Bestimmung kleiner Manganmengen, insbesondere in den organischen Substanzen*. In den Aschen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, in denen kleine Mengen von Mn bestimmt werden sollen, müssen 3 Vorbedingungen erfüllt sein. 1. Das gesamte Mn muß in ihnen in einer in verd. HNO_3 ll. Form enthalten sein. 2. Es darf keine Spur von Kohle vorhanden sein. 3. Etwa

vorhandene Chloride sind zuvor zu entfernen. Man verascht also die Organe oder Extrakte bei Dunkelrotglut, setzt der Asche etwas konz. HCl zu, erhitzt die M. im Wasserbade, wodurch alles etwa als Sesquioxid vorhandene Mn gel. wird, gibt etwas verd. H_2SO_4 hinzu, um die Chloride zu zers., dampft ein und glüht von neuem bei einer Dunkelrotglut nicht übersteigenden Temp. Es empfiehlt sich, den Rückstand nochmals mit konz. HCl. anzufeuchten, die M. 1—2 Minuten zu erhitzen, einige Tropfen verd. H_2SO_4 zuzusetzen, die Fl. auf dem Wasserbade einzudampfen und den Rückstand bis zum Auftreten weißer Dämpfe über freier Flamme zu erhitzen. Dieser Rückstand ist zur Best. des Mn ohne weiteres verwendbar.

Die Best. des Mn erfolgt auf *colorimetrischem Wege* in Form von Permanganat. Die Oxydation des in der Asche enthaltenen Mn kann durch PbO_2 und HNO_3 , oder durch Kaliumpersulfat in Ggw. von $AgNO_3$ bewirkt werden. Letzterem Verf. gibt Vf. den Vorzug. Die hier in Frage kommende Rk. ist nach MARSHALL die folgende: $2Mn(NO_3)_2 + 5K_2S_2O_8 + 4H_2O = 2HMnO_4 + 10KHSO_4 + 4HNO_3$. Man löst die in der oben angegebenen Weise erhaltene Asche in HNO_3 , D. 1,33, die zuvor mit 3 Vol. W. verdünnt worden ist, bringt die Lsg. in ein Probierröhr und verdünnt sie mit dem sauren Waschwasser auf 2, 5 oder 10 ccm. Arbeitet man mit dem letzteren Volum, so gibt man 5 Tropfen 10%ig. $AgNO_3$ -Lsg. und mindestens 0,1 g pulverisiertes Kaliumpersulfat hinzu und erhitzt gelinde. Im Laufe einiger Minuten hat die Permanganatfärbung ihr Maximum erreicht, man erhitzt jetzt zum Sieden, um das überschüssige Persulfat zu zerstören und vergleicht die Färbung mit denjenigen von Typslsgg. Es ist empfehlenswert, nicht mehr als 1 mg Mn in der angegebenen Weise zu oxydieren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 361—70. 20/4.)

DÜSTERBEHN.

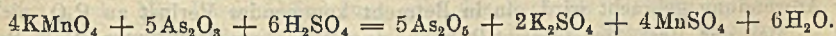
La Verne W. Spring, *Methode zur Trennung von Nickel und Zink in Neusilber und anderen Legierungen*. Man löst ca. 0,5 g der Legierung, trennt das Sn mit HNO_3 , das Pb durch H_2SO_4 , Cu durch Elektrolyse und Fe durch NH_3 . Nach Zugabe von 5 g NH_4Cl neutralisiert man genau mit HCl und gibt pro Dezigramm Ni je 0,4 g Dimethylglyoxim in wenig A. zu, dann tropfenweise NH_3 , bis die Fl. schwach ammoniakalisch ist. Nun läßt man $\frac{1}{2}$ Stde. bei einer Temp. dicht unter dem Kp. stehen, filtriert und trocknet bei 105° . $Ni = 0,2031 \cdot NiC_3H_7O_4N_4$. Das Filtrat säuert man mit HCl schwach an und setzt dann noch 10 ccm konz. HCl zu, kocht 10 Min. zur Zers. des Dimethylglyoxims, gibt 10 g NH_4HNaPO_4 zu, neutralisiert genau mit NH_3 und läßt in der Hitze stehen, bis der Nd. körnig wird. Man verascht und wägt das Zn als Pyrophosphat. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 255—56. April. Chicago. Crane Comp. Lab.)

PINNER.

Roger C. Wells, *Empfindlichkeit der colorimetrischen Bestimmung von Titan*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 395—99. 15/5. [8/2.] — C. 1911. I. 1558.)

BUSCH.

Woldemar Trautmann, *Analyse des Ferrovandiums und Bestimmung des Vandiums bei Gegenwart von Arsen*. Arsenige Säure setzt sich in h., stark schwefelsaurer Lsg. mit Permanganat leicht nach folgender Gleichung um:



Die Resultate sind so genau, daß damit einerseits eine Methode zur *Bestimmung des Arsens*, andererseits eine sehr genaue *Einstellung des Permanganats* gegeben ist. — Arsensäure wird in h. schwefelsaurer Lsg. bei Ggw. von Vanadinsäure durch wss. SO_2 nicht reduziert. Mithin ist es nicht nötig, vor der Best. des V durch $KMnO_4$ das As zu entfernen, so daß sich die *Analyse des Ferrovandiums* dadurch bedeutend vereinfacht. Man schließt 0,2—0,3 g der Legierung durch Schm. mit gleichen Teilen Na_2CO_3 und Na_2O_2 auf, filtriert die wss. Lsg. der Schmelze und

schließt den Rückstand nochmals in derselben Weise auf; die vereinigten Filtrate säuert man mit H_2SO_4 stark an, kocht, oxydiert mit wenig $KMnO_4$, reduziert mit wss. SO_2 und kocht unter Durchleiten von CO_2 den Überschuß derselben fort; die Lsg. kann dann direkt titriert werden. Dauer der Vanadinbest. 5 Stdn.

Durch Oxydation in h. schwefelsaurer Lsg. mit $KMnO_4$, Reduktion durch SO_2 und nochmalige Oxydation lassen sich arsenige SS. und Vanadinsäure nicht zusammen bestimmen; die zu der ersten Oxydation nötige Permanganatmenge ist kleiner als die berechnete. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 371—72. Ober-Uhna.) HÖHN.

Herman Schreiber und W. C. Taber, Eine Methode zur Bestimmung von Zinn in Büchsenkonserven. Als geeignetste Ausführungsform für die Aufschließung mit H_2SO_4 empfehlen Vf. folgendes Verf.: Man bringt die Probe (25 g Fisch oder Fleisch, 50 g Pflanzenstoffe) mit 100—150 ccm W., 50 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) u. einigen Glaskugeln in einen KJELDAHL'schen Kolben von 800—1000 ccm Inhalt, kocht bis zum Entweichen von SO_2 -Dämpfen. Nun fügt man wieder 50 ccm H_2SO_4 hinzu, kocht erst ruhig, dann kräftig bis zur Entfärbung (6 Stdn.). Das Sn wird elektrolytisch gefällt. — Wenn nicht sehr große Mengen Sn vorhanden sind, ist das folgende Verf. vorzuziehen: Man gibt in einem eisernen Tiegel zu 100 g der mit der Fleischhackmaschine zerkleinerten und gut gemischten Probe 8 g MgO u. 50 ccm einer wss. Lsg. von 150 g NaOH und 100 g Na_2CO_3 im Liter, rührt durch, fügt 75 ccm 95% ig. A. zu, rührt wieder durch und verdunstet den A. im Dampfbade (ca. 1 Stde.). Nun erhitzt man allmählich bis alles W. verdampft ist ($1\frac{1}{2}$ —2 Stdn.) u. glüht schließlich im Ofen bis zum Verbrennen der Kohle (2—3 Stdn.). Nach dem Abkühlen spült man mit W. u. verd. H_2SO_4 in ein Becherglas, gibt 50 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) und 30 ccm HNO_3 (D. 1,42) hinzu und erhitzt bis zum Auftreten weißer Dämpfe, dann noch 10 Min. Dann gibt man vorsichtig durch einen Trichter erst wenig W., zuletzt 150—200 ccm auf einmal hinzu, spült in ein Becherglas über, leitet einige Sekunden H_2S ein und fügt 28% ig. NH_3 hinzu, bis das schwarze FeS sich beim Umschütteln eben nicht mehr löst. Nun säuert man sofort mit H_2SO_4 (1:1) an u. gibt einen Überschuß von 10 ccm dazu, verd. auf 1 l u. leitet H_2S ein. Der Nd. wird am nächsten Morgen filtriert mit einer essigsauren Lsg. von $NH_4C_2H_3O_2$ (50 ccm Eg. + 100 ccm gesättigter $NH_4C_2H_3O_2$ -Lsg. zu 1 l aufgefüllt) ausgewaschen u. samt dem Filter in 100 ccm 20% ig. KOH gelöst. Man filtriert sofort, wäscht mit W. und säuert mit HCl an. Am nächsten Morgen (die Fl. muß sauer sein oder ist mit HCl anzusäuern) wird filtriert, feucht verascht u. als SnO_2 gewogen. — Die leicht ausführbare Methode gibt gut übereinstimmende Werte. (Journ of Ind. and Engin. Chem. 3. 257—61. April.) PINNER.

Emile Fleurent und Lucien Lévi, Über den Mechanismus des teilweisen Verschwindens des Phosphors beim Veraschen der organischen Substanzen und über eine Methode zur Bestimmung der Asche dieser Substanzen. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1323.) Nachzutragen ist folgendes: Bei der Veraschung der Milch (vgl. Vf. u. BORDAS u. TOUPLAIN, S. 1609) tritt, gleichviel welches Verf. zur Anwendung gebracht wird, ein in Betracht kommender Verlust an P_2O_5 nicht ein. — Bei der Best. des Gesamt-P nach dem Verf. von FLEURENT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 101; C. 1905. I. 463) haben Vf. eine Fehlerquelle beobachtet. Enthält die zu analysierende Substanz eine relativ große Menge von SiO_2 , so kann dieselbe, da sie zum Schluß in der H_2SO_4 ungel. bleibt, mit als Pyrophosphat zur Wägung kommen. Um diesen Fehler zu vermeiden, sättigt man die H_2SO_4 zum Schluß nicht völlig durch NH_3 ab, filtriert die SiO_2 ab u. führt dann die Best. der Phosphorsäure in üblicher Weise zu Ende. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 379—93. 20/5.; Ann. Chim. analyt. appl. 16. 125. 179—83. 15/5.; Bull. de l'Assoc.

des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 779—93. April; Lab. f. techn. Chem. d. Conservatoire des Arts et Métiers.)
DÜSTERBEHN.

Josef Hetper, *Über den Einfluß von Chamäleonlösung auf organische Körper.* (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 343—70. [Okt. 1910*]. — C. 1911. I. 927. Krakau. Lebensmittelunters.-Anst.)
HÖHN.

W. Grünwald, *Analyse von Rohglycerin des Internationalen Komitees zur Festsetzung einheitlicher Methoden zur Glycerinbestimmung.* Die von diesem Komitee in der Zeit vom 25.—27/10. 1910 in London beratenen u. gut geheißenen Einheitsverf. betreffen Bemusterung und Analyse von Rohglycerin, Acetinvf. und Bichromatverf. zur Best. des Glyceringehaltes, Vorschriften zur Berechnung des wirklichen Glyceringehaltes und zur Probeentnahme von Rohglycerin (der dafür empfohlene App. ist zu beziehen von YOUNG & Co. 45—49, Stanley Street, Kinning Park, Glasgow); die Verf. werden ausführlich angegeben. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 865—70. 12/5. [25/4.]; Chem. News 103. 220—21. 12/5. 233—35. 19/5.)
RÜHLE.

Heinrich Fincke, *Über die chemische Unterscheidung von Gärungsessig und Essigessenz unter besonderer Berücksichtigung des Gehaltes an Ameisensäure.* Mittels des früher (S. 927) beschriebenen Verf. konnte Vf. in Essig- und Essigspritproben (14) in der Mehrzahl keine Ameisensäure nachweisen. Drei pyridinhaltige Essige gleicher Herkunft enthielten mit dem Pyridingehalt steigend 0,10—0,38 Tle., und ein aus dem Kleinhandel bezogener Essig enthielt 0,19 Tle. Ameisensäure auf 1000 Tle. Gesamtsäure. 8 Weinessigproben enthielten sämtlich $HgCl_2$ reduzierende flüchtige SS., deren Menge zwischen 0,06 u. 0,51 Tln. auf 1000 Tle. Gesamtsäure lag; die höheren Werte fanden sich in Proben mit hohem Weingehalt; ob es sich hierbei allein um Ameisensäure handelte, war vorläufig nicht zu entscheiden. Sicher festgestellt wurde, daß mehrere zweifellos echte Gärungsessige ameisensäurefrei waren; ob zuweilen, z. B. bei abnorm verlaufender Gärung auch in reinen Gärungsessigen Ameisensäure auftreten kann, ist nur durch Unters. zahlreicher solcher Essige zu entscheiden. In 21 Essigessenzproben schwankte der Gehalt an Ameisensäure zwischen 0,39 und 12,04 Tln. auf 1000 Tle. Gesamtsäure, er betrug im Mittel 4,38 Tle. Es ergibt sich hieraus, daß bei dem jetzigen Reinheitszustande der Essigsäure meist nicht nur Gärungsessig von verd. Essigessenz unterschieden werden kann, sondern auch Zusätze letzterer zu ersterem festgestellt werden können. (Dtsch. Essigind. 15. 145—48. 12/5.)
RÜHLE.

Bruno Bardach und Siegmund Silberstein, *Über das auf Alkalieinwirkung beruhende Verfahren der polarimetrischen Zuckerbestimmung nach Jolles.* (Vgl. S. 65. 173. 639. 1011.) Da durch Erhitzen bei höheren Temp. — namentlich im LINTNERschen Fläschchen — durch Zers. zu dunkel gefärbte Lsgg. entstanden, haben Vff. die Nachprüfung der JOLLESSchen Ergebnisse bei niederen Temp. im Thermostaten durchgeführt und dabei bemerkt, daß die Abnahme des Drehungsvermögens bei Luftzutritt beschleunigt und zugleich eine geringere Verfärbung hervorgerufen wird. Mit dieser Abänderung gibt das Verf. für Glykose- u. Saccharosemischungen sehr brauchbare Werte. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 540—43. 1/5. [20/2.] Wien.)
RÜHLE.

W. F. Sutherst, *Eine volumetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Zucker.* Man läßt die Zuckerlsg. zu 50 cem kochender FEHLINGscher Lsg. aus einer Bürette zufließen, bis ein Tropfen der Lsg. nach dem Filtrieren keine Rk. mit $K_4Fe(CN)_6$ mehr gibt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 256. April. Lordsburg, Cal. Bonita Union High School. Exper. Station.)
PINNER.

J. J. Hazewinkel und L. G. Langguth Steuerwald, *Mitteilungen über Rohrgummi*. Die Tatsache, daß bei der in der gebräuchlichen Weise ausgeführten Best. des Gummigehalts von Melassen unrichtige Resultate erhalten werden (S. 843), beruht darauf, daß der durch SS. erzeugte Nd. wechselnde Mengen einer Pentose liefernden Substanz enthält, die dem Nd. durch sauren A. entzogen wird. Das im Dicksaft enthaltene Pentosan wird in der Melasse vollständig wieder vorgefunden. Der Pentosengehalt des Safts ist um so höher, je mehr Zeit zwischen Schneiden und Zermahlen des Rohrs liegt. Im Saft der ersten Mühle kommt fast kein Pentosan vor. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie 1911. 33—41. Henle.)

J. Thöni, *Die Verwendung der quantitativen Präcipitinreaktion bei Honiguntersuchungen*. Bereits v. RIEGLER (Österr. Chem.-Ztg. 1902. 97) war es gelungen, ein Antiserum zu gewinnen, das in Lsgg. von Naturhonigen Trübungen verursachte, u. LANGER (Arch. f. Hyg. 71. 308; C. 1910. I. 687) hat zuerst versucht, aus der Menge des Präcipitates auf die Zus. des Prod. zu schließen. Vf. hat diese Ergebnisse LANGERS (l. c.) nachgeprüft u. weitere Beiträge zur Frage der Verwendbarkeit der Präcipitinrk. bei Honigunterss. geliefert (vgl. auch GALLI-VALERIO und BORNAND, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therap. 1. Tl. 7. 331; C. 1910. II. 1080). Auf die Einzelheiten der sehr ausgedehnten Abhandlung kann hier nicht eingegangen werden. Die Hauptergebnisse sind eine Bestätigung der Befunde LANGERS und der Beweis, daß die quantitative Präcipitinrk. für die Beurteilung des Honigs und seiner Ersatzmittel wertvolle Dienste leistet und den chemischen und physikalischen Untersuchungsverf. aus verschiedenen Gründen überlegen ist. Das Bieneneiweiß, auf das beim serologischen Verf. geprüft wird, ist dem Bienenhonig anscheinend in verhältnismäßig konstanter Menge beigemischt. Bestimmend auf den Ausfall des Präcipitates wirken in erster Linie der Konzentrationsgrad und die Menge der Honiglsg., sowie die Wertigkeit und Menge des Antibienenhonigserums. Die Prüfung von 90 Honigproben u. Zuckerarten ergab: 1. daß bei Zuckerarten kein Präcipitat auftrat, — 2. daß sich Kunsthonige entweder wie Zuckerarten verhielten oder Ndd. nur in sehr kleinen Mengen (in 10-, bzw. 15% ig. Lsgg. Spuren bis 2 mm Höhe) gaben, — 3. daß bei echten Bienenhonigen bei Verwendung des gleichen Antibienenhonigserums die Schichthöhen der Präcipitatsäulchen nur wenig schwankten, und stets auch bei der 1% ig. Lsg. ein deutliches Präcipitat entstand. Die Totalpräcipitatenmengen ergaben für mit dem gleichen Serum behandelte Honige bei verschiedenen Versuchsreihen folgende Werte in mm:

	Maximum	Minimum
13 Proben	59,0	43,0
3 „	40,5	33,5
8 „	17,5	10,75
2 „	13,0	10,5

— 4. daß bei Mischungen aus echtem und Kunsthonig die Präcipitatsäulchen entsprechend der Abnahme des Bienenhonigs im Gemisch abnahmen, — 5. daß „Zuckerungshonige“ deutlich geringere Präcipitatenmengen als echte, reine Bienenhonige ergaben, und — 6. daß bei gärenden Honigen die Menge des Präcipitates im Vergleich zu dem bei echten Naturhonigen erhaltenen nicht abnahm. Genaue Angaben über die bei Honigunterss. vom Vf. benutzte Ausführungsart des serologischen Verf. schließen sich an. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 2. 80—123. Schweiz. Gesundheitsamt. Vorstand: Prof. SCHAFFER.) RÜHLE.

F. Härtel und J. Sölling, *Über Untersuchungsmethoden für Marmeladen*. Gegenüber der Kritik BEYTHIENS (S. 1324) halten Vf. ihre sämtlichen Ausführ.

rungen aufrecht. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 553—54. 1/5. [7/4.]) RÜHLE.

H. Duperthuis, *Beitrag zur Untersuchung der Öle*. Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur. Sie kann geschehen durch Best. der Menge Öls, die sich in einem Lösungsmittel von bestimmter Temp. löst, oder durch Best. der Temp., bei welcher sich eine bestimmte Menge Öls völlig in einer bestimmten Menge eines Lösungsmittels löst. Letzteren Weg hat unter anderen CRISMER beschrieben, der diese Temp. als *kritische Lösungstemp.* (TCD) bezeichnet. Vf. hat geprüft, ob es nicht vorteilhaft sei, die TCD der Öle nicht in einem einzelnen Lösungsmittel, sondern in einem Gemisch zweier zu bestimmen, von denen das eine Öle leicht, das andere schwer löst. An Lösungsmitteln der ersten Art wurden geprüft: Isobutylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Bzn. und Anilin; der zweiten Art: Äthylalkohol. Die Verss. ergaben: daß die Best. der TCD von gewissem Werte bei der Unters. von Ölen ist; das Verf., das Vf. hierzu benutzt, gestattet, die Best. in höchstens $\frac{1}{4}$ Stde. auszuführen. Es werden danach in einem Reagensglas von 3 cm Durchmesser und 15 cm Länge je 10 g des Öls und des Lösungsgemisches gemischt, das Reagensglas mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung ein kleiner Rührer, die andere ein Thermometer geführt wird und das Ganze in W. von 50° getaucht. Sowie sich das Gemisch klärt, wird das Reagensglas aus dem W. gehoben und unter weiterem Rühren die Temp. bestimmt, bei der sich das Gemisch von neuem trübt; diese Temp. ist die TCD. In einer Tabelle werden neben chemischen Konstanten die TCD für verschiedene Öle und ein Gemisch Anilin-Äthylalkohol (1:4 Raumteile) gegeben; die TCD lag für 6 Olivenöle bei 35,7—41,2°, 3 Erdnußöle bei 42,6—43,4°, 2 Sesamöle bei 30,0 u. 33,4°, 1 Mohnöl bei 12,1°, 4 Nußöle bei 29,6—33,1°, 1 Colzaöl bei 42,3°, 1 Baumwollsaatöl bei 26,2°. Die TCD eines Gemisches ist ungefähr das arithmetische Mittel der TCD der verschiedenen Bestandteile. — Bestimmung der Jodzahl. Das von KÖNIG (Chemie der menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel, 3. Band, 1. Abt. [1910]) hierfür angegebene Verf. eignet sich für nichttrocknende Öle besser als das im „Schweizerischen Lebensmittelbuche“ vorgeschriebene, während letzteres für die trocknenden Öle den Vorzug vor ersterem verdient. — Ausdehnungskoeffizient der Öle. Die Ausdehnung der Öle wird graphisch nicht durch eine Gerade, sondern durch eine Kurve ausgedrückt, da sie nicht proportional mit der Temp. zunimmt. Für gewöhnliche Zwecke genügt zur Berechnung der D_{15} (d_t) aus einer bei höheren Temp. gewonnenen $D_{t'}$ folgende Formel:

$$d_t = d_{t'} + a(t' - t).$$

a wurde gefunden zu 0,000 665 für 1°; für $t' = 98°$ kann die D_{15} auf die 3. Dezimale genau berechnet werden ($D_{15} = D_{98} + 0,0552$); in dem Maße wie sich die Differenz ($t' - t$) vermindert, nehmen die Abweichungen der berechneten D von der beobachteten zu. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 2. 65—79. Schweiz. Gesundheitsamt. Vorstand: Prof. SCHAFFER.) RÜHLE.

C. Oettinger und F. Buchta, *Über das Sojabohnenöl*. Die Unters. von 3 als reinstes Sojabohnenöl eingesandten Mustern (ein rohes, ein gewöhnliches und ein feinstes, raffiniertes Öl) ergab die in der Tabelle angegebenen Daten.

Spezifische Farbreaktionen konnten nicht aufgefunden werden. Bei $-7°$ waren alle Öle wieder aufgetaut. Mol.-Refr. 446,7—449. Die freien Fettsäuren zeigten bei allen Proben F. 26, bzw. 27°, E. 22°; $n_D^{27,5} = 1,465$ (feinst), 1,4655 (gewöhnlich), 1,465, bzw. 1,466 (roh). (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 828—29. 5/5. [23/3.]

	feucht	gewöhnlich	roh
Spez. Gewicht bei 15°	0,9255	0,9246	0,9265
	0,9255	0,9247	0,9264
	0,0	0,41	5,2
Säurezahl	0,0	0,32	4,04
	192,9	192,4	194
Verseifungszahl	193,5	192,2	193,6
	135,05	132,9	135,08
	135,37	133,3	135,07
Jodzahl	95,95	96,01	95,85
HEHNERSche Zahl		0,50	0,56
REICHERT-MEISZLSche Zahl	0,45	0,55	0,69
Unverseifbares	0,59	0,54	0,39
MAUMENÉ	87°	88°	88°
	86°	85°	88°
Brechungssexponent bei 20°	1,4755	1,4750	1,4745
	1,4750	1,4750	1,4750
Erstarrungspunkt	-8 bis -16°	-8 bis -15°	-8 bis -16°
	-8 bis -15°	-8 bis -16°	-8 bis -15°

Wien. Lab. f. chem. Technol. organ. Stoffe u. f. analyt. Chemie d. Techn. Hochschule.) HÖRN.

A. W. Hoppenstedt, *Die Feststellung von Menhadentran in Dorschlebertran*. Wenn Menhadentran mit gewissen SS., am geeignetsten ist HCl, geschüttelt wird, so nimmt er eine grünliche Färbung an, eine Rk., die nach des Vf. Wissen von keinem anderen Öle gegeben wird. Wird dieses Gemisch dann mit geeigneten Lösungsmitteln behandelt, so gelingt es, den die Färbung bedingenden Stoff — der augenscheinlich ein Lipochrom ist, ähnlich dem, das im Dorschlebertran mit H₂SO₄ eine purpurrote Färbung gibt — vom Trane zu trennen und in einer blaugrün gefärbten Lsg. zu konzentrieren. Diese Rk. wird von allen Sorten Menhadentran gegeben; sie ist am stärksten in frischem Tran und nimmt allmählich an Stärke ab, in dem Maße der Tran alt u. ranzig wird, bis sie schließlich ganz verschwindet. Zur Ausführung der Rk. werden 5 cem des Trans in einem Reagensglase in 5 cem Aceton gel., mit 1 cem konz. HCl heftig 1 Minute geschüttelt u. darauf mit 5 cem PAe. gemischt. Nach der Trennung der Schichten, die in 5—10 Minuten vollendet ist, wird die Färbung der unteren Schicht beobachtet; sie ist blaugrün bei reinem Menhadentran, gelb bis braun bei reinem Dorschlebertran. Ein Gemisch gleicher Teile beider Trane gibt eine deutlich grüne Färbung, die durch die braune Färbung des Dorschlebertrans etwas beeinträchtigt wird; in dem Maße als der Gehalt des Gemisches an Menhadentran abnimmt, vermindert sich auch die Stärke der Grünfärbung, bis sie bei 20% nicht mehr leicht wahrzunehmen ist. Ein Nachteil der Rk., abgesehen von der Beeinflussung durch die Braunfärbung, ist, daß die Färbung verhältnismäßig schnell dunkler wird, bis schließlich keine Unterschiede mehr zu erkennen sind. Die untere, gefärbte Schicht enthält neben dem Träger der Rk. die HCl u. etwas Aceton, die obere Schicht den in Aceton gel. Tran u. PAe. Das von ALSOP (Journ. of Am. Leather Chem. Assoc. 1910. April) auf Unterschiede beider Trane hinsichtlich D. und SZ. begründete Verf. ist bei einem Gehalte des Gemisches von weniger als 40% Menhadentran nicht mehr entscheidend; in solchem Falle ist das Verf. des Vf. von großem Werte. (Journ. of Am. Leather Chem. Assoc. 1910. Dezember; Collegium 1911. 169—72. 6/5. 1911. [8/10.* 1910.]) RÜHLE.

A. A. Besson, *Über das Vorkommen von Harzstoffen in Olivenölseife*. Bei grünen Olivenölseifen, sog. *Sulfurolseifen*, darf weder auf Grund der STORCHSchen

Rk. (mit Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4), noch der Harzbestimmung nach dem Konventionsverfahren („Einheitsmethoden zur Unters. von Fetten, Ölen, Seifen und Glycerin“ des „Verbandes der Seifenfabrikanten Deutschlands“, 1910) auf Harzzusatz geschlossen werden, es ist vielmehr hierzu erforderlich, auch die Jodzahl u. namentlich die Refraktionszahl der Fettsäuren zu berücksichtigen. Mit zunehmender Grünfärbung scheint auch der Gehalt an verharzten Stoffen zu steigen. Da man selbst bei reinem Olivenöle nach dem Konventionsverfahren einen scheinbaren Harzgehalt findet, so bedarf dieses Verf. einer Korrektur, und es darf bei Sulfurolseifen überhaupt nur mit einer solchen von 4–5% verwendet werden. Die von den Harzsäuren befreiten Fettsäuren geben eine viel niedrigere Refraktionszahl als die ursprünglichen Sulfurolfettsäuren. Es wurde gefunden bei:

	Farbe der Fettsäuren	Scheinbarer Harzgehalt %	Refraktionszahl der Fettsäuren
Olivenöl	schwach gelb	1,13	40,5
Sulfuröl (4 Proben) .	gelb mit grünem Stich bis dunkelgrün	4,16–5,00	45,4–46,2
Olivenöl + 10% Harzzusatz			

(Der Seifenfabrikant 1911. Nr. 9. Sep. v. Vf.; Collegium 1911. 172–74. 6/5. Basel. Chem. Lab. des Verbandes schweiz. Konsumvereine.) RÜHLE.

W. Denis, *Der Nachweis von Pflaumensaft und Caramel in Vanilleextrakten.*

Die übliche Probe auf Caramel (Versetzen mit Bleiessig, reiner Vanilleextrakt gibt Fällung u. Entfärbung, in Caramellsg. entsteht kein oder nur ein geringer Nd., die Fl. bleibt dunkelbraun) versagt in manchen Fällen vollkommen; wie Vf. fand, deshalb weil Vanillin in höheren Konz. (0,25–0,50%) von Bleiessig gefällt wird und der Nd. dann die färbenden Verbb. mitreißt. Eine Entscheidung kann man herbeiführen, wenn man die Probe in folgender Form ausführt: 25 cem Vanilleextrakt + 50 cem W. verdampft man bis auf 20 cem ein, filtriert vom ausgeschiedenen Harze ab u. wäscht mit ca. 5 cem W. aus. Nach dem Abkühlen schüttelt man im Scheidetrichter zweimal mit 15 cem Ä. Färbt sich die erste Portion braun, so war natürlicher Vanilleextrakt vorhanden, während Caramel und der Farbstoff des Pflaumensirups in Ä. unl. sind. Nun erhitzt man im Dampfbade zum Vertreiben der letzten Spuren Ä., kühlt u. versetzt in einem 100 cem Meßzylinder mit 1 cem Bleiessig (D. 1,25), mischt u. läßt absitzen. In Ggw. von Caramel ist der Nd. und die überstehende Fl. dunkelbraun. Dann schüttelt man mit 5 cem Eg. War nur reiner Vanilleextrakt oder Caramel vorhanden, so l. sich der Nd. sofort auf. Enthält der Extrakt Pflaumensirup, so erhält man bei dem angegebenen Verf. mit Bleiessig einen dunkelbraunen Nd., während die überstehende Fl. farblos wird. Dieser Nd. ist jedoch unl. in Eg. Die Prüfung mit Eg. muß gleich nach dem Absitzen des Nd. erfolgen, da nach einigen Stdn. auch reiner Vanilleextrakt einen in Eg. unl. Nd. ergibt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 254–55. April.) PINNER.

Hugo Mastbaum, *Über die Wiedergabe der Resultate von Weinanalysen.* Es wird empfohlen, hierbei auch in Deutschland die österreichisch-schweizerische Berechnungsweise anzunehmen und die Weinbestandteile allgemein als g in 1 l, den A. außerdem in Raumprozenten (cem A. in 100 cem Wein) anzugeben. (Chem.-Ztg. 35. 513. 13/5. Lissabon.) RÜHLE.

S. Rothenfußer, *Über den Nachweis von Saccharose in Wein, Weißbier etc.* Zu den Ausführungen von SCHAFFER und PHILIPPE (S. 1256) wird vorläufig be-

merkt, daß als hauptsächlichste Ursache für die manchmal auftretende Störung der Endrk. Spuren von *Fructose* festgestellt wurden, und daß es dem Vf. gelungen ist, diese Spuren unter Schonung der Ketoaldosengruppe der Saccharose zu zerstören unter anderem mit H_2O_2 , Alkalien und Erdalkalien. (Ztschr. f. Unters. Nahrugs- u. Genußmittel 21. 554—55. 1/5. München. Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.) RÜHLE.

W. Hass, *Beiträge zur Beurteilung der Gewürze*. Erwiderung an A. OBERNDÖRFER (S. 593). Vf. hält gegenüber OBERNDÖRFER seine und HOERNSTEINS Ausführungen aufrecht. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 170—73. 15/5. [6/5.] Ludwigshafen.) RÜHLE.

L. Grimbart, *Über das Urobilin und sein Chromogen*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1327.) Nachzutragen ist folgendes. Das Urobilin kann im Harn in 3 Formen enthalten sein, 1. in freier Form (sehr selten), 2. in gebundener Form, 3. in Form seines Chromogens. Das Chromogen (Urobilinogen) kann seinerseits, je nach der Rk. des Milieus, in freier oder an Alkali gebundener Form sich im Harn vorfinden. Um diese verschiedenen Formen zu bestimmen, verfährt man wie folgt. A. Der Harn besitzt eine saure oder selbst eine Lackmus gegenüber, nicht aber Phenolphthalein gegenüber alkal. Rk. Man schüttelt 30 ccm Harn mit 10 ccm Chlf., filtriert das Chlf. durch Watte und teilt es in 3 Teile. Einen Teil versetzt man tropfenweise mit 1 $\frac{0}{100}$ ig. alkoh. Zinkacetatlg.; eine auftretende Fluorescenz zeigt die Ggw. von freiem Urobilin an. Fluoresziert die Fl. nicht oder nur schwach, so setzt man einen Tropfen einer 1 $\frac{0}{100}$ ig. alkoh. Jodlsg. zu; das Auftreten oder Stärkerwerden der Fluorescenz beweist die Ggw. von Urobilinogen. Fällt die letztere Rk. zweifelhaft aus, oder stört die durch das Jod hervorgerufene Färbung die Erkennung der Fluorescenz, so versetzt man den zweiten Teil des Chlf. mit einem Tropfen 10 $\frac{0}{100}$ ig. HNO_3 , erhitzt gelinde und gibt 1 $\frac{0}{100}$ ig. alkoh. Zinkacetatlg. und tropfenweise alkoh. NH_3 bis zum Auftreten der Fluorescenz hinzu. — Zum Nachweis der gebundenen Urobilins säuert man den obigen Harn mit 20 Tropfen Phosphorsäure an, schüttelt ihn von neuem mit 10 ccm Chlf. aus und prüft die Chloroformlsg. durch Zinkacetat auf Urobilin.

B. Der Harn besitzt eine Phenolphthalein gegenüber alkal. Rk. Man säuert den Harn stark mit Phosphorsäure an, erschöpft ihn mit Chlf., filtriert letzteres und prüft es mit Zinkacetat auf Urobilin. Man schüttelt darauf die fluoreszierende Chloroformlsg. mit einigen ccm einer Phenolphthalein gegenüber genau neutralisierten Dinatriumphosphatlg. aus und trennt das wieder farblos gewordene Chlf. ab. Man prüft letzteres auf die Ggw. von Urobilinogen entweder durch das EHRLICHsche Reagens oder durch Oxydation mittels HNO_3 oder Jod. — C. Der Harn ist reich an Gallenfarbstoffen. Man reinigt den Harn mit Hilfe von $BaCl_2$ und verfährt weiter nach A oder B. Um einen leicht abtrennbaren Bariumniederschlag zu erhalten, ist es empfehlenswert, dem Harn vor dem $BaCl_2$ einige Tropfen Dinatriumphosphatlg. zuzusetzen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 425—30. 1/5. 473—78. 16/5.) DÜSTERBEHN.

P. Kraus, *Nochmals über die einheitliche Prüfung der Lichtechtheit*. Vf. besteht gegenüber HEERMANN (S. 1451) auf seiner Ansicht, daß es bis jetzt für Echtheitsprüfungen noch keine Lichtquelle gibt, die ein zuverlässiger und einwandfreier Ersatz des Sonnenlichts ist. (Färber-Ztg. 22. 145. 15/4.) HÖHN.

A. Gansser, *Beitrag zur Gerbstoffextraktprüfung. III.* (II. vgl. S. 1384.) Die Ergebnisse der früheren Verss. (l. c.) sind durch Prüfung weiterer Extrakte vervoll-

ständig worden, leider war es indes nicht möglich, ein deutliches Bild über das Wesen der gewichtgebenden Eigenschaften der Gerbstoffe zu erhalten. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengefaßt und zum Vergleiche auch die Werte, die mit denselben Extrakten durch Seiden- und durch Hautpulverbeschwerung erhalten wurden, aufgeführt. Veranlaßt durch die Tatsache, daß Zusätze gewisser l. Nichtgerbstoffe zum Tannin die prozentualen Gerbstoffziffern bedeutend erhöhen (PARKER und BENNETT, Journ. Soc. Chem. Ind. 25. 1193; Collegium 1907. 37; C. 1907. I. 768), wurden auch entsprechende Verss. mit animalisierter Baumwolle angestellt. In den meisten Fällen war dabei die Charge nach Zusatz dieser nichtgerbenden Substanzen geringer als diejenige der Gerbstoffextrakte selbst. Die bisherigen Erfahrungen gestatten die Annahme, daß die animalisierte Baumwolle bei Gerbstoffprüfungen, im besonderen bei vergleichenden Unterss. gut zu verwenden ist. (Collegium 1911. 177—80. 13/5. [27/4.] Garessio. Lab. d. Firma LEPETIT, DOLLFUS und GANSSER.) RÜHLE.

Pierre Bretean, *Methode zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanz zum Nachweis mineralischer Gifte*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 845.) Nachzutragen ist folgendes: Vf. empfiehlt neuerdings, den 300 cem H_2SO_4 , 0,20 g Kupfersulfat, Mangansulfat, Quecksilbersulfat, $AgNO_3$ oder, noch besser, Vanadinsäureanhydrid zuzusetzen. Bei Verwendung von Kupfersulfat sind der eingegengten H_2SO_4 vor dem Verdünnen mit W. einige Krystalle von Ammoniumsulfat oder Harnstoff zuzusetzen, um die letzten Reste nitroser Dämpfe zu entfernen. Das Original enthält eine Abbildung der vom Vf. benutzten Apparatur. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 430—36. 1/5.) DÜSTERBEHN.

W. Koenig, *Zur Bestimmung des Nicotins in Tabakextrakten*. (Vgl. S. 1561 bis 1562.) Mit dem Verf. von TÓTH konnte Vf. gute, mit dem KISSLINGSchen Verf. (Handbuch der Tabakkunde, 2. Auflage, S. 334) übereinstimmende Ergebnisse erzielen. Um indes gleichzeitig eine polarimetrische Best. des Nicotins ausführen zu können, ersetzt Vf. das Ä.-PAe.-Gemisch nach TÓTH durch Toluol; die spezifische Drehung des Nicotins in Toluol ist $[\alpha]_D^{20} = -168^\circ$, oder 1 g Nicotin, in Toluol zu 100 cem gel., zeigt im 200 mm-Rohr bei 20° eine Drehung von $-3,36^\circ$. (Halbschattenapp. nach LIPPICH von SCHMIDT u. HAENSCH.) Zur Best. des Nicotins in Tabakextrakt werden danach 20 g Extrakt mit Seesand u. 4 cem NaOH (1 + 1) verrieben und so viel Gips zugefügt, bis ein fast trockenes Pulver entsteht. Dieses wird mit 100 cem Toluol 2—3 Stdn. digeriert, nach dem Absitzen 30—40 cem abfiltriert und polarisiert. Zur titrimetrischen Best. werden 25 cem des Filtrates mit 25—50 cem $\frac{1}{10}$ -n. HCl und 50—75 cem W. versetzt und nach Zugabe von 25 cem Ä. und 4 Tropfen Jodeosinlg. (1 Tl. in 500 Tln. Ä.) kräftig geschüttelt und unter Schütteln mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bis zur blassen Rotfärbung zurücktitriert. 1 cem $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,0162 g Nicotin. Beide Bestst. stimmen unter sich u. mit dem KISSLINGSchen Verf. (l. c.) überein. (Chem.-Ztg. 35. 521—22. 16/5. Wansleben am See. Lab. d. Kaliwerkes „Vereingte Ernstthal“.) RÜHLE.

Technische Chemie.

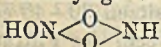
Plücker, *Über die Desinfektion von Trinkwasser mit Chlor*. Unter Bezugnahme auf die Veröffentlichung von IMHOFF und CHARLES SAVILLE (S. 100) weist Vf. darauf hin, daß auch schon in Deutschland diesbezügliche Verss. angestellt worden sind, deren Ergebnisse mit den in Amerika erzielten im Widerspruch stehen. (Vgl. M. TRAUBE, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 16. 149; C. 1894. I. 688; BASSENGE,

Ztschr. f. Hyg. u. Infek.-Krankh. 20. 227; C. 1895. II. 898; HÜNERMANN und DEITERS, Dtsch. med. Wochenschr. 28. 391; C. 1901. II. 318; RABS, Hygien. Rdsch. 11. 1085; C. 1902. I. 361; SCHÜDER, Ztschr. f. Hyg. u. Infek.-Krankh. 39. 379. 532; C. 1902. I. 1374. 1375; SCHUMBURG, Ztschr. f. Hyg. u. Infek.-Krankh. 37. 307; C. 1901. II. 318.) Die in Amerika angestellten bakteriologischen Verss. über die mit Chlorkalk behandelten Wässer sind nach Vf. keineswegs einwandfrei, weil man nur das alte Plattenverf. anwandte u. mit pathogenen Bakterien überhaupt gar nicht gearbeitet hat. Ein weiterer schwerer Fehler liegt darin, daß das überschüssige Chlor nicht aus dem W. entfernt wurde, als die Kulturen angelegt wurden. Das Verf., wie es in Amerika angewandt wird, ist daher völlig ungeeignet, das W. von schädlichen Keimen so weit zu befreien, daß es für Genußzwecke brauchbar wird. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 385—86. 22/4. Solingen.)

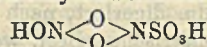
PROSKAUER.

E. Divers, *Eine Modifikation von Raschigs Theorie des Bleikammerprozesses*. RASCHIGS Theorie (vgl. auch S. 762 u. 1258) gipfelt darin, daß salpetrige S. sich mit Schwefeldioxyd in molekularen Mengen vereinigt u. eine unbekannte Verb. von der angenommenen Formel HNSN_4 (Nitrososulfosäure) u. daß diese mit einem zweiten Molekül salpetrige S. reagiert und damit Stickoxyd u. eine Verb. H_2NSO_6 (Nitrosulfosäure) bildet, welche bisher auch unbekannt, aber vielleicht identisch ist mit dem Stoff, der bisweilen bei fehlerhaftem Betrieb die S. des GAY-LUSSAC färbt. — Der Vf. stimmt in der Hauptsache mit dieser Theorie überein, kann sich aber nicht damit einverstanden erklären, daß diese beiden Verbb. gebildet werden und an der B. der Schwefelsäure teilnehmen. Besonders unwahrscheinlich gilt ihm die B. der zweiten Verb. Die Zwischenverb. muß die Formel $\text{H}_2\text{N}_2\text{SO}_6$ haben, denn diese ist die Summe sowohl von $2\text{HNO}_2 + \text{SO}_2$, als auch von $2\text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$, von welchen Paaren das eine die aufeinander wirkenden, das zweite die entstehenden (End)-Prödd. vorstellt. Es muß sich demnach salpetrige S. (oder etwas ihr Äquivalentes) mit Schwefeldioxyd verbinden, wenn sie bei der Umwandlung des letzteren in Schwefelsäure mitwirken soll. Der Vf. nennt das Zwischenprod. *Nitroxyschwefelsäure*, in enger Anlehnung an die mit ihr verwandte S. des PELOUZE'schen Nitroxysulfits. Nitroxyschwefelsäure erscheint als sulfonierte *nitroxylige Säure*. Mit dem letztgenannten Namen bezeichnet Vf. das THUMS'sche Azohydroxyl und ANGELIS Nitrohydroxamsäure, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$, eine Zwischensäure zwischen untersalpetriger und salpetriger Säure.

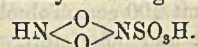
Nitroxylige S.



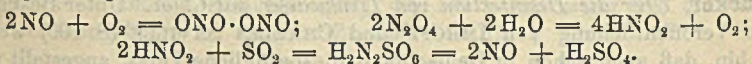
Nitroxyschwefelsäure



Nitroxyschweflige S.



An der Hand dieser Annahmen läßt sich eine Erklärung dafür geben, daß das Volumen des Luftsauerstoffs, welches in die Bleikammer eintritt, etwa gleich dem des Schwefeldioxyds sein muß, u. deshalb zweimal so groß, als es chemisch notwendig erscheint. Die Erklärung beruht auf RASCHIGS Beobachtungen über die atmosphärische Oxydation von Stickoxyd. Das Zwischenprod. hat die Zus. N_2O_4 , ist aber nicht das gewöhnliche Stickstoffperoxyd, sondern *Nitrosylperoxyd*, $\text{ONO} \cdot \text{ONO}$, das auf W. unter Freiwerden von O als eine Salpetrigsäureverb. wirkt. Da SO_2 so viel salpetrige S. braucht, als von 2NO deriviert, und 2NO sich mit O_2 zu Nitrosylperoxyd verbindet, so wird der Prozeß in der Bleikammer durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



Diese Gleichungen zeigen, daß der gesamte O zeitweise durch Stickoxyd aufgebraucht wird, aber nur, um Nitrosylperoxyd zu erzeugen.

Da außerhalb der Kammer sich salpetrige S. stets mit 2 Mol. SO_2 verbindet, war es bisher nur schwer zu verstehen, warum sich in der Kammer, wo doch SO_2 in großem Überschuß vorhanden ist, salpetrige S. mit so wenig SO_2 verbinden sollte. Der Grund dafür ist der, daß die Nitroxyschwefelsäure, die so schnell zers. als sie gebildet wird, den *Kammernebel* hervorruft, welcher aus kleinen Tropfen Schwefelsäure besteht, die jeder von einer Atmosphäre unverbundenem Stickoxyd umgeben sind. Das Stickoxyd, welches, stark mit Stickstoff verd., in die Kammeratmosphäre von SO_2 und O diffundiert, ist im Überschuß über SO_2 und O vorhanden, bis es zu Nitroxyschwefelsäure geworden ist, auf welche nun die Bestandteile dieser Atmosphäre nicht mehr wirksam sind. (Chem. News 103. 205. 5/5.)

BLOCH.

Hugo Petersen, *Intensivbetrieb der Schwefelsäurefabrikation*. Kritische Betrachtungen, zugleich Erwiderung auf die Abhandlung von AUREL NEMES (S. 1258). Gegenüberstellung der Wirkungskraft der MEYERSchen Tangentialkammern u. der Faldingkammern. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 877—81. 12/5. [27/3.] Charlottenburg.)

BLOCH.

Hugo Petersen, *Gewinnung von Schwefelsäure durch Oxydation der schwefligen Säure mittels Stickoxyden ohne Bleikammern*. Es wird eine Beschreibung des Turmverf. gegeben, welches der Vf. bereits 1905 zum Patent angemeldet hatte; vgl. auch Erste österreichische Sodafabrik und OPL, DRP. 217036; C. 1910. I. 306. (Chem.-Ztg. 35. 493—94. 9/5. Charlottenburg.)

BLOCH.

George-F. Jaubert, *Die Fabrikation des Wasserstoffs für die Versorgung der Luftballons*. Vf. bespricht ausführlich die Darst. des H. nach dem *Hydrolith*-, dem *Hydrogenit*- und dem *Silicol*-Verfahren. Ersteres besteht in der Umsetzung von Calciumhydrür mit W.: $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$. Hydrogenit ist ein Gemisch von *Silicium*, Calciumhydroxyd und Natriumhydrat, das beim Glühen H liefert nach der Gleichung: $\text{Si} + \text{Ca}(\text{OH})_2\text{Na}_2(\text{OH})_2 = \text{SiO}_2\text{Na}_2\text{CaO} + 2\text{H}_2$. Über das dritte Verf. soll in weiteren Arbeiten berichtet werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 13. 341—45. 27/11. 357—67. 11/12. 1910.)

LÖB.

Heinrich Koppers, *Das indirekte und direkte Verfahren der Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak aus Koksofengasen*. Polemik gegen MEYN, S. 1014. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 59. 255—57. 13/5.)

BLOCH.

L. Franchet, *Über die Darstellung der schwarzen Emaille der griechischen Töpferwaren durch das natürliche Ferrosoferrioxyd*. (Vgl. VERNEUIL, S. 1015.) Vf. nimmt, gestützt auf experimentelle Nachprüfungen, an, daß die schwarze Emaille der griechischen Töpferwaren mit Magnetit hergestellt worden ist; durch dieses Mineral ist auch in die Emaille zufällig eine kleine Menge Mn hineingebracht worden. Als Flußmittel müssen Sand (SiO_2) u. Alkalisalze gedient haben. Vf. benutzte als Flußmittel ein Gemisch aus 55 Tln. Quarzsand u. 45 Tln. Soda u. setzte die Emaille aus je 50 Tln. dieses zuvor geschmolzenen Flußmittels u. Magnetit zusammen. Technische Soda u. Pflanzenasche gaben das gleiche Resultat, ebenso die verschiedenen Sorten von Magnetit. Die Emaille wurde im oxydierenden Feuer eingebrannt; sie schm. bei ca. 850°. Die gleiche Emaille wird erzielt, wenn man 10% SiO_2 durch die äquivalente Menge Kreide ersetzt, dagegen entsteht eine braune oder grüne Emaille (je nach dem angewandten Flußmittel), wenn man den Magnetit durch chemisch reines Ferrosoferrioxyd ersetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1097—1100. [24/4.*].)

DÜSTERBEHN.

Marcel Guichard, *Über die sich aus den Wandungen der Glas- und Porzellanröhren entwickelnden Gase*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1659.)

Nachzutragen ist folgendes. Das sich aus den Wandungen einer Röhre aus Jenaer Glas beim Erhitzen entwickelnde Gas besteht anscheinend zum Teil aus Wasserdampf. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 438—46. 20/5.) DÜSTERBEHN.

R. Vondráček, *Emailindustrie*. Bericht über den Stand im Jahre 1910. (Sprechsaal 44. 264—67. 4/5.) BLOCH.

Max Schmidt, *Über den schädlichen Einfluß von schwefelsäurehaltigem Gewerbesalz beim Brennen von Steinzeugwaren*. Gewerbesalze sind zu Salzglasuren von Steinzeugwaren verwendete Chlornatriumsorten, die sich im Ofen mit dem durch das Brennmaterial eingeführten Wasserdampf in Salzsäure und Natron zers., welch letzteres sich mit der Kieselsäure und Tonerde des Scherbens zu einer Glasur verbindet. Der Vf. schildert die schädlichen Wrkgg. der Beimengung schwefelsaurer Verbb. in diesem Salz bei oxydierendem Feuer, besonders von Natriumsulfat, weniger von Gips. (Sprechsaal 44. 264. 4/5.) BLOCH.

W. Borchers, *Über das reduzierende Verschmelzen oxydischer Erze im elektrischen Ofen*. (Vgl. BORCHERS und LUGNER, Denkschrift d. Techn. Hochschule zu Aachen 1902. S. 49; BORCHERS und HUPPERTZ, Metallurgie. 1. 362. 382. 404. 458. 491.) Beim Verschmelzen von Titaneisenerz ohne verschlackende Zusätze mit einer für die Gesamtmenge des Fe_2O_3 unzureichenden Menge Reduktionsmittel wird zunächst ein Teil des Fe_2O_3 als Verschlackungsmittel für die TiO_2 zurückgehalten. Die Schlacke ließ sich durch Kohle leicht zu einem mit Metalloxyden reaktionsfähigen Gemisch von Eisentitanid, Titancarbid, freiem Ti oder auch freiem Kohlenstoff reduzieren (im elektrischen Ofen), welches nun auch leicht mit geschmolzenem Titaneisenerz reagiert. Die Reduktion des Erzes in einer Operation wird anscheinend dadurch erschwert, daß das zu reduzierende Oxyd und das Reduktionsmittel durch die sich bildende Schlacke voneinander getrennt werden. (Metallurgie 8. 246—48. 22/4.; Stahl u. Eisen 31. 706—7. 4/5. Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektromet. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

W. H. Hatfield, *Das mit der Ausscheidung freien Kohlenstoffs verbundene Gefüge der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen*. Vf. stimmt der Ansicht von GOERENS (Metallurgie 3. 175; 4. 137 u. 173; C. 1907. II. 857) über die B. des freien Kohlenstoffs in den Fe-C-Legierungen zu und teilt eigene mikrographische Unterss. mit, welche ebenfalls (vgl. Photogramme im Original) zeigen, daß der freie Kohlenstoff (Graphit, bezw. Temperkohle) weder direkt aus der Schmelze, noch aus der festen Lsg. entsteht, sondern durch Zerfall des freien Carbids (Cementit). Die Struktur der Kohle hängt ab von der Struktur des Carbids, aus dem es entstanden ist. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 85. 1—13. 14/3. 1911. [7/10. 1910.] Sheffield. Univ.) GROSCHUFF.

C. Pardun, *Über das Verhalten des Schwefels beim Kupolofenschmelzen*. Der Vf. behandelte die große Schwefelauflagerung im Füllkoks und dessen Einfluß auf das Eisen. Seine Ergebnisse sind: Eine erhebliche Menge des im Füllkoks enthaltenen S geht an das zuerst schmelzende Eisen über. Nach F. WÜST vollzieht sich der Übergang des S aus der entstehenden schwefligen S. an das noch nicht geschmolzene glühende Eisen; er läßt sich durch einen die Beschickung schützenden Kalkmilchüberzug nicht verhindern. Es ist nicht möglich, durch Kalkstein oder Schlacke die Schwefelaufnahme in nennenswerter Weise zu unterdrücken. Die Entschweflung geht bei solchen Zusätzen nach einer gewissen Zeit dadurch vonstatten, daß die im Eisen gel. Schwefelverbb. hochsteigen und von der Schlacke

aufgenommen werden. Die stärkste Entschweflung tritt erst in der Pfanne ein und wird durch Erschütterungen oder Umrühren wesentlich unterstützt. Eine ausgedehnte Verwendung des hervorragend entschwefelnden Mangans empfiehlt sich nicht, weil ein großer Teil desselben im Eisen verbleibt, wodurch dieses für manche Gußstücke nicht verwendbar wird. — Das Blasen von Füllkoks hat eine wenn auch nicht sehr bedeutende Verminderung des Schwefels zur Folge. (Stahl u. Eisen 31. 665—69. 27/4. [21/2*.] Gasmotorenfabr. Deutz.) BLOCH.

Sergius Kern, *Über Gußware aus Nickelstahl*. Zur Erzielung besonderer Widerstandsfähigkeit wird dem Material 1% Ni zugesetzt. Beim Schmelzen geht etwas Ni verloren; der resultierende Stahl enthält 0,72% Ni, 0,6% Mn, 0,43% C und 0,37% Si. (Chem. News 103. 169. 13/4. St. Petersburg.) HENLE.

M. U. Schoop, *Die Herstellung von Metallüberzügen nach den Schoopschen Spritzverfahren*. (Chem.-Ztg. 35. 477—78. — C. 1911. I. 1458.) LÖB.

Pradel, *Zum Schoopschen Metallisierungsverfahren*. Vf. gibt eine Übersicht über die bzgl. dieses Verf. in letzter Zeit erschienenen Abhandlungen u. über seine Ausführungsformen. (Elektrochem. Ztschr. 18. 23—24. April.) LÖB.

G. Foth, *Die neue Betriebsweise der Brennerci und die dazu benutzten neuen Einrichtungen*. Vf. schildert die durch steuerliche Verhältnisse hervorgerufenen Änderungen im Brennereibetriebe. Man arbeitet neuerdings mit dünneren Maischen. Die zur Verzuckerung nötigen Malzmengen sind deshalb geringer als früher (10% der eingemaischten Stärke, 6—7%, wenn Mastschlempe erzeugt werden soll), der komplizierte Entschaler ist überflüssig geworden. Die Hefeführung ist im wesentlichen die alte geblieben, nur muß sowohl beim Dünnmaischverf., als auch beim Mastschlempeverf., die beide alkoholarme Maischen liefern, besondere Sorgfalt auf rein vergärende Hefe gelegt werden, empfehlenswert hierfür ist die Anbringung von Deckeln. Diese bewirken auch teilweise Kondensation des von der entweichenden CO₂ mitgerissenen Alkoholdampfes. Besser wird diese durch Waschen der CO₂ mit W. erzielt. Das Dünnmaischverf. gibt erheblich bessere Ausbeuten als das alte Dickmaisverf. (auf 100 kg Stärke 66—67 l A. gegen ca. 60). (Chem.-Ztg. 35. 295—96. 18/3. 314—16. 23/3.) PINNER.

Bela Lach, *Über moderne Knochenextraktionen*. Tetrachlorkohlenstoff hat sich im Großbetriebe nicht bewährt, da er sich unter der Einw. von Dampf u. Wärme in eisernen Extraktionsapparaten in CO₂ und HCl zerlegt, wodurch, abgesehen von Materialverlust, die Apparate angegriffen und undicht werden. Beim Arbeiten mit CCl₄ sind verbleite, verzinnte, am besten jedoch vernickelte Gefäße erforderlich, wodurch zu große Kosten entstehen. Geeigneter als Tetrachlorkohlenstoff ist Trichloräthylen, das in reinem Zustande die Vorzüge des Tetrachlorkohlenstoffs ohne seine Nachteile hat, allerdings noch teuer im Verhältnis zu Bzn. ist, zumal das „Tri“ D. 1,47 zeigt. Hingegen muß man bedenken, daß bei einem ordentlich konstruierten Extraktionsapp. die Verluste an Tri pro 100 kg Knochen nur 0,3 bis 0,5% ausmachen, während man bei Bzn. mit mindestens 1%, durchschnittlich 1½—2% Verlust rechnen muß. Mit Tri geht die Extraktion ungleich rascher vor sich als mit Bzn., ferner erhält man ein weit schöneres Knochenfett, zudem ist der Betrieb weit ungefährlicher, vor allem vollkommen feuer- und explosionsicher. Vf. bespricht dann näher die Extraktion mit Tri, die eine gewisse Erfahrung erfordert. Die Ausbeute an Knochenfett hängt natürlich vollständig von der Qualität der Knochen ab. (Seifensieder-Ztg. 38. 394. 12/4. u. 421. 19/4.) ROTH-Cöthen.

Moritz Krausz, *Reversibilität der Enzymwirkung des Ricinus*. (Vgl. WELTER, S. 1258.) Zur *Darst. von Ricinusferment* mahlt und preßt man Ricinusbohnen und entfernt das in den Rückständen noch vorhandene Ricinusöl durch Extraktion mit A. oder Bzl., gegen die das Ferment am wenigsten empfindlich ist; empfindlicher ist es gegen Ä. und Chlf. Ein noch feiner verteiltes Fermentpräparat erhält man durch Anrühren der geschälten und zerkleinerten Samen mit Ricinusöl, Filtration und Fällung aus dem trüben Öl durch A. und Ä. Das so erhaltene weiße Pulver ist an einem kühlen Orte lange haltbar. In wasserfreiem Glycerin büßt es seine Wirksamkeit ein. — Emulgiert man je 10 g Fett mit $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure, rührt 1 g Fermentpulver ein, fügt nach 14 Tagen noch 1 g Ferment zu und läßt noch 4 Tage stehen, so beträgt die Spaltung bei *Leinöl* 96,5%, *Olivenöl* 96%, *Palmin* 92,4%, *Rindertalg* 89,6%, *Butter* 91,5%. Es handelt sich um ein von beiden Seiten erreichbares Gleichgewicht zwischen Fett + Wasser und Fettsäuren + Glycerin, das durch Auswaschen des Glycerins während der Enzymwrkg. nach der Seite der Fettsäuren, durch Zusatz von Glycerin nach der Fettseite verschoben wird.

Für das Studium der Reversibilität der Ricinusenzymwrkg. eignet sich am besten *Ölsäure*. Durch 4-tägige Einw. von 20 g Ferment auf eine Emulsion von 100 g Ölsäure und 100 g Glycerin mit 80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure entstehen 11,5% hellgelbes, in A. wl. Neutralfett. Bei der Reversion entstehen auch Mono- u. Diglyceride in erheblichen Mengen; die Erhöhung der VZ. des *synthetischen Fettes* durch Acetylierung und der Glycerin- und Fettsäuregehalt beweisen, daß es ein Gemisch von *Mono-, Di- u. Triolein* ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 829—31. 5/5. [18/3.] Hannover. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

R. Adan, *Schmieröle und ihre Anwendungsformen*. Vf. bespricht die Anforderungen, die man an Schmieröle stellt, und die Mittel, die zu ihrer Beurteilung dienen können, wie D., Viscosität, Entflammungspunkt, Brennpunkt, Feuchtigkeit, Acidität, Gehalt an goudronartigen Stoffen, Paraffin, Harzöl, ferner Best. des Refraktionsindex. Tabellarisch u. graphisch stellt Vf. die von ihm ermittelten Werte zusammen und folgert daraus, welche Anforderungen hinsichtlich Aussehen, Entflammbarkeit der Dämpfe, Viscosität etc. an Zylinder-, Spindel-, Schieferöle, konsistente Fette, elektrische Transformatoren-, Dynamoöle u. dgl. zu stellen sind. (Echo Minier et Industriel 1911. Februar. Gent. Lab. d'Analyses ind. et d'Electrochimie du Dr. R. ADAN. Sep.-Abdr. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

Heinrich Loebell, *Die Rückstandsbildung von Ölen im Kraftmaschinenbetrieb*. Die Rückstandsbildung wird in erster Linie durch mechanische Verunreinigungen verursacht. Zur Vorprüfung am Orte selbst löst man eine genau gewogene Menge des Rückstandes in h. Bzl. oder Chlf., filtriert, wäscht nach, bis das Filtrat farblos abläuft u. wägt den benzolunl. Teil. Beträgt er nur wenige % vom ganzen, so ist das verwendete Öl verdächtig, Eigenschaften zu haben, die zur Rückstandsbildung führen können. Das Öl wird dann auf Reinheit, Glührückstand (Asche) u. Verharzungsfähigkeit nach dem KISSLINGSchen Verf. (Chem.-Ztg. 32. 938; C. 1908. II. 1386) geprüft. Sind dagegen beträchtliche Mengen benzolunl. Teile vorhanden, so ist zu untersuchen, ob diese nicht aus in Bzn. nicht lösl. mehlfeinem, ölfremden Staub oder aus grobkörnigen, mit dem Magneten ausziehbaren Metallteilen bestehen. Wichtig ist, bei welcher Temp. das Öl verharzt ist u. wie lange es dazu gebraucht hat. — Bei Betriebsstörungen wird der Rückstand vorsichtig vom Kolben oder Zylinder abgenommen, mit h. Bzl. in eine Schale abgespritzt, das Bzl. wird abgedampft; darauf werden 10 g mit Bzl. oder Chlf. h. behandelt u. die benzol- bzw. chloroformunl. Teile wie oben angegeben gewogen u. auf ihre äußere Beschaffenheit geprüft. (Chem.-Ztg. 35. 496—97. 9/5. Berlin.) BLOCH.

A. Ssanin, *Über die Verbindungen der basischen Farbstoffe mit Tannin.* (Vgl. Ztschr. f. Farbenindustrie 9. 49; C. 1910. I. 1071.) Es wurde das Verhalten von Chrysoidin, Fuchsin, Krystallviolett, Brillantgrün und Viktoriablauf B zu Tannin in wss. Lsg. untersucht. — Äquivalente Lsgg. von Tannin u. Krystallviolett bleiben beim Mischen klar, doch füllt sofort ein Nd., sobald man die HCl des Farbsalzes durch Zusatz von Natriumacetat abstumpft. Andere Salze, z. B. NaCl oder Na₂SO₄, salzen den Farbstoff, sogar das Tannin aus. Die bei der Rk. frei werdende HCl entspricht der theoretischen Menge. — Die gerbsauren Farbstoffe sind amorphe Ndd., wl. in W., und zwar um so schwerer, je größer das Mol.-Gew. der betreffenden Farbbase ist; das gerbsaure Salz des Viktoriablauf ist völlig unl. in W. In A. sind die gerbsauren Farbstoffe sl., in Ä. und Bzl. unl., in Weinsäurelsg. ll. — Die Verbb. enthalten äquimolekulare Mengen der Komponenten. Zus. der *Krystallviolettverb.*: C₂₂H₃₀N₃·C₁₄H₉O₉; *Fuchsinverb.*: C₂₀H₃₀N₃·C₁₄H₁₀O₉. Analysiert wurden ferner die gerbsauren Salze des *Chrysoidins*, *Brillantgrüns* und *Viktoriablaus*. Je größeres Mol.-Gew. die Farbstoffe haben, und je stärker kolloidale Eigenschaften sie infolgedessen zeigen, desto fähiger sind sie, mit dem entsprechenden gerbsauren Salz eine Absorptionsverb. einzugehen. Auch Tannin wird von den gerbsauren Farbstoffen in Form von Adsorptionsverb. fixiert; eigentliche chemische Verbb. in stöchiometrischen Verhältnissen existieren nicht. (Ztschr. f. Farbenindustrie 10. 81—83. 15/3. 96—99. 1/4. 1911. [Dez. 1910.] Kiew. Lab. f. Farb- u. Faserstoffe d. Polytechn.) HÖHN.

Fr. Eppendahl, *Über die Schwächung des Baumwollgarnes beim Färben mit Schwefelfarbstoffen.* Durch ausführliche Besprechung der Literatur wird gezeigt, daß die Angaben über die Wrkg. von Schwefelfarbstoffen auf die Faser zum Teil direkt entgegengesetzt sind. Vf. hat speziell die Frage untersucht, ob durch ein Lagern der mit Schwefelfarbstoffen in der Praxis hergestellten Färbungen eine Schwächung der Faser stattfindet, die bedingt ist durch eine Zers. des Farbstoffs unter B. freier Schwefelsäure. Die im Original tabellarisch zusammengestellten Zerreißverss. ergaben zunächst, daß durch das Färben keine Schwächung des Baumwollgarnes erfolgt; vielmehr tritt durch die Einw. des schwefelalkal. Färbades zumeist eine Zunahme der Zerreißfestigkeit gegenüber dem Rohgarn ein. Auch durch Nachchromierung der Färbungen mit Chromkalium und Essigsäure wird keine Schwächung bewirkt. Avivage wirkt verschieden, je nach dem verwandten Material. Zur Vermeidung einer Faserschwächung durch etwaige spontane Oxydation des Schwefelfarbstoffs empfiehlt sich, wenn nicht nachchromiert wird, alkal. Avivage oder Nachbehandlung mit Natriumacetat.

20tägiges feuchtwarmes Lagern war bei einem nachchromierten Schwarz ohne Einw.; bei nicht nachchromiertem Schwarz trat deutliche Abnahme der Zerreißfestigkeit ein. Es ergibt sich hieraus der Nutzen der Nachbehandlung mit Chromkalium für die Haltbarkeit der Schwefelfarbstofffärbungen. Die schützende Wrkg. des Natriumacetats tritt bei den avivierten Färbungen zutage. — Verss. mit einem sehr veränderlichen Schwefelfarbstoff zeigten die günstige Wrkg. der Nachchromierung und Nachbehandlung mit Natriumacetat, sowie die Gefährlichkeit einer Nachbehandlung mit Kupfervitriol in bezug auf Korrosion der Faser. — Wie in ihrer Wrkg. auf die Faser, so verhalten sich die Schwefelfarbstoffe auch bei der Aufbewahrung verschieden. Eine Anzahl von lange gelagerten Schwefelfarbstoffen, die in frischem Zustande alkal. reagiert hatten, zeigten mit wenigen Ausnahmen Zersetzungserscheinungen unter B. freier Schwefelsäure. (Färber-Ztg. 22. 44—47. 1/2. 64—67. 15/2. 100—2. 15/3. 126—27. 1/4. 145—51. 15/4. 166—68. 1/5.) HÖHN.

Ludwig Vanino, *Zur Darstellung des sogenannten Thenardschen Blauen.* Es werden Verss. von MC EACHERN (Mining World 34. 71; Chem.-Ztg. 35. Rep. 168),

welche zu ähnlichen Resultaten führten, wie sie vom Vf. u. H. WAGNER beschrieben wurden (Neueste Erfindungen u. Erfahrungen). Man erhält mit Tonerde u. Kobaltoxyd kein gutes Resultat, dagegen scheint ein Zusatz von $MgSO_4$ bezw. $ZnSO_4$ die Belebung des Farbstoffs zu fördern, hingegen scheinen Zusätze von Cu, Mn u. Fe störend einzuwirken. Die Verwendung von Kobaltphosphat zur Darst. läßt sich umgehen. Dagegen wendet der Vf. Ammoniakalaun an und er gibt einige Vorschriften für die Gewinnung tiefblauer Prodd. mit feurigem Ton aus $CoSO_4$, Ammonalaun und Zusätzen von $MgSO_4$ oder $ZnSO_4$. Das THENARDSche Blau ist nicht von THENARD, sondern von WENZEL in Freiberg u. GAHN in Falun entdeckt worden. — Eine Mischung von 3 Thn. Kobaltcarbonat mit 15 g ZnO u. 0,3 g $ZnSO_4$ gab ein schönes Tiefgrün, mit Borsäure statt $ZnSO_4$ ein Schwarzgrün (*Rinnmanns Grün*). (Chem.-Ztg. 35. 497. 9/5. München.) BLOCH.

Max Bottler, *Über Lackester und deren Verwendung*. (Vgl. S. 1259.) Lackester sind teils reine Harzsäureester (mit und ohne Trockenstoff), teils Metallester, d. h. solche Ester, zu deren Härtung neben Glycerin ein geringer Prozentsatz von Metalloxyden (wie Bleioxyd, Calciumhydroxyd oder Magnesia) verwendet wurde. Ferner kommen Kompositionen von Harzsäureestern mit Harz (z. B. geschmolzener Kopal) oder mit gehärtetem Harz (meist Harzkalk etc.) vor. Als Metallester oder Harzester finden sich schließlich im Handel Präparate, die überhaupt keine Ester sind, sondern harzsaure Metalloxyde und richtiger als gehärtete Harze oder Hartharze zu bezeichnen wären. Schließlich gibt es Esterharze, d. h. ungenügend veresterte Harzsäuren, die saure Rk. zeigen, während man meist neutrale Präparate darzustellen sucht. Vf. beschreibt die Darst. dieser verschiedenen Lackester und ihre Verwendung, doch muß diesbezüglich auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 51—53. März u. 75—77. April.) ROTH-Cöthen.

Eduard Marckwald und Fritz Frank, *Der Kautschukplantagenbau in seiner Bedeutung und seinen Gefahren für die deutsche Kolonialwirtschaft*. Dem Kolonialwirtschaftlichen Komitee erstatteter Bericht. (Chem. Ztschr. 10. 91—94. 15/4.)

ALEXANDER.

F. Willy Hinrichsen, *Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks*. Der Vf. erhebt Einwände gegen die rein physikalische Deutung der Vulkanisationsvorgänge durch Wo. OSTWALD (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 45; C. 1910. II. 927.) Den wichtigsten Einwand bildet die schon von P. ALEXANDER (Chem.-Ztg. 34. 789; C. 1910. II. 770) erwähnte Schwierigkeit, die Rk. der Schwefelaufnahme wieder rückgängig zu machen; dies gelingt wohl niemals auf rein physikalischem Wege durch Herauslg. des Schwefels, sondern höchstens auf chemischem Weg. Einen weiteren Einwand bildet die ebenfalls von ALEXANDER angegebene physikalisch nicht erklärbare Tatsache, daß der gebundene Schwefel quantitativ in Derivate des Kautschuks überzugehen vermag. Es ist nicht einzusehen, warum der Kautschuk nicht imstande sein soll, mit S u. S_2Cl_2 Verb. einzugehen, da doch wohldefinierte Verb. mit Br, Cl, HCl, Ozon etc. bekannt sind. Die Ansicht des Vf., der auch die Reaktionsgeschwindigkeit mit zur Erklärung des Prozesses heranzieht, ist die, daß zunächst eine oberflächliche Adsorption des vulkanisierenden Mittels erfolgt, und in zweiter Linie sodann die chemische Bindung der adsorbierten Stoffe vor sich geht. Macht man die Annahme, daß der freie Schwefel dem nur adsorbierten Anteile entspricht, so müßte, wenn die Ansicht des Vf. zurecht bestünde, die Menge des freien S. mit der Zeit ab, die des gebundenen zunehmen. Dieser Vorgang spielt sich aber bei der „Nachvulkanisation“ ab. Der Vf. konnte aber in besonderen Verss. an einem Probematerial, welches aus einer Mischung von Para + Schwefel ohne weitere Zusatzstoffe bestand, feststellen, daß

bei der Aufbewahrung dieses Kautschuks bei 70° (und sogar bei gewöhnlicher Temp. im Lichte), also merklich unterhalb der Temp. der Heißvulkanisation, innerhalb eines halben Jahres eine merkliche Abnahme des freien von 4,5 auf 1,1% und Erhöhung des gebundenen Schwefels erfolgt (von 4,5 auf 7,5%). Bei 80—90° konnte die gleiche Erscheinung im Verlauf von wenigen Tagen beobachtet werden. Die Best. des Gesamt-S erfolgte nach der elektrolytischen Oxydation mit HNO₃ gewichtsanalytisch oder meist titrimetrisch mit Benzidin nach RASCHIG, die Best. des freien S nach zehnstündiger Extraktion mit Aceton durch Oxydation mit HNO₃, Eindampfen mit HCl auf Zusatz von NaCl und Fällung als BaSO₄.

Bei Anwendung dieses Verf. erscheint es möglich, die S-Aufnahme von nicht vulkanisiertem Kautschuk mit solcher Geschwindigkeit vor sich gehen zu lassen, daß man sie messend verfolgen kann, sowie den Einfluß von Füllstoffen und von höherem Druck auf die Geschwindigkeit der Vulkanisation zu ermitteln. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 245—50. Mai [17/3.] Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde.)
BLOCH.

F. Willy Hinrichsen, *Zur Kenntnis der Kaltvulkanisation*. Der Vf. hat sich entgegen BYSOWS Annahme (vgl. S. 1691) über den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Menge des gebundenen Schwefels überhaupt nie geäußert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 250—51. Mai [15/4.] Groß-Lichterfelde.)
BLOCH.

Lewitzki, *Zur Rohseidenverfälschung*. Replik gegen RAVIZZA (S. 1464). (Färber-Ztg. 22. 120. 1/4.)
HÖHN.

M. Richard, *Die Kunstseide*. Zusammenfassender Bericht über Anwendung etc. mit Musterkarten. (Ztschr. f. Farbenindustrie 9. 361—64. 1/12. 381—82. 15/12. 1910.)
BUGGE.

C. E. Waters, *Das Verhalten hochsiedender Mineralöle beim Erhitzen an der Luft*. Vf. hat Proben von Mineralölen an der Luft in Gefäßen aus verschiedenem Material erhitzt u. die dabei entstehenden asphaltähnlichen, unl. Verb. best. In Metallröhren war deren Betrag meist größer als in gläsernen, doch gab ein Öl in Messingröhren mehr unl. Substanz als im Glasrohr. Die Vers., deren Ergebnisse übrigens keine gute Übereinstimmung zeigen, führen den Vf. zu der Ansicht, daß hauptsächlich Oxydation, nicht Polymerisation die Asphaltbildung bewirkt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 233—37. April. [22/2.] Bureau of Standards.)
PINNER.

Busch, *Über Luftgas (Pentairgas)*. Es handelt sich um durch Benzin geblasene Luft. Es wird der Betrieb der Luftgasapparate beschrieben u. kalkuliert, und es zeigt sich, daß Luftgas in wirtschaftlicher Hinsicht seinen Platz behauptet, ja daß kleinere Städte mit Pentairgaswerken besser gestellt sind als mit Acetylen und Elektrizität. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 333—37. 8/4. 1911. Bremen. Verhandlungen der 12. Jahresversammlung des Niedersächsischen Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern in Flensburg. 1910.)
LEIMBACH.

W. Voegelé, *Über Licht- und Wärmestrahlung der künstlichen Lichtquellen*. Es wurden unsere künstlichen Lichtquellen auf ultrarote Wärmestrahlung untersucht. Bei gleicher Flächenhelligkeit von ca. 88 Lux. (Meterkerzen) war das Verhältnis der entwickelten Calorien zur Lichtstärke bei Petroleumlampe, älterem Rundbrenner 30, Argandbrenner 61, älterem Auerbrenner (stehend) 6,25, neuerem Liliputbrenner (stehend) 5,0, dems. mit weißer Glocke von 18 cm Durchmesser 9,1, Gräzinhängelicht mit klarem Zylinder 5,0, dems. mit Opalglocke von 10 cm Durchmesser 8,5, dems. mit Euphosglocke von 10 cm Durchmesser 7,25, Kohlefadlampe 32 K

108 Volt 2,2, Osramlampe 50 K 110 Volt 0,96, Nernstlampe 60 K mit Opalglocke von 9,5 cm Durchmesser 1,57, Sparbogenlampe mit Opalglocke von 16 cm Durchmesser 1,83. Man sieht also einen großen Fortschritt in der Herabsetzung der Wärmestrahlung bei allen modernen Lichtquellen. Mit dem diffusen Tageslicht verglichen, sind unsere irdischen Lichtquellen aber immer noch als recht ungünstig zu bezeichnen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 295—99. 1/4. Hamburg. Physikal. Staatslab.)
LEIMBACH.

G. S. Merrill, *Neue Metallfadenlampen*. Zusammenfassender Vortrag über die neueren elektrischen Lampen (Wolfram-, Tantal-, Osmiumlampen), insbesondere die physikalischen Eigenschaften (elektrischer Widerstand, Dampftension, F., Emissions- und Selektionsvermögen, mechanische Festigkeit) der Lampenfäden. (Journ. Franklin Inst. 171. 391—414. April. [12/1*.] Cleveland, Ohio. Nat. Electr. Lamp Assoc.)
GROSCHUFF.

George W. Macdonald, *Die Zusammensetzung der Säure, die aus dem Thomsonschen Verdrängungsapparat zur Herstellung von Schießbaumwolle fließt*. (Vgl. NATHAN, Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 177; C. 1909. I. 1678.) Vf. hat die aus dem Verdrängungsapp. fließende Mischsäure in kurzen Intervallen untersucht und veranschaulicht seine Resultate in Tabellen u. Kurven. Während der Gehalt der S. an H_2SO_4 , entsprechend dem Ansteigen des Wassergehalts, regelmäßig abnimmt — die Kurve verläuft fast geradlinig —, erfolgt die Entfernung der HNO_3 aus dem Nitrierungsprod. bedeutend langsamer, so daß für kurze Zeit der Salpetersäuregehalt der abfließenden verd. S. sogar etwas zunimmt. Anscheinend findet zwischen Schießbaumwolle und HNO_3 selektive Adsorption statt, oder es wird ein labiles Nitrat allmählich zersetzt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 251—52. 15/3. [20/2*.]
HÖHN.

Taffanel und Durr, *Vergleichendes Studium der brennbaren Staubarten vom Gesichtspunkt ihrer Entflammbarkeit*. (Vgl. S. 438.) Zur Best. der relativen Entflammbarkeit von Staubarten benutzen die Vff. ein senkrecht stehendes, erhitztes Porzellanrohr von 25 mm Durchmesser und 10 cm Länge; man bläst bei einer bestimmten, durch ein Thermoelement festzustellenden Temp. den betr. Staub mittels eines kräftigen Luftstroms in das Rohr und bestimmt auf photographischem Weg die Dimensionen der an der Mündung auftretenden Flamme. Entzündlicher Kohlenstaub entflammt dabei im allgemeinen bei 775° noch nicht, wohl aber bei 800° . *Lycopodium* hat die Grenztemp. ca. 590° , *Mehl* 500° , *Staubzucker* 460° . Die Kohlenstaubarten lassen sich in bezug auf Entflammbarkeit in acht verschiedene Typen einreihen, entsprechend ihrem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen; eine wichtige Rolle spielt auch die Feinheit der Zerteilung. Pulverisierter Koks gibt keine Flamme, sondern fliegt bei noch stärkerer Erhitzung in glühenden Partikelchen aus der Röhre; ein ähnliches Bild geben nicht brennbare Staubarten, z. B. Aschen. — Bei Zumischung von Gesteinsstaub zu brennbarem Staub nimmt die Entzündlichkeit sukzessive ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 718—21. [13/3*.]
HÖHN.

H. Brumwell, *Die mikroskopische Untersuchung von Gambir*. Angaben über die Gewinnung des Gambirs und über Bestrebungen zur Verbesserung seiner Qualität (vgl. PAESSLER, Deutsche Gerberzeitung 1908; Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 211; Collegium 1909. 16; C. 1909. I. 701). Anschließend werden an Hand von Abbildungen die mikroskopischen Merkmale des Gambirs erörtert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 475—77. 29/4. [20/3*.]
RÜHLE.