

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 2.

10. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe und G. Urbain, *Bericht des internationalen Komitees über Atomgewichte für 1912*. Die Ergebnisse wichtigerer Bestst. von Atomgewichten seit dem vorjährigen Bericht sind die folgenden: Stickstoff. GUYE und DRUGININ fanden aus sieben Analysen von N_2O_4 14,01. — Schwefel. BURT u. USHER fanden aus dem Verhältnis S : N in N_2S_4 32,067 (N zu 14,009). — Chlor. BURT u. GRAY bestätigten aus Arbeiten über die Dichte von HCl ihren früheren Wert 35,46. — Jod. Aus dem Verhältnis Jod zu Silber findet BAXTER 126,913 (Ag 107,864). Der Wert für Silber weicht von dem von RICHARDS und WILLARD gefundenen ab. — Natrium. GOLDBAUM fand aus der Elektrolyse von NaCl, bezw. NaBr bei Cl = 35,458 für Na 22,997, bei Br = 79,920 für Na 22,998. — Calcium. RICHARDS und HÖNIGSCHMID fanden aus der Analyse von $CaBr_2$ 40,070, wenn Ag = 107,88, aus der Analyse von $CaCl_2$ 40,074. In die Tabelle ist der Wert 40,07 aufgenommen. — Cadmium. PERDUE und HULETT schließen aus der Elektroanalyse von $CdSO_4$ auf ein Atomgewicht von nahezu 112,30. — Quecksilber. EASLEY bestätigt durch eine neue Analyse des Chlorids u. durch Analyse des Bromids den Wert 200,63; es wird 200,6 in die Tabelle aufgenommen. — Vanadin. Bei der Reduktion von Natriumvanadat zu NaCl im HCl-Strom ergab sich nach MC ADAM der Wert 50,967, welcher in der Tabelle auf 51,0 abgerundet wird. — Tantal. BALKE bestimmte aus dem Verhältnis $2TaCl_5 : Ta_2O_5$ den Wert 181,52, wenn Cl = 35,46; es wird der abgerundete Wert 181,5 aufgenommen. — Tellur. FLINT erhielt durch Hydrolyse von Tetrachlorid bei weiterer Fraktionierung stetig abnehmende Werte; die Analyse von basischem Nitrat lieferte Zahlen, die zwischen 124,25 und 124,42 schwankten. — Eisen. BAXTER, THORVALDSON u. COBB analysierten Ferrobromid u. fanden 55,838, BAXTER u. THORVALDSON bei Anwendung von Meteoreisen 55,836; in die Tabelle ist der Wert 55,84 aufgenommen. — Uran. OECHSNER DE CONINCK schließt aus Verss. über die Reduktion von UO_2Cl_2 u. $UO_3 \cdot H_2O$ zu UO_2 auf 238,5. — Scandium. MEYER und WINTER finden im Mittel 45,12. — Neodym. Aus der Analyse des Chlorids $NdCl_3$ berechnen BAXTER und CHAPIN 144,275. — Erbium. HOFMANN findet aus der Synthese und Analyse von Neoberbiumsulfat 167,68; wird in der Tabelle abgerundet auf 167,7. — Argon. Bestst. der Dichte, von FISCHER und FROBOESE ausgeführt, ergaben 39,90. — Neu aufgenommen ist Niton (*Radiumemanation*), aus dessen Dichte GRAY u. RAMSAY 223 fanden; es wird der Wert 222,4 eingesetzt.

In der Tabelle sind geänderte Werte durch ein Sternchen hervorgehoben. (Chem.-Ztg. 35. 1237—38. 7/11.; Apoth.-Ztg. 26. 940. 11/11.; Chem. News 104. 218—20. 3/11.; Journ. Chem. Soc. London 99. 1867—70. Okt.; Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1639—42. Nov.; Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. I—VI. 20/11. 1911.)

BLOCH.

Edward C. Franklin, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd bei $-33,5$, -20 , -10 , 0 und $+10^{\circ}$* . Es wird über die Resultate von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer Anzahl von Salzen (*Kaliumjodid, Kaliumbromid, Tetramethylammoniumjodid, Rhodanammonium, Äthylaminhydrochlorid und Dimethylaminhydrochlorid*) in fl., schwefliger S. (von spezifischer Leitfähigkeit $0,04 \cdot 10^{-6}$ Kohlrauscheinheiten) berichtet, und zwar über Konzentrationen, die von annähernder Sättigung bis zur höchsten meßbaren Verdünnung variierten. Die Messungen erstreckten sich über ein ziemlich weites Temperaturgebiet (vgl. Tabelle im Original). Die molekulare Leitfähigkeit von Lsgg. in fl. SO_2 steigt, statt wie gewöhnlich mit wachsender Verdünnung zu einem Endmaximum sich zu erheben, zuerst zu einem Maximum an, fällt dann bis zu einem Minimum u. steigt schließlich wieder in der bekannten Art zum Maximum bei sehr großer Verdünnung. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist für sehr konz. Lsgg. und auch für die verdünntesten Lsgg. positiv, während für Lsgg. von mittlerer Konzentration das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten im allgemeinen das umgekehrte ist. Die Resultate weichen mannigfach von den Resultaten von DUTOIT u. GYR (Journ. de Chim. physique 7. 189; C. 1909. II. 956) ab. Der App. war derselbe, der früher (Ztschr. f. physik. Ch. 69. ARRHENIUS-Festband 272; C. 1910. I. 228) benutzt war, nur ein wenig abgeändert (Beschreibung und Manipulation, sowie Tabellen vgl. im Original). Zur Erklärung des Einflusses der Konzentrationsänderung auf die Leitfähigkeit der Lsgg. werden die dem Lösungsmittel eigene Flüchtigkeit, Autoionisation und Ionisation herangezogen, zur Erklärung des Temperatureffektes Viscosität und vermindernde Wrkg. der Temp. auf das Ionisationsvermögen des Lösungsmittels.

Die höchstkonz. Lsgg. enthielten 55,5 und 41,3 g KJ, sowie 38,6 g KBr auf 100 ccm Lsg.; KBr hat negativen Lösungskoeffizient. — $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ gibt gelbe Lsgg. und zeigt bemerkenswert hohe molekulare Leitfähigkeit in den konzentrierteren Lsgg. — NH_4SCN gibt gelbe, konz., stark viscose Lsgg.; eine Lsg., die 45,6 g auf 100 ccm Lsg. enthält, ist bei -10° übersättigt und läßt bei -33° Krystalle absitzen. (Journ. of Physical. Chem. 15. 675—97. Oktober. [Mai.] 1911. Stanford Univ. California.)

BLOCH.

G. Reboul, *Elektrische Leitfähigkeit und chemische Reaktionen*. Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Verss. über das Auftreten *elektrischer Ladungen* bei der Einw. von *Chlor* auf verschiedene Metalle und Nichtmetalle sind bereits besprochen worden; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1660; C. 1911. II. 505. Weitere Verss. wurden mit Alkalimetallen angestellt, die sich an feuchter Luft oxydierten. *Kalium* und *Natrium* ergeben in diesem Falle schwache Ladungen beides Zeichens; diese Verss. sind aber nicht einwandfrei, da oberflächliche Veränderungen der Metalle eintreten. Dasselbe Resultat erhält man mit *Alkaliamalgamen*; bei schwachem Erwärmen wächst die Emission von Ladungen bedeutend an. Beträchtliche negative Ladungen treten auf, wenn Kalium auf seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. Die an der Oberfläche zu beobachtenden geringfügigen Veränderungen können allein nicht für die Elektrizitätsbeträge, um die es sich hier handelt, verantwortlich gemacht werden; auch der Edison- oder Herzeffekt kommt nicht in Betracht. Die Einw. von *Chlor* auf *Alkalimetalle* u. ihre *Amalgame* unter Vermeidung einer Entflammung gibt zur Abgabe von Ladungen Anlaß, die schwächer sind, als bei den vorhergehenden Verss., u. die mit zunehmendem Extrahierungsfeld wachsen. Auch hier scheint es, daß die B. einer weißen Schicht an der Oberfläche des Metalles nur zum Teil als Erklärung dienen kann.

Schon früher wurde vom Vf. gefunden, daß bei der Vereinigung von *Stickoxyd* mit *Sauerstoff* Leitfähigkeit zu konstatieren ist. Da es nicht ausgeschlossen war, daß eine Sekundärwrkg. der nitrosen Dämpfe auf die angewandten Metall-

elektroden das Resultat beeinflusste, wurde der Vers. unter Anwendung von Pt-Gefäßen wiederholt. Auch jetzt konnte das Auftreten von Ladungen, wenn auch weniger deutlich, wahrgenommen werden. Jedenfalls folgt aus den vorliegenden Unters., daß die in Betracht kommenden Ladungen, wenn physikalische Wrkgg. ausgeschaltet werden, äußerst gering sind, und daß es sehr schwer ist, chemische Rkk. zu finden, bei denen diese störenden physikalischen Effekte vollständig eliminiert sind. (Le Radium 8. 376—81. Okt. [10/8.] 1911. Nancy. Fac. des Sciences. Lab. de Phys.)

BUGGE.

L. G. Winston und Harry C. Jones, *Die Leitfähigkeit, Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und Dissoziation gewisser Elektrolyte in wässriger Lösung von 0 bis 35°.* Wahrscheinliche Induktionswirkung in Lösung und Beweis für die Komplexität der Ionen. Wie in früheren Arbeiten von JONES (vgl. Amer. Chem. Journ. 46. 56. 240; C. 1911. II. 851. 1672) wurden Leitfähigkeit, Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und prozentuale Dissoziation bei Verdünnungen von 2 bis 4096 im Temperaturintervall 0 bis 35° für eine Reihe von Salzen bestimmt, nämlich für Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, saures Ammoniumsulfat, Natriumsulfat, Borax, Kaliumacetat, Kaliumpermanganat, Dikaliumphosphat, Strontiumacetat, Magnesiumbromid, Magnesiumnitrat, Magnesiumformiat, Magnesiumacetat, Cadmiumchlorid, Cadmiumbromid, Cadmiumjodid, Bleichlorid, Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat, Aluminiumsulfat, Chromchlorid, Chromsulfat, Mangansulfat, Silbernitrat, Kobaltbromid, Kupfersulfat, Uranylchlorid, Uranylnitrat, Uranylsulfat, Uranylacetat. In der Hauptsache bestätigen die Ergebnisse der vorliegenden Unters. die früheren Resultate. Ausnahmslos wächst die Leitfähigkeit mit dem Steigen der Temp. und der Verdünnung. Ebenso nehmen auch die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, ausgedrückt in Leitfähigkeitseinheiten mit steigender Temp. zu, ausgedrückt in Prozenten aber ab. Stark hydratisierte Salze haben große Temperaturkoeffizienten. Nach den Temperaturkoeffizienten zu schließen, scheint der Hydratationsgrad in enger Beziehung zum Krystallwassergehalt zu stehen. Wenn früher schon Ausnahmen beobachtet wurden, bei denen die prozentuale Dissoziation mit steigender Temp. zunahm, und der Temperaturkoeffizient groß war, obwohl kein Grund war, eine starke Hydratation zu erwarten, so weist das auf eine Induktionswirkung zwischen geladenen Ionen und den neutralen Molekülen der Lsg. (vgl. WINSTON, Amer. Chem. Journ. 45. 547; C. 1911. II. 417), welche Anlaß zur B. von komplexen Molekülen und Ionen in Lsg. gibt. (Amer. Chem. Journ. 46. 368—413. Oktober. [Mai.] 1911. JOHNS HOPKINS Univ.)

LEIMBACH.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz, *Vervollkommnung der Methoden zur Entwicklung der photographischen Bilder nach dem Fixieren.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1911. II. 932.) Nachzutragen ist folgendes. Die Lsg. A des l. c. angegebenen Entwicklers enthält hier nicht 75 g AgNO₃, sondern 75 cem 10%ig. AgNO₃-Lsg. Für eine 13:18-Platte werden jetzt 150 cem der Lsg. A und 30 (anstatt 20) cem der Lsg. B vorgeschrieben. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 310—12. 22/10. 1911. Lyon.)

DÜSTERBEEN.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz, *Erzielung von Positiven durch Entwicklung nach dem Fixieren.* (Vgl. vorst. Ref.) 1. Methode. Man verwende Rapidplatten u. verlängere die erste Entw., für die man am besten einen Diaminophenolentwickler benutzt, um etwa das Vierfache. Hierauf löse man das reduzierte Ag durch ein Bad aus 1000 cem W., 1 g KMnO₄ und 10 cem konz. H₂SO₄, wobei man für eine 13:18-Platte ca. 200 cem verwendet. Man spült die Platte, legt sie zur Entfärbung einige Sekunden in ein Bad aus 1000 cem W. und 20 cem technischer

Disulfidlg., fixiert das vollständig weiße Bild in 10%ig. Na-Hyposulfidlg., wäscht es gründlich und entwickelt es zum zweiten Male durch den im vorstehenden Ref. genannten Quecksilberbromidentwickler, wobei man auf eine 13:18-Platte 150 ccm Lsg. A und 40 ccm Lsg. B verwendet. Alle Operationen nach der ersten Entw. werden bei Tageslicht ausgeführt. — 2. Methode. Man entwickelt die normal belichtete Platte kräftig durch einen der üblichen Entwickler, z. B. einen Diaminophenolentwickler, spült ca. 1 Min. lang, legt die Platte, wenn man keine Antihaloplatte benutzt hat, auf ein angefeuchtetes Stück schwarzen Papiere, belichtet das nicht reduzierte AgBr am besten mit Hilfe eines Auerbrenners, wobei das Bild als Schirm dient, und löst das Silberbild in der oben erwähnten KMnO_4 -Lsg. Hierauf entfärbt man die Platte, spült, fixiert und entwickelt endlich mit Hilfe des oben angegebenen HgBr_2 -Entwicklers. Das Auflösen des Silberbildes und die folgenden Operationen sind bei rotem oder grünem Licht vorzunehmen. — Das Bild erscheint nach etwa einer Minute, braucht aber zur vollständigen Entw. 1—1½ Stdn. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 313—14. 22/10. 1911. Lyon.) DÜSTERBEHN.

G. Millochau, *Beitrag zum Studium der Spektreffeekte der elektrischen Entladungen in Gasen und Dämpfen*. Der Vf. untersuchte den Zusammenhang zwischen der Form der *Entladung* in PLÜCKERschen Röhren und dem hierbei auftretenden *Spektrum*. Er unterscheidet einfache und komplexe Entladungen; im letzteren Falle besteht die Entladung aus verschiedenen einfachen Entladungen, die nebeneinander übereinandergelagert sind. Eine bestimmte einfache Entladung entspricht stets, einerlei wie groß der Druck ist, demselben Spektrum in der Capillare des Spektralrohrs. Bei einer komplexen Entladung erhält man ein Spektrum, das aus der Übereinanderlagerung der von den einfachen Entladungen erzeugten Spektren hervorgegangen ist. Bezüglich ihrer Spektreffeekte lassen sich drei Haupttypen der einfachen Entladung unterscheiden: 1. langsame Entladungen: Gesamtdauer von der Größenordnung $\frac{1}{100}$ Sekunde; 2. mittelschnelle Entladungen: Gesamtdauer ca. $\frac{1}{10000}$ Sekunde; 3. schnelle Entladungen: Gesamtdauer kleiner als $\frac{1}{100000}$ Sekunde. Zu dem ersten Typus gehören, für den capillaren Teil der PLÜCKERschen Röhre, beim *Stickstoff* das vollständige positive Bandenspektrum, bei der *Kohlensäure* das SWANSche Spektrum; bei dem Gase, welches das zweite Wasserstoffspektrum erzeugt, dieses zweite, sehr intensive Spektrum. Der zweiten Gruppe scheint eine höhere Temp. des schwingenden Moleküls zu entsprechen; bei diesen Entladungen verschwindet die Bandengruppe zwischen λ 5000 und λ 7000 im Spektrum des *Stickstoffs* vollständig. Im CO_2 -Spektrum erscheint das Spektrum des *Kohlenoxyds*, das an Stelle des SWANSchen Spektrens tritt. *Wasserdampf* gibt sein Bandenspektrum; in einem Gemisch von Stickstoff und Kohlendioxyd erscheint das *Cyanspektrum*. Das zweite Spektrum des Wasserstoffs verschwindet, während die Banden des Cyans mehr hervortreten. Bei den schnellen Entladungen der dritten Gruppe erhält man nur noch die Linienspektren der in der Röhre befindlichen Gase. Die Linien des Wasserstoffs und des *Heliums* sind hierbei stets verbreitert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 808—12. [30/10.* 1911.]) BUGGE.

A. Golodetz, *Über neue Verfahren zur Trennung von Gemischen mit nahe liegenden Siedepunkten, wie auch unzersetzt siedender Gemenge*. Die Trennung fl. Gemische von Komponenten, die sehr nahe liegende Siedepunkte aufweisen oder miteinander unzers. sd. Gemenge mit einem Maximum oder Minimum der Siedetemp. bilden, läßt sich mittels der fraktionierten Dest. im allgemeinen nicht durchführen. Da man aber solchen Gemischen sowohl in der Technik, wie auch bei wissenschaftlichen Arbeiten öfters begegnet, so fehlte es nicht an Verss., deren Trennung mittels der Dest., durch Änderung der Bedingungen derselben, zu er-

zielen. Gewöhnlich lassen sich die unzers. sd. Flüssigkeitsgemische durch Dest. unter vermindertem oder vermehrtem Druck, wenigstens teilweise, in ihre Komponenten scheiden. Eine noch wirksamere Methode zur Trennung solcher Gemische hat SYDNEY YOUNG (Journ. Chem. Soc. London 81. 707. 739; C. 1902. II. 103. 104) für das System $A + W$. angegeben. Diese beiden Fl. bilden mit Bzl. ein ternäres, unzers. sd. Gemisch mit einem Minimum der Siedetemp. Gibt man also zu einem Gemenge von A . mit W . einen Überschuß von Bzl. hinzu u. unterwirft diese Lsg. der fraktionierten Dest., so läßt sich das ganze W . mit etwas A . abdestillieren, und im Rücklauf bleibt wasserfreier A . zurück.

Vf. versuchte, diese YOUNG'sche Methode zu verallgemeinern, und zwar auf Grund folgender Überlegungen. Bilden zwei Fl. A u. B ein unzers. sd. Gemisch $m A + n B$ mit der minimalen Siedetemp. t_1 , und außerdem bilde B mit einer dritten Fl. C ebenfalls ein unzers. sd. Gemisch $n B + q C$ mit der minimalen Siedetemp. t_2 , die unterhalb von t_1 liegt, so läßt sich A von B mittels der Dest. auf folgende Weise trennen. Man gibt zu dem Gemisch $m A + n B$ so viel von C hinzu, damit es ausreicht zur B. des unzers. sd. Gemisches $n B + q C$, und unterwirft dieses ternäre Gemenge der fraktionierten Dest. Es wird dann bei der niedrigsten Siedetemp. t_3 die ganze Menge des unzers. sd. Gemisches $n B + q C$ übergeben, u. in dem Kolbenrückstand wird die reine Fl. A zurückbleiben. Dieses Verf. läßt sich sowohl zur Trennung von konstant sd. Gemischen mit minimaler oder maximaler Siedetemp., wie auch zur Trennung der Gemische von Fl. mit naheliegenden Siedetemp. anwenden.

Zur Illustration der Leistungsfähigkeit dieser Trennungsmethode führt Vf. folgende Verss. an, die unter Anwendung des HEMPELSchen Dephlegmators ausgeführt wurden. 1. *Trennung des konstant sd. Gemisches von Toluol mit Essigsäure mittels der Dest. mit Benzol.* Toluol (Kp. 110,4°) und Essigsäure (Kp. 118°) bilden ein Gemenge, das bei 104° konstant sd. und 31,9% Essigsäure enthält. Bzl. (Kp. 80°) und Essigsäure bilden ebenfalls ein bei 80,05° konstant sd. Gemisch, das 2% Essigsäure enthält. Zu 100 g des konstant sd. Gemisches von Toluol mit Essigsäure wurden 1800 g Bzl. hinzugefügt u. das Ganze einmal fraktioniert destilliert. Die letzte Fraktion gab 46 g reinen Toluols. — 2. *Trennung des konstant sd. Gemisches von Toluol mit Essigsäure mittels Dest. mit Wasser.* Das heterogene Gemisch von Toluol mit W . sd. konstant bei 84,1° und gibt ein Destillat mit 19,6% W . Zu 400 g des konstant sd. Gemisches von Toluol mit Essigsäure wurden 67 g W . zugegeben und das Ganze einmal fraktioniert destilliert. Die letzte Fraktion enthielt 64 g reine Essigsäure. — 3. *Trennung des Benzol-Toluolgemisches mittels der Dest. mit Methylalkohol.* Bzl. bildet mit Methylalkohol ein bei 58,35° konstant sd. Gemisch, das 60,45% Bzl. enthält. Ein Gemisch von 60,5 g Bzl. + 242 g Toluol + 39,5 g Methylalkohol wurde einmal fraktioniert destilliert. Die letzte Fraktion gab 228,5 g ganz reinen Toluols. — 4. *Trennung des unzers. sd. Gemisches von Benzol mit Methylalkohol mittels Dest. mit Schwefelkohlenstoff.* Methylalkohol bildet mit Schwefelkohlenstoff ein unzers. bei 38° sd. Gemisch, das 12–13% Methylalkohol enthält. Zu 60 g des unzers. sd. Gemisches von Bzl. mit Methylalkohol wurden 170 g Schwefelkohlenstoff zugesetzt und das Ganze einmal fraktioniert destilliert. Die letzte Fraktion lieferte 23 g ganz reinen Bzl. — 5. *Trennung des Gemisches von Amylbromid mit Äthylbutyrat mittels Dest. mit n-Propylalkohol.* Die Siedetemp. von Amylbromid (Kp. 118,5–119°) und Äthylbutyrat (Kp. 119,9°) unterscheiden sich voneinander sehr wenig. Amylbromid gibt mit n-Propylalkohol (Kp. 97,2°), ein bei 94° konstant sd. Gemisch, das 70,7% Propylalkohol enthält. Es wurden miteinander vermischt 15 g Amylbromid + 45 g Äthylbutyrat + 39 g n-Propylalkohol, und dieses Gemisch einmal fraktioniert destilliert. Die letzte Fraktion lieferte 30 g fast ganz reinen Äthylbutyrat. — Aus all diesen Verss. geht

hervor, daß die unzers. sd. Gemische sich wie einheitliche chemische Individuen verhalten, worauf schon MAKOWIECKI hingewiesen hat. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1041—60. 21/10. 1911. Kiew. Polytechnikum.) V. ZAWIDZKI.

Anorganische Chemie.

J. E. Enklaar, *Die Dissoziationskonstante K_2 der Schwefelsäure und der Oxalsäure*. Mittels der Wasserstoffelektrode, deren Pt vorher mit gasförmigem H_2 in Gleichgewicht gebracht worden war, und einer Lsg. von $NaHSO_4$ wurde die zweite Zerfallskonstante der Schwefelsäure für $HSO_4' = H' + SO_4''$ zu 0,020 bestimmt. Aus kryoskopischen Werten war von GOEBEL 0,017 bestimmt worden. Die entsprechende Konstante für Oxalsäure fand Vf. aus der Dissoziationskurve zu $4,7 \cdot 10^{-5}$. Aus der Leitfähigkeit berechnet sie sich zu $1,3 \cdot 10^{-5}$. (Chemisch Weekblad 8. 824 bis 829. 4/11. [4/10.] 1911. Utrecht.) LEIMBACH.

Broniewski und Hackspill, *Über die elektrischen Eigenschaften der Alkalimetalle, des Rhodiums und des Iridiums*. Für die thermoelektrische Kraft der reinen Alkalimetalle, bezogen auf Blei, wurden folgende Werte (dE/dt , in Mikrovolt) erhalten: Caesium $+0,66-0,0010 t$; Rubidium $-8,26-0,0302 t$; Kalium $-11,33-0,0376 t$; Natrium $-4,16-0,0144 t$. Die Änderung der thermoelektrischen Kraft des Caesiums u. Rubidiums wurde photographisch registriert; in den erhaltenen Kurven prägt sich der F. des Rb (38°) durch einen Knick und der des Cs (28°) durch eine Unterbrechung der Kurve aus. Die thermoelektrische Kraft des fl. Cs und Rb kann, wie sich aus den erhaltenen Kurven ergibt, durch folgende Formeln wiedergegeben werden: $dE/dt = +6,80-0,0334 (t-28)$ [Cs]; $dE/dt = -2,56-0,0600 (t-38)$ [Rb]. Für die EMKK. der Alkalimetalle in gesättigter Chlorammoniumlg. (mit depolarisierter Kohlenanode) ergaben sich folgende Werte (in Volt): 3,3 (Cs), 3,1 (Rb), 3,2 (K), 3,2 (Na).

Die Resultate der Messungen an Rhodium und Iridium sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Temp.	Spez. Widerstand		Thermoelekt. Kraft, bez. auf Pb, von -78 bis 100°	
	Rhodium	Iridium	Rhodium	Iridium
100°	6,60	8,31	$+2,17+0,0005 t$	$+2,44-0,0014 t$
0°	4,70	6,10		
$-78,3^\circ$	3,09	4,28		
-186°	0,70	1,92		

Das Rhodium scheint oberhalb -80° eine molekulare Umwandlung zu erfahren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 814—16. [30/10.* 1911.]) BUGGE.

Henry Bassett jun. und Hugh Stott Taylor, *Die Einwirkung von Metall-oxyden auf Phosphoroxchlorid, allein und in Gegenwart von gewissen organischen Verbindungen*. Die Arbeit ist bereits (Journ. Chem. Soc. London 99. 1402; C. 1911. II. 838) zum größten Teil referiert. Nachzutragen ist, daß Verb. $CaO \cdot 2POCl_3$ mit Anilin oder Ammoniak in derselben Weise wie $POCl_3$ selbst reagiert. Im letzteren Falle entsteht wahrscheinlich $PO(NH_2)_3$ unverbunden mit CaO , wofür auch das Resultat der Einw. von fl. NH_3 auf Verb. $CaO \cdot P_2O_5 \cdot Cl_4 \cdot 2(CH_3 \cdot CO_2 C_2H_5)$ spricht. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 75—100. 8/11. [16/7.] 1911. Liverpool. Univ. WILLIAM GOSSAGE Lab.) FRANZ.

Wilson H. Low, *Die Fällung von Nickelverbindungen und die Herstellung von Nickelschwamm*. Werden Nickelsalzlsgg. mit überschüssigem NH_3 gekocht, so scheidet sich das Ni in Form eines krystallinischen Nd. aus; ebenso verhält sich Hydrazinhydrat. In beiden Fällen ist aber das Filtrat noch nickelhaltig. Wird dagegen das Filtrat von der NH_3 -Fällung mit Hydrazinhydrat gefällt, so fällt alles Ni aus, da Hydrazinhydrat Ni aus Lsgg., die NH_3 -Salze enthalten, völlig fällt. Durch Glühen der auf beiderlei Art erhaltenen Ndd. im H-Strome erhält man Nickelschwamm frei von fixem Alkali. (The Analyst 36. 539—40. Nov. [1/11.*] 1911. South Omaha. [Nebraska. U. S. A.] Lab. of the Cudahy Packing Comp.)

RÜHLE.

W. van Dam und A. D. Donk, *Gleichgewichte in dem System Silberjodid, Kaliumjodid und Wasser*. Es werden wss. Lsgg. verschiedenster Art von AgJ u. KJ samt ihren Restkörpern für 50, 30 und 0° untersucht und die Resultate in ein Dreieck eingezeichnet, dessen Ecken 100% KJ , 100% AgJ und 100% H_2O darstellen sollen. Es zeigt sich, daß Doppelsalze zwischen AgJ u. KJ bestehen. Bei 0° tritt als feste Phase wahrscheinlich $\text{AgJ}\cdot\text{KJ}$ auf, bei 30° als beständige Verb. das Salz $\text{AgJ}\cdot 2\text{KJ}$, bei 50° wieder das Doppelsalz $\text{AgJ}\cdot\text{KJ}$. (Chemisch Weekblad 8. 346—55. 11/11. [12/10.] 1911. Hoorn-Rotterdam.)

LEIMBACH.

Wl. Ipatjew, *Über die Verdrängung der Metalle aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken*. III. (II.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1755; C. 1911. II. 434. 1908.) Bei gewissen Temp. und Drucken vermag der Wasserstoff aus einer Salzlsg. das Metall zu verdrängen. Vor Abscheidung des Metalls beobachtet man interessante Hydrolyseerscheinungen des Salzes u. Ausscheidung von Metalloxyden. Die Verss. wurden vorläufig nur qualitativ ausgeführt. — Aus einer $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von Kupfernitrat scheidet H_2 bei ca. 200° das Cu vollständig aus; die Lsg. zeigt alsdann alkal. Rk. Eine $\frac{1}{1}$ -n. Salpetersäurelsg. wird in Ggw. von Cu durch H_2 (100 Atm.) bei 40-stdg. Erhitzen bis 150 — 160° gänzlich zu Ammoniak reduziert. In Abwesenheit von Cu erfolgt selbst bei hohen Drucken und Temp. keine Reduktion. Der Charakter der Reaktionsprodd. ist abhängig von Druck, Temp., Lösungskonzentration und Versuchsdauer. — Für die Verss. wurden $\frac{2}{1}$ - oder $\frac{1}{1}$ -n. Lsgg. von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in Glas- oder Quarzröhren gefüllt und diese im IPATJEWSCHEN App. für hohe Drucke bei 100 Atm. H_2 -Druck erhitzt. Die Resultate der einzelnen Versuchsreihen sind in Tabellen zusammengestellt.

Bei der Konzentration $\frac{2}{1}$ -n. bildet sich schon von 100° an die Komplexverb. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$; smaragdfarbene Krystalle; ihre Menge wächst mit steigender Temp.; die Verb. ist sehr beständig; unl. in W.; scheidet beim Erhitzen über 200° kein W. ab. — Als weiteres Einwirkungsprod. des H_2 entsteht krystallinisches Kupferoxyd in Form schön ausgebildeter, schwarzer, sehr harter Krystalle. Die Rk. geht bis zu Ende, denn die Lsg. wird farblos. Wenn man die Reaktionsdauer verlängert, so verschwindet das komplexe Salz vollständig, und man erhält ein Gemisch von Kupferoxyd und Kupfer; sobald letzteres erscheint, wird die Lsg. alkal. (NH_3). — Bei Verwendung einer $\frac{1}{1}$ -n. Lsg. wird nur wenig komplexes Salz gebildet; nach 48-stdg. Rk. hatte sich reines Cu gebildet. — Im allgemeinen ergibt $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dasselbe Bild wie CuSO_4 . — Kupferchlorid liefert in $\frac{2}{1}$ -n. Lsg. unter ähnlichen Bedingungen farblose, gut ausgebildete Krystalle von Kupferchlorür; verwendet man die Konzentration $\frac{1}{5}$ -n., so ergibt sich ein Gemisch von Kupferchlorür und metallischem Cu. Man kann in letzterem Falle die Einw. 40 Stdn. dauern lassen, ohne daß die Ausscheidung des Kupfers zu Ende gegangen wäre. Die Rk. zerfällt demnach in zwei Phasen: $2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{CuCl} + 2\text{HCl}$ und $2\text{CuCl} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu} + 2\text{HCl}$, deren zweite umkehrbar ist.

Zur Unters. der Einw. von H_2 auf *Nickelsulfat* wurden $\frac{1}{6}$ -n. und $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. benutzt. Wie aus der tabellarischen Zusammenstellung der Verss. hervorgeht, fängt die Ausscheidung des metallischen Ni ($\frac{1}{6}$ -n. Lsg.) im Quarzrohr etwa bei 186° an; eine völlige Ausscheidung fand aber auch bei 240° nicht statt. Ganz anders verläuft die Rk. bei Verwendung eines Glasrohres; die Ni-Fällung geht alsdann zu Ende, und die Lsg. wird vollständig farblos. Dieses Ergebnis ist der beschleunigenden katalytischen Einw. des Glases zuzuschreiben. — Aus $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. scheidet sich, gleichgültig, ob unter H_2 -, N_2 - oder Luftdruck gearbeitet wird, ein Salz $NiSO_4 + H_2O$ aus; grün, krystallinisch; unl. in W.; gibt bei 270° noch kein W. ab; kann nur durch längeres Behandeln mit HNO_3 (1,4) in Lsg. gebracht werden. Wird unter H_2 -Druck gearbeitet, so enthält das Salz kleine Mengen Ni-Krystalle; die Rk. geht nicht zu Ende. — Auch in Ggw. von Ni wird HNO_3 ($\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ -n.) zu NH_3 reduziert; der Nd. enthielt Krystalle von Ni u. Nickeloxydul. — In Glasröhren gelingt es trotz hoher Temp. nicht, aus *Nickelnitrat* Ni auszuscheiden; stets entsteht Nickeloxydulhydrat als hellgrüner Nd., welcher SiO_2 -haltig ist. Verwendet man dagegen ein Quarzrohr, so beginnt schon bei 210° die Abscheidung von metallischem Ni; bei 230 – 250° wird die Lsg. farblos, das Ni ist vollständig als Ni u. Ni-Oxydul gefällt. — Aus einer $\frac{1}{6}$ -n. Lsg. von *Nickelacetat* im Quarzrohr scheidet sich bei 120° Ni-Oxydulhydrat ab; völlige Fällung des Ni erfolgt bei 168° . — *Nickelchloridlösung* scheidet nur wenig Ni in Krystallen ab. Die Reaktion: $NiCl_2 + H_2 \rightleftharpoons Ni + 2HCl$ scheint umkehrbar zu sein. — Aus den Verss. geht hervor, daß ein bedeutender Unterschied in der Einw. des H_2 auf die Cu- und Ni-Salze ein- u. derselben SS. besteht. Eine Ähnlichkeit ist nur für die Chloride zu beobachten. Für beide Metalle stellt die Einw. des H_2 eine umkehrbare Rk. dar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3452–59. 9/12. [8/11.] 1911.)

Jost.

Organische Chemie.

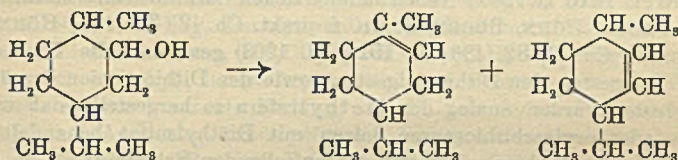
Johannes Thiele, *Notiz über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen und der Stickstoffwasserstoffsäure.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2522; C. 1911. II. 1316.) ANGELI hat schon früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 790; C. 1908. I. 739) für eine Diazoverb. des Indols neben der Ringformel der aliphatischen Diazoverbb. eine Formel vorgeschlagen, welche die Gruppe $C:N:N$ enthält. Ebenso hat er ausgesprochen (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 626, Fußnote), daß dem Diazomethan und der Stickstoffwasserstoffsäure die Formeln $N:N:CH_2$ und $N:N:NH$ zugesprochen werden könnten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3336. 25/11. [3/11.] 1911.)

BLOCH.

Wl. Ipatjew und **G. Balatschinsky**, *Katalytische Reaktionen bei hohen Drucken und Temperaturen. XXIII. Hydrogenisation von Aceton in Gegenwart von Kupferoxyd und Zinkstaub.* (Vgl. IPATJEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1270; C. 1907. I. 1720.) Die Unters. der Einw. von CuO , bezw. Zinkstaub auf Aceton wurde im IPATJEWschen App. für hohe Drucke im Eisenrohr vorgenommen. Da aber Fe selbst als Katalysator wirkt, und bei 400° Aldehyde zu hydrogenisieren vermag, so wurde zur Kontrolle in dem App. Aceton mit H_2 bei 300° während 30 Stdn. erwärmt; das Aceton blieb hierbei fast unverändert. — Wurden in dem App. 40 g Aceton in Ggw. von 3 g CuO 30 Stdn. lang bei 280 – 300° und 100 – 120 Atm. H_2 -Druck bis zur Beendigung der Druckverminderung behandelt, so bestand das Rk.-Prod. zu ca. 65% aus *Isopropylalkohol* (Kp. 80 – 83°); daneben waren Kondensationsprodd. ungesättigten Charakters entstanden. — Bei Verwendung von Zinkstaub als Katalysator ergaben sich ca. 50% Isopropylalkohol, sowie eine bedeutend

größere Menge Kondensationsprodd.; 25% Aceton waren unverändert. — Erhitzt man im App. unter 40 Atm. H₂-Druck Isopropylalkohol in Ggw. von Zinkstaub auf 300°, so zeigt die Drucksteigerung während des Vers. eine Zers. des Isopropylalkohols an; im Rk.-Prod. ist Aceton enthalten. Sowohl in Ggw. von Zinkstaub, wie von CuO vollzieht sich also die Rk.: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3459—61. 9/12. [8/11.] 1911.) Jost.

Wl. Ipatjew und G. Balatschinsky, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XXIV. Hydrogenisation der Terpene. Hydrogenisation des Carvons.* Das verwendete Carvon zeigte: Kp. 228—230°; D.²⁰ 0,9596; n_D = 1,4922; [α]_D = -35,05°. Es wurden ca. 40 g der Substanz mit 3,5 g Nickeloxyd im IPATJEWSCHEN App. unter H₂-Druck im elektrischen Ofen erhitzt. War die Temp. auf 280° gehalten worden, so ergab sich ein Rk.-Prod., das fast ganz zwischen 218—222° übergang; dickes, farbloses Öl von Pfefferminzgeruch; Eigenschaften und Analyse deuten darauf hin, daß *Carvomenthol*, C₁₀H₂₀O, vorliegt; D.²⁰ 0,9002; n_D = 1,45739; [α]_D = -0,50°. Liefert im App. für hohe Drucke bei 365° mit Tonerde als Katalysator unter Abspaltung von W. zwei *Menthene* (?):



Das Gemisch zeigte: Kp. 160—165°; D.²⁰ 0,8190; n_D = 1,45229. Arbeitet man bei 240°, so ergibt sich ein Prod. der ungefähren Zus. C₁₀H₁₈O (*Carvomenthon*), welches bei 218—222° destilliert, KMnO₄ nicht entfärbt und beim Schütteln mit schwefligsaurem Alkali zu einer kompakten Krystallmasse erstarrt. Die Hydrogenisation bei 240° führt also nur zur Aufhebung der Doppelbindung; die Keto-Gruppe bleibt unberührt.

Längere Hydrogenisation bei 220° führt gleichfalls zu *Carvomenthon*, C₁₀H₁₈O; D.²⁰ 0,9070; n_D = 1,45429; die Drehung, [α]_D = -24,42°, ist viel größer, als die des bei 240° gewonnenen Prod. — Das erhaltene *Carvomenthon* kann durch erneute Behandlung mit H₂ bei 280° in *Carvomenthol* übergeführt werden. — *Pulegon* (Kp. 222—226°; D.²⁰ 0,9328; [α]_D = +29,81°; n_D = 1,47703) liefert, bei 280° hydrogenisiert, neben W. *Menthan*, C₁₀H₂₀. — Arbeitet man bei 220°, so ergibt sich *Menthon* als bewegliches, farbloses Öl von angenehmem Pfefferminzgeruch; Kp. 205—210°; D.²⁰ 0,8972; [α]_D = +21,39°; n_D = 1,44607. Bei 240° geht die B. des Menthons viel schneller vonstatten, nur besitzt die erhaltene Substanz einen kleineren Drehungswinkel. — Da man durch Erhöhung der Rk.-Temp. nicht zum Menthol gelangt, so wurde eine wiederholte Hydrogenisation angewendet. Das auf diese Weise bei 250° aus Menthon erhaltene *Menthol*, C₁₀H₁₈O, bildete ein dickes, farbloses Öl von starkem Geruch; E. -10°; F. -8°; Kp. 212—213,5°; D.²⁰ 0,8948; [α]_D = -9,35°; n_D = 1,45509. Das Prod. besitzt die umgekehrte Drehung im Vergleich zum Ausgangsmenthon.

Die Hydrogenisation des *Thymols* wurde in Ggw. von Nickeloxyd bei 260° vorgenommen. Nach 16—18-stdg. Einw. siedeten etwa 90% des Prod. bei 210 bis 220°; es wurde nochmals bei 250—260° hydrogenisiert. Alsdann sd. das Rk.-Prod. bei 212—216°; die Fraktion von 211,5—213° zeigte: D.²⁰ 0,8970; [α]_D = ±0°; n_D = 1,45659. Nach seinen Eigenschaften ähnelt dieses *Menthol* dem von den Vf. aus Menthon erhaltenen und dem i-Menthol von KONDAKOW, BACHIEW. Obgleich das Menthol nach seiner Struktur dem *Carvomenthol* ähnlich ist, unterliegt

es doch viel leichter als letzteres in Ggw. von Tonerde einer katalytischen Dehydratation unter B. von Menthen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3461—66. 9/12. [8/11.] 1911.)

JUST.

J. Schöttle, *Über die Geschwindigkeit der Reaktion des Acetons und Lutidons mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin bei verschiedenen Bedingungen*. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Acetons mit Phenylhydrazin wird durch kleine Mengen von Salzsäure und Essigsäure stark herabgedrückt. In reiner Essigsäure verläuft aber diese Rk. schneller als in wss. Lsg. — Die Reaktionsgeschwindigkeit des Acetons mit Hydroxylamin wird durch kleine Zusätze von Schwefelsäure stark herabgesetzt, dagegen durch Zusätze von Kaliumhydrat vergrößert. — Die Reaktionsgeschwindigkeit des Lutidons mit Phenylhydrazin wurde durch Salzsäure vergrößert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1190—94. 21/10. 1911. Odessa. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

J. Houben und Karl M. L. Schultze, *Über Carbitiosäuren. V. Darstellung neuer Carbitiosäureester und von Chlorcarbitiosäureäthylester*. (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2481; C. 1910. II. 1286.) Neben anderen neuen Carbitiosäureestern, R·CS·SR' (vgl. auch BLOCH, HÖHN, BUGGE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 473; HÖHN, BLOCH, Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 486; C. 1910. II. 1903) gewannen die Vf. das Seitenstück zum Essigester, den Dithioessigester, sowie den Dithiopropionsäureäthylester. Die Äthylester wurden analog den Methylestern so hergestellt, daß wss. Lsgg. von alkyl- oder arylcarbitiosäuren Salzen mit Diäthylsulfat behandelt wurden. Die Veresterung tritt hier nicht mit der auffallenden Schnelligkeit ein, wie bei Anwendung des Dimethylsulfats, und überschüssiges Diäthylsulfat wirkt nicht in dem Maße zersetzend wie Dimethylsulfat. Die empfindlichen aliphatischen Carbitiosäureester ließen sich nur in geringer Ausbeute erhalten, Dithionaphthoesäureester dagegen rasch und bequem in beträchtlichen Mengen, was zum großen Teil dem Umstand zuzuschreiben ist, daß die letztgenannten Ester krystallisieren und im Gegensatz zu den fl. völlig luftbeständig sind. — Der Chlordithioameisensäureester, Cl·CS·SC₂H₅, bildet sich nach Literaturangaben aus Thiocarbonylchlorid u. Mercaptan. Doch sind ganz bestimmte Bedingungen bei Vornahme dieser Operation einzuhalten, um einigermaßen befriedigende Ausbeuten zu erhalten. Den gechlorten Ester suchten die Vf. zum Dithioameisensäureester (Hydrocarbitiosäureester), H·CS·SC₂H₅, zu reduzieren. Mit alkal. Kaliumarsenit erhielten sie statt desselben anscheinend eine dimere Verb., was wohl der Wrkg. des Alkalis zuzuschreiben ist.

Experimentelles. *Methylcarbitiosäureäthylester* (Dithioessigester), C₄H₈S₂ = CH₃CS·SC₂H₅; aus einer Methylmagnesiumjodidlsg. und CS₂; die eiskalte Lsg. von methylcarbitiosäurem Magnesiumjodid gießt man auf Eis, setzt soviel Salmiaklsg. zu, daß die gesamte Magnesia in Lsg. geht, filtriert schnell durch Glaswolle, äthert die untere Schicht mehrmals mit äthylperoxydfreiem Ä. aus und erwärmt die wss., rotgelbe Schicht mit der Hälfte der berechneten Menge Diäthylsulfat auf dem Wasserbad; die äth. Ausschüttelungen werden mehrfach fraktioniert; intensiv gelbe Fl. von einem an Essigester erinnernden Geruch; Kp.₁₁ 42—43°; D.¹⁰ 1,036; ll. mit gelber Farbe; oxydierende Agenzien greifen rasch an; hält sich eingeschmolzen anscheinend dauernd unzersetzt; liefert beim Kochen mit wss. Mineralsäuren oder wss.-alkoh. NaOH Essigsäure und Mercaptan. — *Äthylcarbitiosäureäthylester* (Dithiopropionsäureäthylester), C₆H₁₀S₂ = C₂H₅CS·SC₂H₅; entsteht ebenso aus Äthylbromid; intensiv gelbe Fl. von starkem charakteristischen Geruch; Kp.₁₀ 60—61°; l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Phenylcarbitiosäuremethylester* (Dithiobenzoessäuremethylester), C₈H₈S₂ = C₆H₅·CS·SCH₃; entsteht aus Brombenzol, Mg und Ä. mit CS₂ und Dimethylsulfat; blutrot; Kp.₁₂ 141—142°. —

α -Naphthylcarbithiosäure (Dithio- α -naphthoesäure), Methyl ester, $C_{12}H_{10}S_2 = C_{10}H_7 \cdot CS \cdot SCH_3$; aus α -Bromnaphthalin; orangegelbe Nadeln (aus Methylalkohol); F. 54° ; Kp.₁₅ 210° ; schm. zu einem dunkelroten Öl; l. in vielen organischen Lösungsmitteln mit dunkelroter Farbe; ist gegen wss. NH_3 stabil, wird von alkoh. NH_3 langsam angegriffen, wobei sich ein eigenartiger Geruch entwickelt. — Äthylester, $C_{13}H_{12}S_2$; orangegelbe Krystalle; schm. bei $39-40^\circ$ zu einem dunkelroten Öl; l. mit dunkelroter Farbe. — Gegen verd. und konz. HCl sind diese beiden Ester auch beim Kochen merkwürdig beständig; kocht man jedoch mit wss.-alkoh. NaOH, so bilden sich nach kurzer Zeit Naphthoesäure, eine erdbeerfarbige Substanz, ein braunes, übelriechendes Öl und Methyl-, bezw. Äthylmercaptan.

Chlorcarbithiosäureäthylester (Chlordithioameisensäureäthylester, Chlordithiokohlensäureäthylester), $C_3H_5ClS_2 = Cl \cdot CS \cdot SC_2H_5$; aus Äthylmercaptan, CS_2 und Thiocarbonylchlorid; rotgelbes, scharf riechendes, zu Tränen reizendes Öl; Kp.₁₅ $74-75^\circ$; ist, vor Luft und Feuchtigkeit geschützt, haltbar. Als Nebenprodukt bildet sich ein schwefelreicheres Prod., wohl Trithiokohlensäureäthylester; dieser entsteht überwiegend, wenn das Gemisch von Mercaptan und Thiocarbonylchlorid nicht stark genug mit CS_2 verd. ist. Der Chlorcarbithiosäureäthylester läßt sich ähnlich dem Chlorkohlenensäureester mit Aminosäuren in Rk. bringen; z. B. liefert er beim Schütteln mit einer wss. Lsg. von anthranilsaurem K zinnoberrote Krystalle, wahrscheinlich Dithioisatosäureester, $HO_2CC_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot SC_2H_5$. Mit Organomagnesiumsalzlgg. scheint er Alkyl-, bezw. Arylcarbithiosäureester zu bilden. Mit NaJ in Aceton nimmt er eine braunrote Färbung an, die von Jodcarbithiosäureester herrührt. — Mit alkal. Arsenitlsg. wurde polymerer Dithioameisensäureäthylester erhalten, hellgelbes Öl, Kp.₁₁ 115° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3226—34. 25/11. [1/11.] 1911. Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

J. Houben und Karl M. L. Schultze, Darstellung von Orthotrithioameisensäureestern. Die Monothioameisensäure ist bisher nicht bekannt, auch Ester derselben sind nicht dargestellt. Die Vff. suchten, zu Estern zu gelangen, indem sie in Mercaptanen, $R \cdot S \cdot H$, den Sulfhydrylwasserstoff durch die Formylgruppe zu ersetzen versuchten ($R \cdot S \cdot CHO$). Da die Mercaptane den Alkoholen in manchem nahe stehen, letztere aber fast allgemein durch Kochen mit Ameisensäure in Formiate übergeführt werden, so studierten sie die Einw. von Ameisensäure auf Mercaptane. Vielleicht vollzieht sich hierbei die B. des Monothioameisensäureesters; da dieser aber noch eine Aldehydgruppe enthält, tritt in einer zweiten Reaktionsphase, selbst bei einem großen Überschuß von Ameisensäure, eine Mercaptalisierung dieser Gruppe ein, $R \cdot S \cdot CHO \rightarrow R \cdot S \cdot CH(SR)_2$, und es entsteht ein O-freier Körper, ein Orthotrithioameisensäuretrialkyl- oder -triarylester. Die B. dieser Ester erfolgt selbst bei Mercaptanen von hohem Mol.-Gew. [α -Thionaphthol] glatt, und mit kohlenstoffarmen Mercaptanen erfolgt sie schon beim Stehen des Reaktionsgemisches in verschlossener Flasche.

Experimentelles. Orthotrithioameisensäure, Trimethylester, $C_4H_{10}S_3 = HC(SCH_3)_3$; aus Methylmercaptan u. wasserfreier Ameisensäure nach 48-stündigem Stehen; gelbes, beim Abkühlen farblos werdendes Öl von charakteristischem, nicht unangenehmem Geruch; Kp. 220° unter allmählicher Zers.; Kp.₅ 96° ; erstarrt bei 16° zu einer weißen Krystallmasse; Brom addiert sich zuerst, dann erfolgt Substitution von H; versetzt man die mit Br erhaltene rotbraune Lsg. mit wenig W., so tritt Entfärbung ein; beim Einleiten von HBr tritt die Färbung wieder auf (B. eines Sulfoxyddibromids). — Triäthylester, $HC(SC_2H_5)_3$, aus Äthylmercaptan beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure; schwach riechende Fl., die sich beim Erwärmen mattgelb färbt, beim Erkalten wieder farblos wird; Kp. ca. 235° unter allmählicher Zers.; Kp.₁₁ $124-125^\circ$. — Tribenzylester, $C_{22}H_{22}S_3$; entsteht durch ener-

gisches Emulgieren von Benzylmercaptan mit der zehnfachen Menge Ameisensäure oder durch Erhitzen von Benzylmercaptan mit wasserfreier Oxalsäure; weiße, mit Bruchstücken flächiger Kryställchen bedeckte Kugeln (aus A.); F. 102,5°. — *Tri-p-kresylester*, $C_{22}H_{22}S_3 = HC(S \cdot C_6H_4CH_3)_3$; aus p-Thiokresol; weiße, ll., geruchlose Krystalle (aus A.); F. 109°. — *Tri- α -naphthylester*, $C_{31}H_{22}S_3 = HC(SC_{10}H_7)_3$; Krystalle (aus Eg.); F. 134°; ll. in Ä., Chlf. und Aceton, wl. in Holzgeist und A.; bekommt bei Belichtung einen grünen Schimmer; fällt aus der Eisessigslg. mit W. in einer schwefelmilchähnlichen Form aus, die auch in durchfallendem Licht bläulich erscheint. — Es werden noch Verss. zur Darst. des Triallylesters beschrieben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3235—41. 25/11. [1/11.] 1911. Chem. Inst. der Univ. Berlin.)

BLOCH.

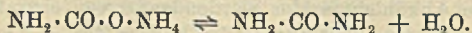
Fr. Fichter und Bernhard Becker, *Über die Bildung von Harnstoff durch Erhitzen von Ammoniumcarbaminat*. Wie BASAROFF (Journ. f. prakt. Ch. [2] 1. 283; C. 70. 356) u. BOURGEOIS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 474; C. 97. I. 1158) gezeigt haben, geht Ammoniumcarbaminat beim Erhitzen im Rohr auf 130—140° unter Abspaltung von W. in Harnstoff über. Um das Wesen der Rk. aufzuklären, haben die Vff. sie systematisch untersucht. — Das nach BASAROFF dargestellte Ammoniumcarbaminat ist alkoholhaltig und gibt infolge der störenden Wrkg. des A. gar keinen oder nur wenig Harnstoff. Ein brauchbares Carbaminat stellt man, durch Zusammenleiten von CO_2 und NH_3 in einem geräumigen Glasrohre dar; im Innern des weiten Rohres verläuft ein engeres, mit fließendem W. gekühltes, an dessen Wänden sich das Carbaminat in harten Krusten ansetzt. Das nach diesem Verf. gewonnene Carbaminat gibt bessere Ausbeuten an Harnstoff als das alkoholhaltige. Durch vergleichende Verss., die in einer mit Zinn ausgefütterten Stahlbombe von 37 ccm Inhalt ausgeführt werden, wird das Temperaturoptimum der Rk. zu 135° festgestellt. Von wesentlichem Einfluß auf die Ausbeute an Harnstoff ist der Grad der Füllung des Druckgefäßes, wie folgende Tabelle (Auszug der ausführlichen Tabelle des Originals) zeigt:

Temperatur 135°.

Füllung Carbaminat. g	Versuchsdauer Stdn.	Ausbeute an Harn- stoff. g	Ausbeute in % an un- gesetztem Carbaminat
2	24	0,21	13,6
4	48	2,26	31,2
16	48	4,55	36,7
24	96	7,50	40,64

Durch Steigerung der Charge gelangt man zu einer bedeutend höheren Ausbeute als bei allen früheren Verss.

Theorie der Bildung von Harnstoff beim Erhitzen von Ammoniumcarbaminat. Ammoniumcarbaminat zerfällt bei Temp. oberhalb 115° im Rohr in W. und Harnstoff, die zusammen ein chemisches Gleichgewicht bilden:



Das Carbaminat zerfällt unter gewöhnlichem Druck bei 60° vollkommen in NH_3 und CO_2 . Diese Zerfallsprodd. kommen für die Harnstoffbildung nicht in Betracht. Nur das unvergastete Carbaminat kann reagieren; deshalb geht die Rk. nur im Druckrohr vor sich. Auch im Rohr vergast ein Teil des Carbaminats. Der Zerfall erfolgt hier aber nur so lange, bis der Dissoziationsdruck (bei 130° 36,6, bzw. 36,9 Atm., bei 133° 41 Atm.) erreicht ist. Bei geringer Füllung des Rohres wird demnach relativ mehr Carbaminat vergast als bei starker Füllung. Da nun

die Rk. ausschließlich in dem unvergastem Carbaminat verläuft, das sich nach und nach verflüssigt, so kann die Ausbeute durch stärkere Füllung des Rohres gesteigert werden. Bei der Rk. handelt es sich um ein wirkliches Gleichgewicht, das von der Gegenseite ebensogut erreicht werden kann, wie Verss. über die Zers. von Harnstoff durch Erhitzen mit W. zeigen (vgl. Tabelle im Original). Die Vff. haben auch Verss. über die B. von Harnstoff aus Ammoniumcarbonat, Ammoniumbicarbonat und käuflichem Ammoniumcarbonat, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4 + 2\text{NH}_4 \cdot \text{HCO}_3$, angestellt. Diese führen zu dem Schlusse, daß von allen Verb. des NH_3 mit CO_2 nur das Ammoniumcarbaminat im Rohr bei 135° beständig ist, und daß man aus jeder Mischung der Molekelarten NH_3 , CO_2 , H_2O und $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, gleichgültig ob man von NH_4 -Salzen oder Gemengen von Harnstoff und W. ausgeht, bei 135° nach genügend langem Erhitzen stets einen Gleichgewichtszustand erzielt, der nur von dem Verhältnis von Ammoniumcarbaminat und W. in der ursprünglichen Mischung abhängig ist. — Bei sehr kurzem Erhitzen von Harnstoff mit W. auf 115° im Rohr tritt Cyanatbildung ein; bei höheren Temp., sowie bei Ammoniumcarbaminat wird die B. dieser Verb. nicht beobachtet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3473—80. 9/12. [14/11.] 1911. Basel. Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt.) SCHMIDT.

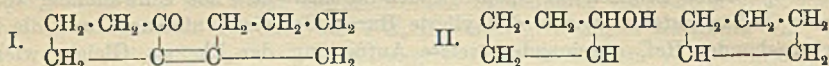
Fr. Fichter und Bernhard Becker, *Über die Bildung symmetrisch dialkylierter Harnstoffe durch Erhitzen der entsprechenden Carbamate*. Die Umwandlung alkylierter Carbamate in symm. dialkylierte Harnstoffe wird untersucht und die im vorhergehenden Ref. auseinandergesetzte Auffassung der Rk. als Gleichgewicht: $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{R} \rightleftharpoons \text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{R} + \text{H}_2\text{O}$, bestätigt.

Methylcarbaminsäures Methylammonium, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3$. Durch Zusammenleiten von CO_2 und Methylamin. Nach Methylamin riechende Krystallmasse, F. 105° ; ll. in W. und A.; zerfließlich. Geht beim Erhitzen auf 130° und höhere Temp. in symm. Dimethylharnstoff über; Temperaturoptimum der Rk. liegt bei 170° . — *Äthylcarbaminsäures Äthylamin*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Krystalle; F. 118° im zugeschmolzenen Röhrchen, ll. in W. und A. Geht beim Erhitzen im Rohr auf 120° und höhere Temp. in symm. Diäthylharnstoff über; Temperaturoptimum der Rk. ist 150° . — Ein Vers. zur Umkehrung der Rk., ausgehend von einer Mischung gleicher Molekeln W. und Diäthylharnstoff ergab nach 40-stdg. Erhitzen auf 150° fast die gleiche Menge an unzersetztem Harnstoff, als bei dem entsprechenden Bildungsvers. gefunden wurde. — *Benzylcarbaminsäures Benzylammonium* (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 1969; C. 81. 689). Beim Einleiten von trockner CO_2 in eine scharf getrocknete Lsg. von Benzylamin, F. 100° . Gibt beim Erhitzen im Rohr auf 150° und höher symm. Dibenzylharnstoff; Temperaturoptimum liegt bei 180° . — *Benzhydrylcarbaminsäures Benzhydrylammonium*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Beim Einleiten von CO_2 in eine getrocknete äth. Lsg. von Benzhydrylamin. Weißer Nd., F. 165° (Zers.), wl. in A.; ll. in A., schm. beim Erwärmen mit W. — *Tribenzhydrylamin*, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}]_3\text{N}$. Beim Erhitzen des eben beschriebenen carbaminsauren Salzes im Rohr auf 180 — 200° . Nadeln aus A. + W., F. 144° ; wl. in k. A., sl. in Ä., Bzl., Chlf., unl. in wss. SS. *Diäthylcarbaminsäures Diäthylammonium*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. B. Man destilliert Diäthylamin im langsamen CO_2 -Strome in ein innen und außen gekühltes Gefäß. Weiße Krystallmasse; schm. bei Zimmertemp., färbt sich beim Stehen bräunlich; gibt beim Erhitzen auf Temp. zwischen 130 und 250° im Rohr den Geruch des Tetraäthylharnstoffes. — *Diäthylammoniumbicarbonat*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCO}_3$. Beim Einleiten von CO_2 in fl. Diäthylamin oder in eine (nicht getrocknete) äth. Lsg. der Base. Krystalle, schm. bei 70° (Zers.) im zugeschmolzenen Röhrchen, verliert an der Luft CO_2 .

Die Umwandlung des hydrazincarbonsauren Hydrazins in Carbohydrazid, für

die STOLLÉ u. HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4523; C. 1905. I. 158) Erhitzen im Rohr auf 140° verschreiben, erfolgt bei dieser Temp. bereits durch Erwärmen unter Rückfluß; es handelt sich in diesem Falle um keine der Harnstoffbildung vergleichbare Rk. — Ein Analogon zu den bisher erwähnten Fällen bietet das *Ammoniumsalz der Hydrazincarbonensäure*. Es entsteht bei Einw. von gasförmigem NH₃ auf in A. suspendiertes hydrazincarbonensaures Hydrazin oder beim Überleiten von NH₃ über Hydrazincarbonensäure und wird in Nadeln, bezw. als feste Masse erhalten. Es verliert an der Luft bei gewöhnlicher Temp. langsam, beim Erwärmen auf 50–60° alles NH₃ und geht beim Erhitzen im Rohr auf 120° in *Semicarbazid* über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3481–85. 9/12. [14/11.] 1911. Basel. Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt.) SCHMIDT.

Marcel Godchot und Félix Taboury, *Über einige Derivate des Cyclopentanons*. Das bei der katalytischen Reduktion des Cyclopentanons entstehende Nebenprod. C₁₀H₁₆O (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 881; C. 1911. I. 1581) ist in der Tat das *α-Cyclopentylcyclopentanon*, denn es liefert bei der Reduktion mittels Na und A. das gleiche *α-Cyclopentylcyclopentanol*, welches auch aus dem WALLACHSchen Keton (I.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2965) bei der gleichen Behandlung sich bildet. — *α-Cyclopentylcyclopentanol* (II.), Nadeln, F. 20°, Kp.₁₆ 125–126°, ll.

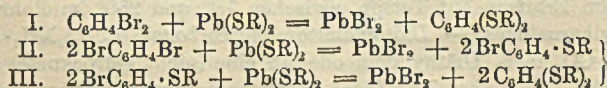


in den üblichen Lösungsmitteln; Phenylurethan, C₆H₅·NH·CO₂·C₁₀H₁₇, Nadeln, F. 88–89°, ll. in A. — Das *α-Cyclopentylcyclopentanon* liefert bei der Oxydation mittels h. HNO₃ oder k. verd. KMnO₄-Lösung ein Gemisch von Glutarsäure und *α-Cyclopentylglutarsäure*, COOH·CH(C₆H₉)·CH₂·CH₂·COOH. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1010–11. [20/11.* 1911.]) DÜSTERBEHN.

W. Swientoslawski, *Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung*. IV. Mitteilung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1060–75. — C. 1911. II. 1326.) v. ZAWIDZKI.

W. Swientoslawski und Stan. Wierzynski, *Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung*. V. Mitteilung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1076–83; Chemik Polski 11. 327–32. — C. 1911. II. 1327.) v. ZAWIDZKI.

Ed. Bourgeois und A. Fouassin, *Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit aromatischer Bromverbindungen (II.) Über die Bildung einiger vollkommen aromatischer Disulfide von den Typen R·S·R'·S·R und R·S·R'·S·R''* (vgl. BOURGEOIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2312; C. 95. II. 828). Es wurde nun die Umsetzungsart und -geschwindigkeit von aromatischen Dibromiden (*Aryldibromiden*) mit *Bleithiophenolaten* (Bleisalz des Thiophenols, Thio-p-kresols u. Thio-*α*- u. -*β*-naphthols) untersucht. Dabei sind zwei Möglichkeiten vorhanden: entweder es werden beide Bromatome in einem einzigen Moleküle gleichzeitig durch das Radikal SR ersetzt (I.) oder die Rk. verläuft in zwei Phasen nach II. u. III. *p*-Dibrombenzol reagiert



mit Mercaptiden erst gegen 180–185°, rascher über 200°; die Rk. von bromierten Arylsulfiden mit Mercaptiden beginnt zwischen 180 und 190°. Die Rkk. II. und

III. vollziehen sich also bei etwa der gleichen Temp. und können daher gleichzeitig verlaufen. Erhitzt man äquimolekulare Mengen von Bleimercaptiden und *p*-Dibrombenzol bis auf 225°, so verschwindet das Dibromid rasch und macht einem Gemisch von Monobromsulfid und Disulfid Platz; das Disulfid vermehrt sich dann allmählich auf Kosten des Monosulfids; im günstigsten Fall (nicht beim Thiophenolat und Thio- β -naphtholat) erfolgt die Umwandlung des Monobromsulfids in das Disulfid vollständig (nach 9–10-stündigem Erhitzen). Die Rk. verläuft also zum Teil, wenn nicht gar vollständig, in zwei Stufen, welche gleichzeitig, aber mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich gehen. — Bei Anwendung von überschüssigem Dibrombenzol verläuft die Rk. II. viel schneller als die Rk. III. und am Ende der Einw. herrscht das monobromierte Sulfid vor, um so mehr, je größer der Überschuß an Dibrombenzol gewesen war. Doch sind auch unter diesen Umständen immer beträchtliche Mengen Disulfid vorhanden, welche sich entweder nach Gleichung I. gebildet haben müssen, oder aber welche anzeigen, daß die Geschwindigkeit der Rk. nach II. doch nicht so viel größer sein kann, als diejenige nach III. — Die im Original in einer zusammenstellenden Tabelle mitgeteilten Zahlen scheinen darauf hinzudeuten, daß die Rk. III. um so leichter eintritt, je komplexere Kohlenstoffketten die reagierenden Verbb. enthalten.

Experimenteller Teil. Es wird das innige Gemisch des Mercaptids mit geschmolzenem Dibrombenzol im Autoklaven bis 225° erhitzt, das Reaktionsprod. erschöpfend mit h. Ä. (oder weniger gut mit CS₂) ausgezogen, das Extraktionsmittel verdampft und der Rückstand nach Eliminierung von etwa überschüssigem Dibrombenzol im Vakuum fraktioniert. Fraktion A enthält das monobromierte Sulfid, B das Disulfid. Die Mengenverhältnisse von A und B sind verschieden, je nach dem Verhältnis der Ausgangskörper und nach der Dauer des Erhitzens. — Aus *p*-Dibrombenzol mit Bleiphenylmercaptid: A: *p*-Monobromphenylsulfid, C₁₂H₉BrS; F. 25,7°; Kp.₁₄ 187,5°; gibt (2 $\frac{1}{2}$ Mol.) mit 1 Mol. Bleiphenylmercaptid bei 225° *p*-Phenylendiphenyldisulfid, C₁₈H₁₄S₂ = C₆H₅·S·C₆H₄·S·C₆H₅ (B); weiße Flitter (aus A.); F. 81,5°; Kp.₁₄ 265°; l. in Ä. und CS₂. — Mit Blei-*p*-kresylmercaptid: A: *p*-Monobromphenyl-*p*-tolylsulfid, C₁₅H₁₁BrS, Blättchen; F. 82,5°; Kp.₁₄ 200,5°; ll. in Ä. und CS₂. — B: *p*-Phenylendi-*p*-tolylsulfid, C₂₀H₁₆S₂; prismatische Nadelchen (aus Ä. oder h. A.); F. 99°; Kp.₁₄ 285°. — Mit Bleinaphthylmercaptiden: A: *p*-Monobromphenyl- α -naphthylsulfid, C₁₆H₁₁BrS; prismatische Nadeln (aus Ä.); F. 73°; Kp.₁₄ 247°; swl. in A. — B: *p*-Phenylendi- α -naphthylsulfid, C₂₀H₁₆S₂; rhombische Tafelchen; F. 148,5°; sd. bei 14 mm Druck über 360°; l. in CS₂. — A: *p*-Monobromphenyl- β -naphthylsulfid; rhombische Krystalle (aus Ä.); F. 114,5°; Kp.₁₄ 253°. — B: *p*-Phenylendi- β -naphthylsulfid; F. 185°; swl. — Von Disulfiden vom Typus R·S·R'·S·R'' (R, R' und R'' cyclisch) wurde nur dargestellt das *p*-Phenylphenyl-*p*-tolylsulfid, C₁₉H₁₆S₂ = C₆H₅·S·C₆H₄·S·C₆H₄(CH₃), dadurch, daß 2 $\frac{1}{2}$ Mol. *p*-Monobromphenylsulfid u. 1 Mol. Blei-*p*-thiokresolat 8 Stdn. bis auf 225° erhitzt wurden; weiß, krystallinisch; F. 55,5°; Kp.₁₄ 272°; sl. in Ä. und CS₂; wl. in A. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 938–44. 20/10.—5/11. [Juni] 1911; Rec. trav. chim. Pays-Bas 30. 426–38. Univ. Lüttich.) BLOCH.

Ed. Bourgeois und P. Huber, *Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit aromatischer Bromverbindungen*. III. Über die Einwirkung von Bromnitrobenzolverbindungen auf Thiophenolate. Wie KOH (vgl. RINNE, ZINCKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 870) wirken auch Thiophenolate verschieden auf *m*-Bromnitrobenzol einerseits, auf die *o*- und *p*-Verbb. andererseits. Bleithiophenolate wirken auch bei 240° nur sehr wenig ein, so daß — entgegen der üblichen Annahme von der Aktivierung des Halogens durch eine Nitrogruppe — das Brom an Bromnitrobenzol (in bezug auf Bleithiophenolate) weniger zur Umsetzung geneigt erscheint, als in

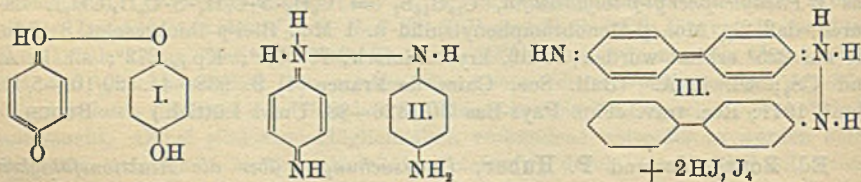
Monobrombenzol. Dagegen reagieren *Natriumthiophenolate* leicht und glatt. Mit 1,4-Bromnitrobenzol schon in der Kälte unter Ausscheidung von NaBr, mit 1,2-Bromnitrobenzol ebenfalls, aber viel energischer, etwa so wie die niederen Alkylbromide. Die 1,3-Verb. reagiert ganz abweichend hiervon ohne B. merklicher Mengen von NaBr, es entstehen nur wenig Phenyldisulfid und eine rote schwefelfreie, N-reiche Substanz vom F. 122,5° (vielleicht Di-m-bromazobenzol?). Das Thiophenolat hat hier anscheinend nicht auf das Brom gewirkt, sondern reduzierend auf die Nitrogruppe. Der Vf. zieht zur Erklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens eine gewisse Unverträglichkeit der Koexistenz der Brom- und Nitrogruppe im gleichen Molekülsystem heran.

p-Mononitrophenylsulfid, $C_{12}H_9O_3NS = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Thiophenol, Na und A., mit *p*-Bromnitrobenzol; hellgelbe, prismatische Nadelchen oder hexagonale Tafeln (aus A. + Ä.); F. 54,4°; Kp.₂₅ 240°; Kp.₁₀₀ 288,2°; l. in Ä. und Eg.; gibt mit $KMnO_4$ und Eg. *p*-Mononitrodiphenylsulfon, $C_{12}H_9O_4NS$. — *o*-Mononitrophenylsulfid; hellorange Krystalle (aus A. + Ä.); F. 80,2°; gibt mit $Eg \cdot KMnO_4$ Kryställchen von *o*-Mononitrodiphenylsulfon. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 944—47. 20/10.—5/11. [Juli.] 1911. Univ. Lüttich.)

BLOCH.

M. M. Richter, *Über N-Chinhydrone*. In assoziierenden Lösungsmitteln erhält man aus *p*-Phenylendiamin und Jod eine schwarze Verb. der Formel $C_6H_8N_2J_2$. Die B. der Substanz läßt sich so erklären, daß zuerst jodwasserstoffsaurer *p*-Phenylendiimin entsteht, an welches Salz sich dann 1 Mol. *p*-Phenylendiamin und noch 1 Mol. Jod anlagern: $HN : C_6H_4 : NH + H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + 2HJ, J_2$. Im Hinblick auf das grüne *O*-Chinhydrone kann man die hier zugrunde liegende Base am einfachsten als *N*-Chinhydrone bezeichnen. An Stelle der *O*-*O*-Bindung bei den *O*-Chinhydrone (I.) tritt hier die *N*-*N*-Bindung (II.). — Die Bildung von *N*-Chinhydrone aus *p*-Diaminen mittels Jod scheint eine allgemeine Rk. zu sein; man erhält z. B. aus Benzidin die Verb. (III.).

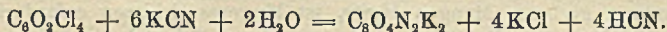
N-Benzochinhydrondijodhydratperjodid, $C_{12}H_{14}N_4 + 2HJ, J_2$, beim Mischen der Lsgg. von *p*-Phenylendiamin u. überschüssigem Jod in Bzl.; fast schwarzes Pulver, welches beim Erwärmen Jod abspaltet und in A. unter Zers. l. ist. Die zugrunde liegende Base ist wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht im freien Zustande zu erhalten. — Das Bromhydrat des 2,6-Dibrom-*p*-phenylendiimins, $NH : C_6H_2Br_2 : NH, HBr$ (JACKSON, CALHANE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2495, und PRINGSHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3354), ist als 2,6,2',6'-Tetrabrom-*N*-benzochinhydrondibromhydrat, $NH : C_6H_2Br_2 : NH + H_2N \cdot C_6H_2 \cdot NH_2 + 2HBr$, aufzufassen. Desgleichen liegt in dem von JACKSON, CALHANE (Amer. Chem. Journ. 31. 209) dargestellten grünen Chlorhydrat, $NH : C_6H_2Br_2 : NH, HCl$, 2,6,2',6'-Tetrabrom-*N*-benzochin-



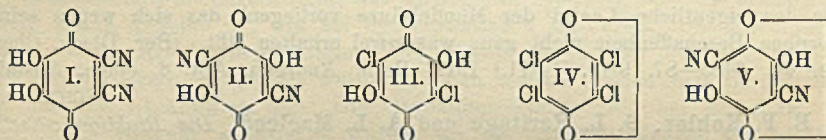
hydrondichlorhydrat, $NH : C_6H_2Br_2 : NH + H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2 + 2HCl$, vor. Das blaue Bromhydrat von JACKSON, CALHANE erhält die Formel $NH : C_6H_4 : NH + H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + 2HBr$ (*N*-Benzochinhydrondibromhydrat). — Die von MEVES (Journ. f. prakt. Ch. [2] 61. 473) aus Cyan und *p*-Phenylendiamin erhaltene Verb. $2C_6H_5N_2 + (CN)_2$ ist als *N*-Benzochinhydrondihydrocyanid, $NH : C_6H_4 : NH + H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + 2HCN$, anzusprechen. — *N*-Benzidinchinhydrondijodhydratper-

jodid, $C_{12}H_{10}N_4 + 2HJ, J_4$, aus Jod und Benzidin in Bzl.; grauschwarzes Pulver; spaltet schon im Exsiccator Jod ab; l. in A. unter Zers. — 2,3-Diaminophenazin, $C_{12}H_{10}N_4$, durch Einw. von Jod auf o-Phenylendiamin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3466—69. 9/12. [21/11.] 1911. Karlsruhe i. B. Privatlab.) Jost.

M. M. Richter, *Über Fluorescenz in der p-Benzochinonreihe*. Chloranil reagiert mit Cyankalium nach:



Die entstehende Verb. ist als ein Dicyandioxybenzochinon zu formulieren. Die Frage, ob die beiden CN- und OH-Gruppen in o- oder in p-Stellung (I., bezw. II.) zueinander stehen, ist zugunsten von (II.) entschieden worden. Es gelingt nämlich, wenn auch in geringer Ausbeute, das Nitril aus KCN und Chloranilsäure darzustellen, deren Konstitution zweifellos der Formel (III.) entspricht. In Anlehnung an die Namen Chloranilsäure und Nitranilsäure ist die Verb. als Cyanilsäure zu bezeichnen. — Bemerkenswert ist die S. durch ein hervorragendes Fluorescenzvermögen, welches namentlich bei den Salzen in die Erscheinung tritt.



Mit dieser Eigenschaft setzt sich die Cyanilsäure zu der herrschenden Fluorescenztheorie in direkten Gegensatz. Daß aber ein wahres Chinoderivat vorliegt, geht aus den Eigenschaften hervor: schwacher Chinongeruch, tiefe Färbung der freien Säure und ihrer Salze, große Beständigkeit gegen Reduktionsmittel. — Wie das Chloranil ist die S. nicht mehr zur Chinhydronebildung befähigt.

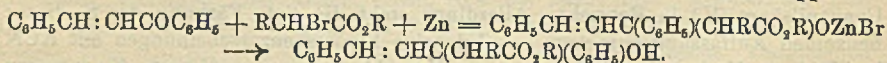
Nach H. KAUFFMANN wird die Fluorescenz durch Ggw. zweier verschiedener Gruppen im Mol. herbeigeführt, luminophore und fluorogene. Als Luminophore kommt meist der Benzolkern in Betracht, als Fluorogene die Gruppen CO, CO₂H, CN etc. Da nach KAUFFMANN chinoide Verbb. nicht leuchten, so dürfte es notwendig sein, die Peroxyform des Chinons heranzuziehen, und anzunehmen, daß dieser Luminescenz zukommt. Für Chloranil käme dann die Formel (IV.), für Cyanilsäure (V.) in Betracht. Allerdings steht die tiefe Färbung der S. dieser benzoiden Auffassung entgegen. — Intensive Fluorescenzerscheinungen mit KCN in 85%igem Methylalkohol liefern auch Monochlorchinon (Lsg. braun, Fluorescenz grün), 2,5-Dichlorchinon (rubinrot, bezw. rot) und Trichlorchinon (rot, bezw. ziegelrot). — Cyanilsäure (symm. Dicyandioxy-p-benzochinon), $C_8H_2O_4N_2 + 2H_2O$ (II.), aus Chloranil, bezw. Trichlorchinon (oder Chloranilsäure) und KCN in 85%ig. Methylalkohol; undeutliche, rosettenartige, braune Krystalle aus Alkohol; besitzt schwachen Chinongeruch; verkohlt, ohne zu schm.; mit Ausnahme von Methyl- und Äthylalkohol und Aceton wl. Die Fluorescenz in W. ist gelbgrün, in H₂O₂ orange, in A., Aceton, Chlf. grün, in NH₃ ziegelrot, in KOH etc. rot, in konz. H₂SO₄, HCl, HNO₃ grün. Cyanilsäure ist stärker als Essigsäure. Sehr schwer verseifbar; erst beim Erwärmen mit 50%ig. KOH wird NH₃ entw. — NH₄-Salz, dunkelrot, amorph; in konz. NH₃ wl. — K-Salz, sll. in W. u. Methylalkohol. — Ag-Salz, braun, unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3469—73. 9/12. [21/11.] 1911. Karlsruhe i. B. Priv.-Lab.) Jost.

Karl Stutz, *Über das Anhydrisierungsprodukt der Mandelsäure*. Mandelsäure liefert bei der Abspaltung von W. eine amorphe, glasige M. Der Körper wurde XVI. 1.

von BIEDERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 4083; C. 92. I. 290) durch Kochen von Mandelsäure mit Essigsäureanhydrid, von BISCHOFF und WALDEN (LIEBIGS Ann. 279. 118; C. 94. II. 311) durch Erhitzen von Mandelsäure auf 200—205° und von STAUDINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 545; C. 1911. I. 977) durch vorsichtiges Erhitzen von Mandelsäure im Vakuum erhalten. Die *Anhydrisierung* der S. läßt sich durch 8-stdg. Erwärmen mit 5% reiner H₂SO₄ (zugesezt in Form der abgemessenen Menge doppeltnormaler H₂SO₄) auf 93° im Trockenschrank bewirken. Bei Anwendung geringer Mengen H₂SO₄ ist längeres Erhitzen erforderlich, z. B. mit 1% H₂SO₄ 20 Stdn. Bei längerer Versuchsdauer läßt sich die Anhydridbildung schon bei 80° durchführen. Auch HCl kann die Wasserabspaltung bewirken. Das glasige Reaktionsprod. ist in W. und Na₂CO₃ in der Kälte unl., in Ä. und in sd. NaOH l. Es besitzt nach der Analyse die Formel C₉H₈O₅. Der Vf. trägt jedoch Bedenken, dem glasigen Anhydrid diese Formel zuzuschreiben, da bei der Einw. von NH₃ daraus mehr *Mandelsäureamid* entsteht, als ihr entspricht. Das Amid wird erhalten, wenn man das frisch bereitete, noch w., zähfl. Anhydrid mit wss. NH₃ übergießt und die erhaltene Lsg. einige Stunden sich selbst überläßt. In dem glasigen Reaktionsprod. kann ein Gemisch mehrerer Anhydrisierungsprodd. oder das eigentliche Lactid der Mandelsäure vorliegen, das sich wegen seiner amorphen Beschaffenheit nicht ganz wasserfrei erhalten läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3485—87. 9/12. [14/11.] 1911. Bern. Anorgan. Abt. d. chem. Anstalt.)

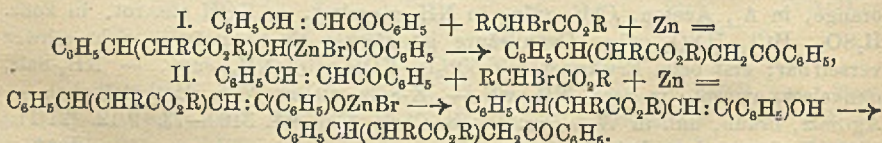
SCHMIDT.

E. P. Kohler, G. L. Heritage und A. L. Macleod, *Die Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Zinkverbindungen*. 2. Mitteilung. Aus den Ergebnissen der früheren Verss. (Amer. Chem. Journ. 43. 475; C. 1910. II. 465) hatten Vf. geschlossen, daß organische Zn-Verbb. aus α -Bromestern in anderer Art addiert werden, als die gebräuchlichen organischen Mg-Verbb.. Weitere Unterss. haben ergeben, daß dies nur bei den Zn-Derivaten des Bromessigesters zutrifft. Während diese sich an alle Arten ungesättigter Verbb. nur unter B. von 1,2-Additionsprodd. anzulagern scheinen, zeigen die Zinkverbb. aus anderen α -Bromestern ein abweichendes Verhalten. Es können z. B. aus *Benzalacetophenon* und einem α -Bromester drei Klassen von Verbb. entstehen: Zn-Verbb., die bei der Behandlung mit SS. ungesättigte Oxyester liefern, solche, die bei Einw. von S. einen gesättigten Ketoester, und solche, die ein ungesättigtes Lacton geben. Die erste Klasse von Zn-Verbb. entsteht offenbar durch 1,2-Addition an die CO-Gruppe:



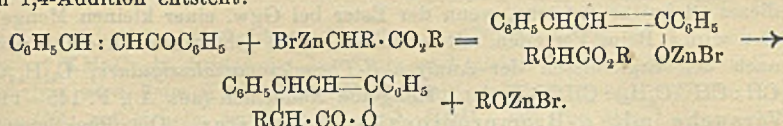
Da diese Substanzen doppelte Bindungen und verschiedene asymmetrische C-Atome enthalten, können mehrere Verbb. dieser Art entstehen. Tatsächlich wurden häufig stereoisomere Ester erhalten.

Die zweite Klasse von Verbb. könnte entweder durch 1,2-Addition an die doppelte Bindung oder durch 1,4-Addition an das konjugierte System C:C:C:O gebildet werden:



Der Charakter der ungesättigten Lactone, die bei der Rk. entstehen, beweist, daß die zweite Möglichkeit die zutreffende ist. Werden diese Lactone mit Na₂CO₃ behandelt, so geben sie dieselben Ketosäuren, die aus der zweiten Klasse von Zn-

Verbb. beim Verseifen entstehen. Sie sind demnach δ -Lactone von der Formel $C_6H_5CHCH:CC_6H_5$. Die relative Lactonmenge, die ein gegebener Bromester liefert, wechselt mit den Versuchsbedingungen. Da die Lactone aus der Benzollsg., die alle Reaktionsprodd. enthält, abgedestilliert werden können, ohne daß die Lsg. vorher mit W. oder Säuren behandelt wird, müssen sie direkt aus einer Zn-Verb. entstehen. Es ist dies ein deutlicher Beweis, daß die zweite Klasse von Zn-Verbb. durch 1,4-Addition entsteht:



Auch bei der zweiten Klasse von Zn-Verbb. und bei den Lactonen ist Stereoisomerie möglich.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Additionsart organischer Zn-Verbb. aus α -Bromestern an ungesättigte, das konjugierte System C:C:C:O enthaltende Verbb. genau dieselbe ist, wie bei den organischen Mg-Verbb. Das Endergebnis hängt von der Art der ungesättigten Verb. sowohl als von der des Esters ab, aus dem die Metallverb. hergestellt wurde. In den meisten Fällen tritt in derselben Rk. 1,2- und 1,4-Addition auf. Die Oxydationsmethode, die bei den Rkk. mit GRIGNARDS Reagens angewandt wurde, um die relativen Mengen von 1,2- und 1,4-Additionsprod. zu bestimmen, war im vorliegenden Falle nicht anwendbar, weil die Lactone durch $KMnO_4$ fast ebenso leicht oxydiert werden, wie die ungesättigten Oxyester. Dagegen konnte durch Erhitzen des Reaktionsgemisches mit Na_2CO_3 -Lösung in einem Dampfstrom die Menge der verschiedenen Additionsprodukte bis auf ca. 10% genau bestimmt werden. Das ungesättigte Lacton und der Ketoester werden dabei allmählich als Na-Salz der Ketosäure gelöst. Der Oxyester wird gleichfalls, aber nur sehr langsam verseift, in den meisten Fällen wird aber die entstandene S. ebenso schnell zers., wie sie gebildet wird. Die nach dem Ansäuern der Lsg. erhaltene S. wurde getrocknet u. gewogen u. als durch 1,4-Addition entstandene Ketosäure angesehen. In der folgenden Tabelle sind die beim Benzalacetophenon erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Sie zeigen, daß die Additionsart weitgehend von der Art des Bromesters abhängig ist.

Bromester	1,2-Additionsprod.	1,4-Additionsprod.	Bromester	1,2-Additionsprod.	1,4-Additionsprod.
$BrCH_2CO_2CH_3$	100	0	$BrC(CH_3)_2CO_2CH_3$	0	100
$BrCH(CH_3)CO_2CH_3$	55	45	$BrCH(CO_2CH_3)_2$	0	100
$BrCH(C_2H_5)CO_2CH_3$	50	50			

Experimentelles. Die Reaktionen zwischen ungesättigten Verbb., Bromester und Zn wurden in derselben Weise durchgeführt wie früher. In einigen Fällen traten dadurch unerwartete Schwierigkeiten ein, daß sich der Bromester als besonders inaktiv erwies. Durch Zusatz einer kleinen Menge einer in Bzl. l. organischen Cu-Verb. (Kupferacetessigester) gelang es dann, die Rk. in Gang zu bringen. In einigen Fällen werden durch die Cu-Verb. die Ausbeuten erhöht. Mit Nitroverb., gesättigten wie ungesättigten, tritt auch bei Ggw. eines Katalysators die Rk. nicht ein.

I. Versuche mit Bromessigester. Die früher beschriebenen Verss. wurden mit besonderer Sorgfalt wiederholt, um etwa gebildetes 1,4-Additionsprod. zu finden. Es gelang nicht, auch nur eine Spur des Ketoesters nachzuweisen. Der bei der Rk.

entstandene *Methylester* wird durch wss. oder alkoh. KOH schnell unter B. von Benzalacetophenon u. Kaliumacetat zers. Durch Erhitzen mit Na_2CO_3 im Dampfströme gelang es, die entsprechende Säure, β -Hydroxy- β -phenyl- γ -benzalbuttersäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$, in einer Ausbeute von mehr als 70% der Theorie zu erhalten. Nadeln (aus Ä.), F. 147° unter Zers., ll. in A., Ä., swl. in Lg. Bei langsamem Erhitzen gibt die S. weit unter dem F. CO_2 und W. ab. Zuweilen wurde bei den Verss. mit Bromessigsäuremethylester und Benzalacetophenon statt des kryst. Oxyesters ein sehr viscoses Öl erhalten. Vff. fanden, daß dieses Öl immer entsteht, wenn der Ester bei Ggw. einer kleinen Menge HCl erwärmt wird. Beim Verseifen mit ad. alkoh. KOH gibt dieses Öl eine kryst. S., die nach den Ergebnissen der Analyse β -Phenylcinnamalessigsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CHCO}_2\text{H}$, ist. Hellgelbe Nadelchen (aus Ä.), F. 145–146°.

Versuche mit α -Brompropionsäureäthylester. Die Reaktionsprodd. ließen sich nur schwierig trennen, am besten in der folgenden Weise. Die Benzollsg. wurde mit Ä. verd., das Gemisch mit verd. HCl geschüttelt, die äth. Schicht in Na_2CO_3 -Lsg. gegossen und im Dampfströme 1 Stde. lang erhitzt. Die Lactone gehen dabei in Lsg., während die Ester im wesentlichen unverändert bleiben. Das Gemisch wurde dann ausgeäthert und aus der wss. Schicht 2 Säuren, F. 149 und 107° und aus der äth. Schicht 2 Ester, F. 107 und 81°, isoliert. Die SS. wurden durch wiederholte Krystallisation aus Ä. + Lg., die Ester durch Krystallisation aus Methylalkohol getrennt. — α -Methyl- β -hydroxy- β -phenyl- γ -benzalbuttersäure-äthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHC}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, feine Nadeln, F. 107°, ll. in A., Ä., unl. in Lg. Wird durch KMnO_4 in Aceton in der Kälte langsam oxydiert, beim Erhitzen über den F. in Benzalacetophenon u. Buttersäureester, beim Erwärmen mit alkoh. KOH in Benzalacetophenon u. Kaliumpropionat übergeführt. Entfärbt Br bei gewöhnlicher Temp. Der bei 81° schm. Ester entsteht nur in kleiner Menge. Er ist mit dem bei 107° schm. Ester stereoisomer. Große, durchscheinende Prismen (aus A.), ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Lg. — α -Methyl- β -phenyl- γ -benzoylbuttersäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, ist die Hauptmenge der beim Erhitzen des Reaktionsprod. mit Na_2CO_3 entstehenden SS. Feine, federige Nadeln (aus Ä. + Lg.), F. 149°. Wird beim Erhitzen über den F. nicht zersetzt. Nimmt kein Br auf und wird beim Kochen mit alkoh. KOH nicht zers. Entfärbt, wie andere Ketosäuren dieser Art, KMnO_4 langsam in der Kälte. Die S. F. 105° ist mit der S. F. 149° stereoisomer. Sehr feine Nadeln, ll. in A., Ä., wl. in Lg. — α -Methyl- β -phenyl- γ -benzoylbuttersäuremethylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$, wurde durch Verestern der S. F. 149° mit methylalkoh. HCl erhalten. Feine Nadeln (aus Methylalkohol), F. 68°. Entsprechend wurde auch der Äthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3$, dargestellt. Nadeln, F. 41°. Der niedrige F. dieses Esters erklärt, warum er nicht aus den Prodd. der Rk. zwischen Benzalacetophenon, α -Brompropionester und Zn isoliert werden konnte.

Versuche mit α -Brombuttersäuremethylester. α -Äthyl- β -phenyl- γ -benzoylbuttersäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$. Nadeln (aus A.), F. 181°. Nimmt kein Br auf, zers. sich nicht beim Erhitzen über den F., reduziert KMnO_4 langsam in der Kälte. *Methylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3$, feine Nadeln (aus Methylalkohol), F. 95°. — α -Äthyl- β -phenyl- γ -benzalbuttersäuremethylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{CH}_3$, wird leicht erhalten, wenn man die Zn-Verbb. in der üblichen Weise zers. Nadeln, F. 117°. Nimmt Br auf, reduziert KMnO_4 und zers. sich beim Erhitzen über den F. glatt in Benzalacetophenon und Buttersäuremethylester.

Verss. mit Bromisobuttersäureäthylester. Reine Reaktionsprodd. werden am besten in der folgenden Weise erhalten: Das Gemisch gießt man in Säure u. wäscht in üblicher Weise. Die Benzol-schicht gießt man dann in W. und dest.

1 Stde. lang mit Wasserdampf. Den Rückstand löst man in Äther, extrahiert die äth. Lsg. mit Na_2CO_3 , verdampft zur Trockne, wäscht den mit etwas Öl verunreinigten festen Rückstand mit im Kältegemisch gekühltem Methylalkohol und kryst. aus Methylalkohol. Zunächst und bei genügender Konzentration fast vollkommen scheidet sich das Lacton aus, während der Ketoester in Lsg. bleibt, bis das Lösungsmittel fast vollkommen verdampft ist, und die Krystallisation durch

etwas feste Substanz eingeleitet wird. Das Lacton, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH} : \text{CC}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$,

krystallisiert in langen, farblosen Nadeln, F. 97° , wl. in Ä., k. A., swl. in Lg. Reduziert KMnO_4 in Aceton in der Kälte und nimmt Br unterhalb 0° auf. Der Lactonring wird beim Kochen mit W. langsam geöffnet, schneller beim Kochen mit Na_2CO_3 , sofort beim Auflösen in alkoh. KOH. Die aus dem Lacton erhaltene α, α -Dimethyl- β -phenyl- γ -benzoylbuttersäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$, krystallisiert aus Methylalkohol in feinen, weißen Nadeln, F. 159 bis 160° , ll. in A., Aceton, wl. in Ä., Chlf. Die Lsg. in Na_2CO_3 reduziert KMnO_4 in der Kälte nicht, langsam beim Erwärmen. Die S. reagiert mit Br in der Kälte nicht, beim Erwärmen in Chlf. wird leicht ein H-Atom durch Br ersetzt. Der Äthylester, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3$, wurde aus der Mutterlauge des Lactons abgeschieden und außerdem aus der Säure durch Einw. absol. alkoh. HCl dargestellt. Nadeln (aus Methylalkohol), F. 83° , ll. in Ä., A., wl. in Lg. Methylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (aus der Säure), Nadeln, F. 92° . Ist schwerer l. u. kryst. bedeutend leichter als der Äthylester. Die bei der Einw. der ber. Menge Br auf eine h. Lsg. der Ketosäure in Chlf. entstehende α, α -Dimethyl- β -phenyl- γ -benzoyl- γ -brombuttersäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCHBrCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$, ist sehr unbeständig. Man erhält sie in langen, farblosen Nadeln, wenn man die rohe Säure bei gewöhnlicher Temp. in Aceton löst und nach Zusatz des gleichen Volumens CCl_4 im Kältegemisch kühlt. Zers. sich bei schnellem Erhitzen ziemlich scharf bei 186° . Die Ester entstehen ziemlich leicht bei Zusatz von Br zu den Lsgg. der entsprechenden Ketoester in CCl_4 . Methylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Br}$, große Prismen, F. 125° , ll. in sd. A., wl. in Ä., k. A. Äthylester, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{Br}$, feine Nadeln oder dünne Platten, F. 131° . Löst man α, α -Dimethyl- β -phenyl- γ -benzoylbrombuttersäure in verd. Na_2CO_3 , so scheidet sich nach kurzem Stehen α, α -Dimethyl- β -phenyl- γ -benzoylbutyrolacton, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3 =$

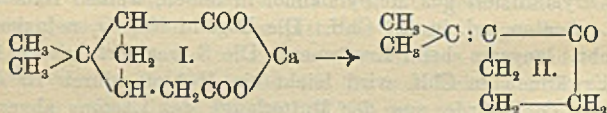
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot \text{CHCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2\text{CCOO} \end{array}$, in zwei stereoisomeren Formen aus. Zur Trennung der

beiden Lactone extrahiert man den mit W. gut ausgewaschenen und getrockneten Nd. mit Methylalkohol, wobei hauptsächlich das niedrigere schm. Lacton sich löst. Der Rückstand wird aus Aceton umkrystallisiert. Beide Lactone bilden farblose Nadeln, F. 173 und 113° . Sie werden durch h. Na_2CO_3 nicht verändert, lösen sich aber leicht in k. alkoh. KOH. Die hellgelben Lsgg. geben nach kurzem Stehen beim Ansäuern nur komplexe Verbb., dagegen die entsprechenden Oxysäuren bei sofortigem Ansäuern. Aus jedem der beiden Lactone entstehen dieselben zwei Säuren, eine kleine Menge einer hochschm., wl. Säure, die so leicht W. abspaltet, daß sie nicht rein erhalten werden konnte, und eine niedrige schm. Säure, die durch Krystallisation aus Ä. gereinigt werden konnte. Diese Säure ist α, α -Dimethyl- β -phenyl- γ -benzoyl- γ -oxybuttersäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCHOHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$. Nadeln, F. bei schnellem Erhitzen ziemlich scharf 126° . Bei mehrstdg. Erhitzen auf 120° geht sie vollkommen in das niedrige schm. Lacton über.

Verss. mit Brommalonsäuremethylester. Brommalonsäuremethylester, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$, wurde dargestellt durch allmählichen Zusatz der ber. Menge Br zu Malonsäuremethylester, Erhitzen des Rohprod. unter vermindertem Druck und fraktionierte Dest. ohne vorherige Reinigung. Ausbeute ca. 70% der Theorie. Farb-

lose, leicht bewegliche Fl., Kp_{760} 145°. Das aus dem Brommalonester, Benzalacetophenon u. Zn entstehende Prod. erstarrt teilweise, wenn die Bzl.-Lsg. eingedampft wird. Die feste Substanz kann durch Krystallisation aus Methylalkohol leicht gereinigt werden und stellt β -Phenyläthyl- γ -benzoylmalonsäuremethylester, $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_5COCH_2CH(C_6H_5)CH(CO_2CH_3)_2$, dar. Große, farblose Nadeln, F. 107°. Gibt beim Verseifen mit alkoh. KOH eine zweibasische Säure, die beim Erhitzen auf 170° leicht CO_2 abspaltet und in β -Phenyl- γ -benzoylbuttersäure (F. 156°), übergeht. 1,2-Additionsprod. wird bei der Rk., wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge gebildet. (Amer. Chem. Journ. 46. 217—36. Sept. 1911.) ALEXANDER.

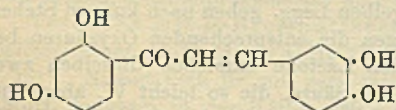
W. Bonsdorff, Über die Produkte der trockenen Destillation des pinsauren Calciums. Bei der trockenen Dest. von pinsaurem Ca (I.) entsteht anscheinend nicht das zugehörige Keton, sondern eine ungesättigte Verb., das (1-Isopropylen-(2)-ketopentamethylen (II.).



Die nach BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 25; C. 96. I. 544) dargestellte Pinsäure wurde mit $Ca(OH)_2$ und etwas W. verrieben und bei 130° das Ca-Salz getrocknet. Bei der Dest. entsteht ein braunes Öl, das nach der Dest. im Dampfstrom gelb wurde. Die Fraktion Kp_{760} 50—100° lieferte nach dem gebräuchlichen Verf. kein Semicarbazon oder Oxim. Beim Versetzen des Ketons mit freiem Semicarbazid, in W. gel., und Zusatz von wenig Eg. entstand beim Schütteln im zugeschm. Rohr eine gelbliche Masse, die sich als das Semicarbazon des 1-Isopropylen-2-ketopentamethylens, $C_9H_{15}ON_3$, erwies. Weiße Krystalle aus Methylalkohol, F. 159 bis 161°; unl. in W., wl. in Ä., ll. in A. u. Methylalkohol. Das aus dem Semicarbazon erhaltene reine Keton, $C_8H_{12}O$, bildet eine wasserklare Fl., Kp_{760} 69—71°; D_{20}^{20} 0,9355; $n_D^{20} = 1,46660$; Mol.-Refr. 36,778; Mol.-Disp. $M_\gamma - M_\alpha = 1,104$. Das Keton entfärbt eine verd. $KMnO_4$ -Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3208—10. 25/11. [27/10.] 1911. Finnland. Lab. d. Handelshochschule.) ALEFELD.

F. Rochussen, Fortschritte auf dem Gebiet der ätherischen Öle und Riechstoffe. Vf. berichtet zusammenfassend über die Fortschritte auf dem Gebiet der äth. Öle u. Riechstoffe. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2185—95. 17/11. [26/9.] 1911.) ALEFELD.

A. Göschke und J. Tambor, Synthese des Buteins. Das von PERKIN und HUMMEL (Journ. Chem. Soc. London 85. 1459; C. 1905. I. 183) beschriebene



Butein (2,4,4',5'-Tetraoxychalkon; s. nebenstehende Formel) wird erhalten, wenn man zu einer sd. alkoh. Lsg. von Protocatechualdehyd und Resacetophenon allmählich heiße, 50%ig. KOH hinzufügt.

Orangerote Nadeln mit 1 Mol. W. aus verd. A., F. 210° (Zers.). Färbt sich beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 rot; löst sich in konz. H_2SO_4 mit oranger Farbe, in NaOH mit tief orangeroter. — Tetraacetylverb., $C_{22}H_{20}O_8$. Schwach gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 129°. — 4',5'-Methylenäther des Buteins, $(HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_3 : O_2 : CH_2$. Aus Resacetophenon und Piperonal in sd. A. in Ggw. von 50%ig. KOH. Gelbe Nadeln aus A., F. 185°; l. in NaOH mit dunkelgelber, in konz. H_2SO_4 mit dunkelroangeroter Farbe; ebenso färben sich die Krystalle beim Betupfen mit dieser S. — 2,4-Dimethoxy-4',5'-methylenedioxychalkon, $C_{18}H_{16}O_6$. Aus

dem Methylenäther mittels Dimethylsulfat und 50%ig. KOH. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 168°, l. in konz. H₂SO₄ mit dunkelorange Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3502—5. 9/12. [25/11.] 1911. Bern. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

T. Klobb, Extraktion einiger l-Phytosterine. (2. Mitteilung.) (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, Bull. Soc. Chim. de France und Bull. d. Sciences Pharmacol. s. C. 1907. I. 574; II. 1245; 1908. II. 1047; 1910. I. 364; II. 323. 1934; 1911. I. 1065.) Nachzutragen ist folgendes. I. *Matricaria chamomilla*. Das aus dem PAe. oder alkoh. Extrakt der Blüten nach Abtrennung des KW-stoffs gewonnene Phytosterin ist schwer in krystallinische Form zu bringen. Hexagonale oder rhombische Tafeln aus A., deren FF. zwischen 120 und 131° schwanken, woraus zu schließen ist, daß ein Gemisch von 2 verschiedenen Phytosterinen vorliegt. Außerdem wird der F. beim Aufbewahren niedriger. $[\alpha]_D$ des bei 100° getrockneten Prod. = $-29^{\circ} 3'$ (1,0089 g gel. in Chlf. zu 25 ccm). Gibt die Farbenreaktionen der l-Phytosterine; färbt sich mit nitrithaltiger H₂SO₄ purpurrot. Acetat, große, weiche Blättchen oder kleine, flache Nadeln, F. 150—175°. Die Einwirkung von Brom auf das Acetat nach WINDAUS liefert ein Tetrabromid, vermutlich C₃₆H₆₈O(C₂H₅O)Br₄, hexagonale Blättchen, F. 158—165°, und ein Dibromid, F. 115 bis 118°.

II. *Tilia europaea*. Das Phytosterin krystallisiert aus A. oder Holzgeist leicht in hexagonalen Blättchen, F. 126°, erniedrigt sich allmählich mit der Zeit. $[\alpha]_D$ des luftgetrockneten Prod. = $-29^{\circ} 7'$ (0,6438 g gel. in Chlf. + A. zu 25 ccm). Benzoat, C₂₇H₄₅O(C₇H₅O), hexagonale Blättchen, F. 140°. Acetat, C₂₇H₄₅O(C₂H₃O), hexagonale Blättchen aus A., F. 118—119°, ll. in Chlf. und CCl₄. $[\alpha]_D$ = $-39^{\circ} 7'$ (0,6295 g gel. in Chlf. zu 25 ccm). Das Acetat bildet bei der Behandlung mit Brom nach WINDAUS ein Dibromid, F. 115—120°.

III. *Linaria vulgaris*. Man zieht die Pflanze (ohne Wurzel und Holzteile) mit A. aus, behandelt das alkoh. Extrakt mit Ä. und verseift das äth. Extrakt. Blättchen oder Nadeln, F. 133—138°, je nach der Darstellungsweise, erniedrigt sich mit der Zeit. Gibt die Farbenrkk. der l-Phytosterine. Benzoat, rechtwinklige Blättchen, F. 142°, $[\alpha]_D$ = $-14^{\circ} 55'$ (1,1164 g gel. in Chlf. zu 30 ccm). Acetat, große, hexagonale Blättchen oder kurze Prismen, F. 117—130°, je nach der Krystallform. $[\alpha]_D$ = $-38^{\circ} 61'$ (0,6364 g gel. in Chlf. zu 25 ccm). Zus. C₂₈H₄₈O(C₂H₅O).

IV. *Verbascum Thapsus*. Hexagonale Blättchen von der Zus. C₁₇H₂₈O, C₁₈H₃₀O oder C₂₀H₃₆O, F. 142—144°; die Farbenrkk. sind etwas von denjenigen der Cholesterine oder l-Phytosterine verschieden. $[\alpha]_D$ = $-3^{\circ} 3'$ (0,3139 g gel. in Chlf. zu 25 ccm). Acetat, hexagonale Blättchen, die teils, F. 169—171°, in A. schwerer, teils, F. 108—110°, in A. leichter l. sind; $[\alpha]_D$ = $-2^{\circ} 65'$ (0,626 g gel. in Chlf. zu 25 ccm). Dieses Phytosterin wird vom Vf. *Verbasterol* genannt. (Ann. Chim. et Phys. [8] 24. 410—21. November 1911.) DÜSTERBEHN.

Marc Bridel, Über die Gegenwart von beträchtlichen Mengen Rohrzucker in der ohne Gärung an der Luft getrockneten Enzianwurzel. (Vgl. BOURQUELOT und BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 156; C. 1910. I. 1366.) In der ohne vorhergegangene Gärung an der Luft getrockneten Enzianwurzel finden sich außer Gentiopikrin beträchtliche Mengen von Saccharose, die leicht in reiner Form isoliert werden können. Eine Abscheidung von krystallinischer Gentianose gelang nicht. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 455—58. 16/11. 1911.) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und Marc Bridel, Einwirkung von Emulsin auf Gentiopikrin in alkoholischer Flüssigkeit. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 534; C. 1911. II. 292.) Emulsin in Pulverform hydrolysiert das Gentiopikrin in beträchtlicher Menge selbst in Ggw. von 90%ig. A., und zwar durch einfache Berührung, da das Enzym sich in alkoh. Fl., welche 60% und mehr A. enthalten, nicht löst. Die Hydrolyse kommt in alkoh. Fl. zum Stillstand, sobald eine gewisse Menge des Glucosids gespalten ist. Das Enzym wird hierbei selbst nach 3 Monate langer Berührung mit 80%ig. A. nicht getötet. Die bei Erreichung dieser Grenze hydrolysierte Glucosidmenge ist um so geringer, je stärker der A. war. Das Emulsin beginnt sich erst in 50%ig. A. zu lösen, ein Milieu, in welchem es nur eine geringe Hydrolyse hervorruft. In den Lsgg. von schwächerem Alkoholgehalt ist die Hydrolyse um so rascher und vollständiger, je niedriger der Alkoholgehalt ist. — Das Emulsin wirkt demnach auf das Gentiopikrin in Ggw. von A. vollkommen ein. Das Gleiche dürfte auch bei den anderen durch Emulsin spaltbaren Glucosiden der Fall sein. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 385—90. 1/11. 1911.) DÜSTERB.

Henri Agulhon, Über den Mechanismus der Zerstörung der Enzyme durch das Licht. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 398; C. 1911. I. 1070.) In bezug auf ihr Verhalten gegen das Licht zerfallen die Enzyme in 3 Klassen. Zur einen Gruppe gehören die *Sucrase*, *Laccase* und *Tyrosinase*. Diese werden nur in Ggw. von molekularem O von den sichtbaren Lichtstrahlen angegriffen u. bei Abwesenheit von O durch das ultraviolette Licht weniger rasch zerstört, als in Ggw. von O. Der Oxydationsmechanismus findet in diesem Falle seine vollkommene Erklärung in der B. von H₂O₂. Die zweite Gruppe von Enzymen umfaßt die *Katalase* und das *Emulsin*. Beide Enzyme werden im Vakuum durch alle Lichtstrahlen zerstört, wenn auch weniger lebhaft, als in Ggw. von O. Die dritte Enzymgruppe wird durch das *Lab* repräsentiert. Dieses Enzym ist gegen die sichtbaren Lichtstrahlen unempfindlich und wird andererseits durch das ultraviolette Licht in Ggw. oder Abwesenheit von O gleich intensiv angegriffen. Die Frage, ob die Existenz dieser verschiedenen Enzymgruppen durch die Ggw. von Fremdkörpern in der Enzym-lsg. oder durch die Natur des Substrates der Enzyme selbst bedingt ist, kann noch nicht beantwortet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 979—82. [13/11.* 1911.])

DÜSTERBEHN.

A. Fichtenholz, Anwendung der biochemischen Methode zur Analyse der Bärentraubenblätter, *Arctostaphylos Uvaursi* L. Die nach dem Verf. von BOURQUELOT an zwei Proben getrockneter Bärentraubenblätter ausgeführte biochemische Unters. ergab in dem einen Falle 6,396% reduzierende Substanzen, ber. als Glucose, und 8,5% Glucoside (Arbutin + Methylarbutin), im anderen Falle 4,420% reduzierende Substanzen und 9,20% Glucoside. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 441—46. 16/11. 1911.)

DÜSTERBEHN.

M. Radais und A. Sartory, Über eine giftige Ericacee, den *Mapou* (*Agauria pyrifolia* D. C.). Es handelt sich um einen auf der Insel Réunion einheimischen Baum, bezw. Strauch. Verss. mit k. und h. bereiteten wss. oder schwach alkoh. Auszügen der Blätter an Meerschweinchen ergaben folgendes: Die Giftigkeit der Blätter ist auf eine oder mehrere, in W. und sehr stark verd. A. l. Substanzen zurückzuführen. Diese Substanzen werden in der Siedehitze nicht zerstört. In einem gewissen Grade ist die Menge an extrahierter aktiver Substanz proportional der Dauer der Maceration. Die Giftigkeit dieser Substanzen steigt beim Meerschweinchen proportional mit der Dosis; die Einführung per os ist weniger gefährlich, als die intraperitoneale Injektion. Die physiologische Wirkung auf das Tier

äußert sich zunächst in Störungen im Magendarmkanal, die bald von solchen des Nervensystems begleitet werden und weiterhin zu Lähmungen u. zum Tod führen. — Die Blüten, Früchte und Samen der genannten Pflanze zeigen dieselbe Giftigkeit wie die Blätter. Die Wurzel ist weniger giftig; fast ungiftig ist die Stammrinde. — Die von HODAS ausgeführte chemische Unters. hat bis jetzt ergeben, daß die Blätter eine glucosidartige Substanz enthalten, die bereits in einer Menge von 2 mg, intraperitoneal eingeführt, für ein Meerschweinchen tödlich ist. Die physiologische Wrkg. dieses Glucosids deutet darauf hin, daß noch eine zweite giftige Substanz in der Pflanze vorhanden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 964—67. [13/11.* 1911.] DÜSTERBEHN.)

Louis Semichon, *Der heterogone Cyclus der Pterocallis tiliae L. und die Gegenwart des Chlorophylls*. Vf. folgert aus seinen Beobachtungen, daß bei dieser Aphisart der Wechsel in der Fortpflanzungsweise als eine Folge von Ernährungsänderungen auftritt, welche in Beziehung zur Gegenwart des Chlorophylls bei der Nährpflanze stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 974—77. [13/11.* 1911.] DÜSTERBEHN.)

Serafino Dezani, *Beitrag zum Studium des Antipepsins*. Die Eigenschaften dieses Antifermentes wurden an Magenschleimextrakt des Schweines studiert. Durch Abkratzen wurden pro Tier im Mittel 50 g Schleim erhalten, welche mit demselben Volumen 0,35%ig. HCl verrührt und ca. 1 Stde. bei 50—60° digeriert wurden. Die filtrierte Fl. ist eine gelbe, durchsichtige oder schwach getrübe Lsg. mit ca. 20% Trockenrückstand und ca. 3% Asche. Die Lsg. besitzt ein ausgesprochenes antipeptisches Vermögen. Durch Zusatz von verd. HCl wird dieses etwas vermindert. Mit NaOH entsteht ein flockiger Nd., der nach dem Trocknen in W. aufquillt, ohne sich zu lösen. Lsg. erfolgt in verd. HCl. Dieser Nd. enthält reichlich Asche, die fast ausschließlich aus Ca und P₂O₅ besteht. Die Substanz gibt in verd. Essigsäure eine Ca u. P enthaltende Lsg. u. einen unl. Anteil, der Mucincharakter besitzt. Die völlige Abtrennung des Mucins erfolgt durch wiederholtes Lösen in HCl u. Ausfällen mit starker NaOH, in welcher das Mucin gelöst bleibt. Der nicht mucinartige Teil besteht aus Calciumphosphat. Dieses repräsentiert ungefähr 1/7 des im ursprünglichen Schleimextrakt enthaltenen P. Das Calciumphosphat ist im Antipepsinextrakt in dialysabler Form enthalten. Es übt die Rolle eines Koferments aus. Trennt man das Phosphat durch 5—6-tägige Dialyse ab, so ist die antipeptische Kraft vernichtet und kehrt auf Zusatz der ursprünglich vorhandenen Phosphatmenge (0,6—0,7%) wieder zurück. (Estr. Reale Accad. delle Scienze di Torino 1910—11. 12 SS. 19/10. 1911. Sep. v. Vf. Turin. K. Lab. für Medizin u. Jatrochemie.) GUGGENHEIM.

Raphael Ed. Liesegang, *Zur Kolloidchemie der Haut*. Eine 10%ige Gelatine-lsg. wurde mit etwas Lackmustinktur versetzt u. in dünner Schicht auf eine Glasplatte gegossen; als sie zur Gallerte erstarrt war, ließ man an einer Stelle etwas NaOH u. an einer anderen Stelle etwas HCl von gleicher Konzentration auftropfen. Es bildeten sich ein blauer u. ein roter Diffusionskreis, die scharf zusammenstoßen und schließlich von einer immer länger werdenden geraden Linie begrenzt wurden, ohne daß das Lackmus eine neutrale Zone anzeigte. Man braucht demnach, wenn man in einer pflanzlichen oder tierischen Zelle alkal. Protoplasma und sauren Zellsaft nebeneinander findet, keineswegs immer nach einer Grenzmembran zu suchen; vielmehr können sich saure und alkal. Rk. in gallertigem Mittel nebeneinander erhalten. — Wird ein Stück Gelatinegallerte, das bis zur gleichmäßigen Durchtränkung in K-Chromat gebadet worden ist, in eine Lsg. von AgNO₃ gebracht, so durchsetzt es sich nicht gleichmäßig mit Ag-Chromat, sondern es findet sich im

Inneren ein Raum, der frei von Ag-Chromat u. auch von K-Chromat ist; letzteres ist nämlich dem Ag entgegengewandert. Bei histologischen Färbungen durch Doppelzerr. treten ähnliche Erscheinungen auf und sind zum Teil Schuld daran, daß sich nicht alles färbbare färbt. (UNNA-Festschrift, Bd. II. 168—71. Sep. v. Vf.)
HENLE.

Samuel Amberg und M. C. Winternitz, *Die Katalase der Seeigeleier vor und nach der Befruchtung mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zwischen Katalase und Oxydation im allgemeinen*. Um festzustellen, ob zwischen Oxydationsprozessen im allgemeinen u. der Fähigkeit der Gewebe, H_2O_2 zu zers., irgend eine Beziehung besteht, wurde die katalytische Aktivität befruchteter u. unbefruchteter Seeigeleier gegenüber H_2O_2 gemessen. Dabei zeigte sich, daß die Befruchtung keinerlei Einfluß auf das katalysierende Vermögen der Eier ausübt. Da andererseits O. WARBURG u. J. LOEB vor kurzem gezeigt haben, daß Seeigeleier nach der Befruchtung mehrere Hundert Prozent O mehr verbrauchen als vorher, so folgt, daß die katalytische Aktivität mit Oxydationsprozessen im allgemeinen nichts zu tun hat. (Journ. of Biol. Chem. 10. 295—302. Nov. 1911. JOHNS HOPKINS University.)
HENLE.

Lafayette B. Mendel und Morris S. Fine, *Studien über Ernährung. I. Die Ausnutzung der Proteine des Weizens*. Es wurde die Ausnutzung von *Glidin*, *Gluten*, *Gliadin* und *Glutenin* im Verdauungstraktus des Hundes in der Weise studiert, daß man die Tiere zeitweilig mit einem Gemisch von einem der genannten Proteine mit Zucker u. Speck fütterte, und täglich den Gehalt der Nahrung, sowie des Harns und der Faeces an N bestimmte. Verss. mit *Glutenin* und *Gliadin* wurden in entsprechend abgeänderter Weise auch am Menschen angestellt. Die Verss. lehren, daß die fraglichen Proteine ebensogut ausgenutzt werden wie Fleisch unter gleichen Bedingungen. Gleichwohl war die N-Bilanz bei den sämtlichen Verss. mit den Proteinpräparaten eine negative. (Journ. of Biol. Chem. 10. 303—25. Nov. 1911. New Haven, Connecticut. YALE University.)
HENLE.

Lafayette B. Mendel und Morris S. Fine, *Studien über Ernährung. II. Die Ausnutzung der Proteine der Gerste*. Ähnliche Verss. wie mit den Proteinen des Weizens (vorst. Ref.) wurden auch, u. zwar an zwei Hunden, mit Rohprotein aus Gerste angestellt. Auch hier war die Ausnutzung eine sehr gute. (Journ. of Biol. Chem. 10. 339—43. Nov. 1911. New Haven, Connecticut. YALE University.)
HENLE.

Karl Thomas, *Die Banane als Volksnahrungsmittel*. Es wurden Selbstverss. über die Ausnutzung der Banane im Darm angestellt, u. zwar wurden sowohl die überreifen, als Dauerware im Handel befindlichen Früchte, wie die gewöhnlichen, im frischen Zustand gelbgefärbten, wie die halbreifen, grünen Bananen verwandt. Während der Versuchstage wurden Nahrung, Harn u. Faeces auf ihren Gehalt an N und auf ihren Brennwert untersucht. Es zeigte sich, daß die Ausnutzung der Bananen im Darm eine verhältnismäßig schlechte ist, und daß der N-Bedarf des Körpers durch Bananen allein nicht gedeckt werden kann. Bei reifen Früchten blieben ca. 10%, bei halbreifen, stärkereichen, rohverzehrten Früchten blieben bis zu 23% der eingeführten Energie unresorbiert. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1910. Sppl.-Bd. 29—38. 26/10. 1911. Berlin. Physiol. Inst.)
HENLE.

L. Bréaudat, *Untersuchungen über die Schutzwirkung der Paddykleie in der Ernährung mit weißem Reis*. Hühner, welche ausschließlich mit weißem, d. h. geschältem Reis gefüttert werden, gehen im Laufe einiger Zeit an einer Beri-Beri-ähnlichen Krankheit zugrunde, während eine Ernährung mit ungeschältem Reis den

Tieren durchaus zuträglich ist. Die fragliche Reiskleie enthielt 12,90% W., 9,87% N-Substanz (Kleber), 7,20% Fett u. andere in P.Ae. l. Substanzen, 63,93% Kohlenhydrate, 6,10% Asche. Der Zusatz eines oder mehrerer dieser vorher aus der Kleie isolierten Bestandteile zum geschälten Reis hatte nicht die schützende Wrkg. der natürlichen Kleie. Dagegen wirkte ein k. bereiteter, wss. Auszug der Reiskleie wie diese selbst. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 447—51. 16/11. 1911.) DÜSTERBEHN.

Alexandra Korsunsky, *Begünstigt die Galle die Resorption des Eisens?* Kaninchen, denen eine Gallenfistel angelegt worden war, derart, daß keine Galle in den Darm gelangen konnte, und normale Kontrolltiere erhielten mittels der Schlundsonde gleiche Mengen einer Lsg. von FeCl_3 . 24 Stdn. später wurden die Tiere getötet, u. es wurde untersucht, wieviel Fe im Magen-Darminhalt vorhanden war. Eine Fe-Resorption hatte in allen Fällen stattgefunden; da aber die Menge des resorbierten Fe bei den normalen Tieren in der Regel größer war als bei den Tieren mit Gallenfistel, so scheint es erlaubt, anzunehmen, daß die Galle eine befördernde Einw. auf die Resorption des Fe ausübt. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1910. Sppl.-Bd. 363—76. 26/10. 1911. Zürich. Physiol. Inst.) HENLE.

Karl Thomas, *Über das physiologische Stickstoffminimum.* (Vgl. Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1909. 219; C. 1909. II. 1359.) Es wird untersucht, unter welchen Verhältnissen der N-Umsatz auf den Wert der Abnutzungsquote herabgedrückt werden kann, und unter welchen Umständen die Abnutzungsquote durch den N der Nahrung ersetzt wird, ohne daß dabei der N-Umsatz in die Höhe geht. Selbstverss. und Verss. am Hunde haben ergeben, daß die Höhe des physiologischen N-Minimums durch 3 Faktoren, die biologische Wertigkeit des Nahrungs-N, die B. von Vorratseiweiß, und die Größe des Energieumsatzes des Körpers, bestimmt wird. Das physiologische N-Minimum ist gleich der Abnutzungsquote, wenn Nahrungs-N und Körper-N sich in gleichen Mengenverhältnissen vertreten, wenn durch fraktionierte Eiweißzufuhr die B. von Vorratseiweiß vermieden wird, und wenn die Versuchsbedingungen bei N-Hunger und bei eben gedecktem N-Bedarf gleichgehalten werden, so daß der Kraftbedarf des Körpers sich nicht ändert. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1910. Sppl.-Bd. 249—85. 26/10. 1911. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

M. Gräfin v. Linden, *Der Einfluß des Kohlensäuregehaltes der Atemluft auf die Gewichtsveränderung und die Zusammensetzung des Körpers von Schmetterlingspuppen.* Während normaler Weise die Puppen von Schmetterlingen während ihrer Verwandlung in den Falter an Gewicht abnehmen, beobachtet man, wenn man Schmetterlingspuppen in einer CO_2 -reichen Atmosphäre hält und ihnen die Möglichkeit gibt, H_2O aufzunehmen, ein fortgesetztes Schwererwerden der Puppen. Die Ergebnisse der Analyse der Versuchspuppen und Vergleiche derselben mit den Resultaten der Analyse von Kontrollpuppen zeigen, daß bei den Versuchspuppen eine Trockenstoffvermehrung statthat, und daß bei dieser Zunahme die C-haltigen Bestandteile eine Hauptrolle spielen. Die in CO_2 -reicher Atmosphäre aufgezogenen Puppen bildeten stets erhebliche Mengen von Eiweiß- und Fettkörpern, wozu sie die Elementarbestandteile nur aus der ihnen zur Verfügung stehenden Atemluft und dem W., mit dem sie benetzt waren, entnehmen konnten. Es zeigt sich also die Möglichkeit, Schmetterlingspuppen durch CO_2 - u. H_2O -Zufuhr in der Veränderung ihres Körpergewichtes wesentlich zu beeinflussen u. sie auf diese Weise regelrecht zu mästen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1910. Sppl.-Bd. 153—98. 26/10. 1911. Bonn. Hygien. Inst. d. Univ.) HENLE.

A. I. Ringer, *Über die Bildung von Hippursäure im tierischen Organismus unter Berücksichtigung des Ursprungs des im Tierkörper enthaltenen Glykokolls.* Ziegen, Kaninchen und ein junges Kalb erhielten einige Tage hindurch per os Benzoessäure; während dieser Zeit wurde der Harn der Tiere auf seinen Gehalt an Gesamt-N u. an Hippursäure untersucht. Die Menge der ausgeschiedenen Hippursäure, und demnach auch des ausgeschiedenen Glykokolls, übertraf die normaler Weise in den Gewebeproteinen enthaltenen Glykokollmengen stets in beträchtlichem Maße; einmal waren 38% des insgesamt ausgeschiedenen N Glykokoll-N in Form von Hippursäure. Die B. der Hippursäure, und damit die Ausscheidung von Glykokoll, hing nicht von der Menge des abgebauten Proteins ab, sondern entsprach innerhalb gewisser Grenzen der Menge der verfütterten Benzoessäure. Da die Benzoatfütterung gleichzeitig eine wesentliche Steigerung der Menge des ausgeschiedenen Gesamt-N bewirkte, so muß man annehmen, daß unter dem Einfluß der verfütterten Benzoessäure mehr Eiweiß abgebaut wird, als es normalerweise geschieht, u. daß das als Hippursäure zur Ausscheidung kommende Glykokoll diesem Extraeiweiß entstammt. (Journ. of Biol. Chem. 10. 327—38. November 1911. New York. CORNELL University.)

HENLE.

Alice Hahn, *Wirkung von Magnesiumsulfat, Chloroform und Äther auf Herz und motorische Nerven des Frosches.* Froschherzen wurden mit Lsgg. von $MgSO_4$, $CHCl_3$ und Äthyläther in Kalbsserum, Kalbsblut oder RINGERSEHER Lsg. durchströmt; die Pulse wurden auf einem Kymographion aufgeschrieben unter gelegentlicher Reizung durch Induktionsströme. Auch wurde die Wrkg. der Durchströmung des ganzen Frosches mit $MgSO_4$ -Lsgg. auf die Erregbarkeit der Nerven durch mechanische und elektrische Reize untersucht. Folgende Schlußfolgerungen lassen sich aus den Verss. ziehen: 1. Die nervöse Erregbarkeit des Froschherzens wird durch $MgSO_4$ derart gemindert, daß die natürlichen Reize nicht mehr genügen, um die Pulse auszulösen. — 2. Äther, in Konzentrationen von 15—25% im Blut oder Serum erhöht die Pulsfrequenz; 20% machen das Herz pulslos, es bleibt aber reizbar. — 3. Chloroform vermehrt schon in 25%ig. Lsg. die Pulsfrequenz, mindert aber die Höhe; im übrigen schädigt $CHCl_3$ die Herzmuskulatur dauernd, so daß das Herz auch bei Durchströmung mit normalem Kalbsserum oder Blut sich nicht mehr erholt. — 4. Mit $MgSO_4$ -Lsgg. ausgespülte Frösche verlieren die Erregbarkeit ihrer Nerven, wogegen die Muskeln reizbar bleiben. — Die Verss. beweisen ferner, daß das Herz nur unter dem Einfluß nervöser Organe pulsiert. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1910. Suppl.-Bd. 199—212. 26/10. 1911. Bern. Hallerianum.)

HENLE.

Kurt Brandenburg und **Paul Hoffmann**, *Über die Wirkung der Digitalis auf den Erregungsvorgang im Froschherzen.* Es wurde die Wrkg. verschieden starker Digitalisgaben auf das Elektrokardiogramm des Frosches untersucht. Als allgemeines Symptom der Digitalisvergiftung ergab sich eine Verlangsamung des Anstieges der Erregung im Ventrikel; eine Erscheinung, die bei schwerer Vergiftung zu Unregelmäßigkeiten der Herzaktion führt. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1910. Suppl.-Bd. 351—62. 26/10. 1911. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.)

HENLE.

Analytische Chemie.

William Brady und **L. A. Touzalin**, *Die Bestimmung von Staub im Gebläseschachtofen.* Beschreibung der in der Technik angewandten Verff. und Apparate

zur Best. von *Staub* im Gebläseschachtofen. Die Einzelheiten und die Berechnungen sind im Original einzusehen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 662—70. September 1911. So. Chicago, Illinois. Chem. Lab., Illinois Steel Co. South Works.)

STEINHORST.

J. B. Rather, *Verbesserung der Methode der Humusbestimmung in Böden*. Vf. gibt eine kurze Zusammenstellung der im Bulletin 139 of the Texas Experiment Station genauer beschriebenen Verss. Der zu untersuchende Boden wird zunächst zur Entfernung des Kalkgehaltes mit 1%ig. HCl gewaschen und zur Entfernung der S. mit W. gewaschen. Nach dem Digerieren mit 4%ig. Ammoniak wird filtriert. In je 130 cem der so präparierten Humuslg. werden 0,65 g Ammoniumcarbonat gegeben. Nach dem Stehen über Nacht wird die klare Fl. durch ein trockenes Filter in eine trockene Flasche filtriert. 100 cem des Filtrats werden in einer gewogenen Platinschale 3 Stdn. bei 100° getrocknet, gewogen, erhitzt und wieder gewogen. Der Verlust beim Erhitzen wird als *Humus* in Rechnung gesetzt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 660—62. September [3/5.] 1911. Texas Experiment Station.)

STEINHORST.

Friedrich Klinkerfues, *Eine vereinfachte Einstellung der Titrersäure ohne Zuhilfenahme von Titerlauge*. Vf. benutzt die bekannte Tatsache, daß das bei der KJELDAHL'schen Methode dest. NH_3 auch beim Vorlegen einer ungenügenden Menge Titrersäure quantitativ aufgefangen wird. Benutzt man zur Dest. reines $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ von MERCK und legt eine ungenügende Menge der einzustellenden S. vor, so läßt sich nach dem Titrieren des NH_3 -Überschusses leicht die S. einstellen. (Chem.-Ztg. **35**. 1274. 16/11. 1911. Ludwigshafen a. Rh.)

ALEFELD.

G. M. Mac Nider, *Über die Bestimmung von freiem Schwefel in Gewürzmehl, Futtermitteln und eingemachten Früchten*. Von den durchgeprobten Methoden gab keine ein zufriedenstellendes Resultat. Das nachstehende Verf. hat sich als das beste erwiesen: 1 g der Probe wurde in ein graduiertes Reagensrohr von 16,4 cm Länge und 3,0 cm Durchmesser mit seitlichem Ablaufbahn (5 cm unter dem Boden) abgewogen, 50 cem Schwefelkohlenstoff wurden zugefügt, das Rohr dicht verschlossen 5 Stdn. geschüttelt u. über Nacht stehen lassen. Von der vollständig klaren Lsg. wurden 20 cem (= 0,4 g der Probe) mittels des seitlichen Ablaufs in einen Erlenmeyerkolben von 450 cem Inhalt gebracht, der CS_2 abgedunstet, der Kolben im Dampfschrank getrocknet, der zurückbleibende Schwefel mit NaOH aufgenommen, durch Einleiten von Cl in die verd. Lsg. oxydiert, das Cl nach Ansäuern durch Erhitzen ausgetrieben, dann wurde filtriert und wie üblich mit BaCl_2 gefällt. (Journ. of Inst. and Engin. Chem. **3**. 43—44. Fed and Microchem. Lab. N. C. Dep. Agric. Raleigh.)

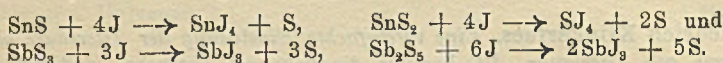
BLOCH.

E. Rupp, *Über einen vereinfachten Fluornachweis*. Hierbei wird die Glasätzwrkg. des HF mit der durch SiF_4 hervorbringbaren Trübung eines Wassertropfens verknüpft. Die Substanz wird in einem 3 cm hohen Pt-Tiegel wie üblich behandelt, der Tiegel mit einem Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Glasstab etwa 3 mm tief in den Tiegel hineinragt und an seiner Kuppe einen Wassertropfen trägt. Nach 20—30 Min. Erhitzens auf einem sd. Wasserbade beschlägt sich bei Ggw. von Fluoriden die Kuppe mit einem trockenen Reife der Prodd. der Rk. Bei einem größeren Pt-Tiegel wird der Glasstab so weit durch den Stopfen geschoben, daß sein Ende 2—2,5 cm über dem Reaktionsgemisch steht und mit Ausnahme der Kuppe durch Überziehen einer bis an den Stopfen reichenden Manschette aus Gummischlauch vor dem Angriff der HF geschützt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel **22**. 496—97. 1/11. [8/9.] 1911. Königsberg.)

RÜHLE.

G. B. van Kampen, *Etwas über Fluorbestimmung*. Vf. ist der Ansicht, daß die CARNOTSche Methode der Fluorbest. sich für sehr kleine Mengen F, wo die Penfieldmethode noch 0,38% F ermittelt hat, nicht eignet. (Chemisch Weekblad 8. 856—60. 11/11. [Okt.] 1911. Wageningen. Reichslandbauprüfungstation.) LEIMBACH.

J. C. Boneker, *Eine schnelle und genaue Methode zur Untersuchung des Weißmetalls*. $\frac{1}{2}$ g der zu untersuchenden Substanz wird in 25 ccm HCl + 5 ccm HNO₃ oder 25 ccm mit Br gesättigter HCl gel. und unter Zusatz von 1 g Weinsäure gekocht. Nach dem Auffüllen mit h. W. auf 400 ccm wird schwach alkal. gemacht und Pb, Cu, Fe und Zn mit Na₂S ausgefällt. Sn, Sb und eventuell As sind im Filtrat enthalten. Das mit HCl angesäuerte Filtrat wird eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann filtriert. Die Sulfide werden mit dem Filter in einen Erlenmeyerkolben mit einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. Jod, 30—50 ccm HCl (konz.) und 2 g Weinsäure versetzt. Durch Erwärmen werden die Sulfide in die Jodide umgewandelt. Mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat wird der Überschuß an Jod zurücktitriert. Es spielen sich folgende Vorgänge ab:



In alkal. Lsg. geht auch das SbJ₃ + J₂ in SbJ₅ über. Aus der zweiten in alkal. Lsg. ausgeführten Titration ergibt sich die Menge des vorhandenen Sb. Wird dieser Wert mit $\frac{3}{2}$ multipliziert und von dem bei der ersten Titration erhaltenen abgezogen, so erhält man die Menge des anwesenden Sn. Eine Reihe ausgeführter Analysen bestätigen die Bestimmungsmethode von Sb und Sn. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 637—38. September 1911. Cincinnati Metal Products Comp.) STEINHORST.

J. R. Cain, *Die Bestimmung von Mangan in Vanadium- und Chromvanadiumstahl*. 1—2 g Stahl werden in Schwefelsäure gel. und wie früher beschrieben (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 476; C. 1911. II. 1487) behandelt. Nach der Zugabe von Cadmiumcarbonat werden 25 ccm konz. HNO₃ hinzugegeben und gekocht, bis kein Gas mehr entweicht. Nach dem Abkühlen wird mit Wismutit oxydiert, durch Asbest filtriert, mit einem mäßigen Überschuß von Eisenlsg. wie gewöhnlich reduziert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 630—31. September 1911. Washington. Bureau of Standards.) STEINHORST.

John Waddell, *Volumetrische Chromatbestimmung von Blei*. Vf. beschreibt einige Änderungen der Bleibest. von A. GUESS (Transactions of the American Institute of Mining Engineers 35. 359 [1905]). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 638—40. September [10/7.] 1911. Kingston, Ont. School of Mining.) STEINHORST.

F. Toggenburg, *Zur Kenntnis der maßanalytischen Quecksilberbestimmung nach Denigès*. Vf. bespricht ausführlich das Verf. und zeigt an einer Tabelle, daß die von DENIGÈS angegebenen Werte nicht genau sind, die daraus abgeleitete Korrektionstabelle also zu falschen Werten führt. Es werden Winke erteilt zur Herst. einer genaueren Tabelle. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 641—44. 11/11. 1911. Zürich. Lab. der Firma NIGGLI & Co.) GRIMME.

P. Salzmann, *Zur Frage der Lecithinbestimmung*. Bei der Best. von Lecithin kommt es sehr darauf an, ob es frei oder in fest gebundener Form vorhanden ist. Besonders die Verbb. mit Kohlenhydraten, mit Cadmium, aber auch Lecithin-Vitellin sind in Ä. fast unl., so daß die Extraktion stets zu niedrige Werte liefert.

mit 50 ccm W. ausgewaschen. Die wss. Lsgg. werden mit A. auf 50% gebracht und nach einigen Tagen nochmals filtriert. Die Filtrate werden mit A. auf 85% gebracht und nochmals nach einigen Tagen filtriert. Das Untersuchungsergebnis ist folgendes:

Mengen aus 6 l		Mengen aus 6 l	
Säuren	Zuckerrohrsaft	Säuren	Zuckerrohrsaft
H ₂ SO ₄ (als SO ₃)	0,0305	Äpfelsäure	0,0461
P ₂ O ₅	0,1887	Bernsteinsäure	—
Oxalsäure	0,0027	Aconitsäure	3,0
Weinsäure	—	Citronensäure	—
		Gesamtsäure	3,2680 g

(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 640—46. September [22/5.] 1911. Washington. D. C. Bureau of Chem.) STEINHORST.

Walther Friese, *Zum Nachweis von Benzoesäure in Margarine, Butter und anderen Fetten*. 100 g Substanz werden gut gemischt und mit 25 ccm 20%iger Na₂CO₃-Lsg. gleichmäßig durchgearbeitet. Schmilzt man nun unter anfänglichem Rühren auf dem Wasserbade, so setzt sich unter dem klaren Fett eine milchig getrübe Schicht ab, die alle Benzoesäure als Na-Salz enthält. Man läßt im Eischrank erkalten, durchsticht die Fettschicht mit einem großen Korkbohrer, läßt die Salzlsg. ablaufen u. wäscht wiederholt mit Eiswasser nach. Ohne zu filtrieren, setzt man 40 ccm 10%ig. BaCl₂-Lsg. zu, wodurch Ba-Salze der verseiften Fette u. BaCO₃ ausfallen. Hierbei ist jede Erwärmung zu vermeiden. Das klare Filtrat wird mit verd. H₂SO₄ vom Ba befreit, filtriert und zweimal mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. mit W. gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und in einer Glasschale der Ä. abgeblasen. Der Rückstand wird im Exsiccator getrocknet und gewogen. (Pharm. Zentralhalle 52. 1201—3. 9/11. 1911. Dresden. K. Zentralstelle für öffentl. Gesundheitspflege.) GRIMME.

P. Vasterling, *Olein und seine Untersuchung*. Eine umfassende Zusammenstellung der neueren Literatur. Gutes Olein soll frei sein von W. und Schmutz, wenig Unverseifbares, wenig Neutralfett u. nur geringe Mengen fester Fettsäuren enthalten. Die Prüfungen des Ergänzungsbuches zum D. A. B. liefern keine scharfen Werte und sind nur als Vorprüfungen zu benutzen. Stets zu bestimmen sind SZ., VZ., Jodzahl und Unverseifbares, als Mittelwerte sind anzunehmen: SZ. 181 bis 195, VZ. 181—195 (sie soll nur wenig höher wie die SZ. sein), Jodzahl 80—86, Unverseifbares bis zu 5%. (Apoth.-Ztg. 26. 949—52. 15/11. 1911.) GRIMME.

A. Behre, *Über den Nachweis von Saponin und Glycyrrhizin in Brauselimonaden nach den Methoden von Yamvakas und Frehse*. Die Verf. von FREHSE (Journ. Pharm et Chim. [6] 10. 13; Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 2. 938; C. 99. II. 969) und von YAMVAKAS (vergl. ROSENTHALER, Pharm. Zentralhalle 47. 581; C. 1906. II. 717) sind zum Nachweise von Saponin und zu dessen Unterscheidung von Glycyrrhizin ungeeignet. Mit dem BRUNNERSchen Verf. (vgl. RÜHLE, Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 16. 165; C. 1908. II. 985) hat Vf. in einzelnen Fällen den Nachweis des Saponins führen können. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 22. 498—506. 1/11. [13/9.] 1911. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

G. A. Stutterheim, *Bestimmung von Glucose im Harn*. Zur qualitativen Prüfung von Harn auf Zucker wird die Verwendung einer Cu-Lsg. empfohlen, die

in der Weise hergestellt wird, daß man 17,32 g CuSO_4 , 100 g Glycerin und 20 g NaOH in W. zu 250 g auflöst. (Pharmaceutisch Weekblad 48. 1201—4. 4/11. 1911. Rhoon.)
HENLE.

Leopold Barta, *Zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Asphalt*. Zur Verbesserung der Methode von KRAEMER und SARNOW (Chem. Ind. 26. 55; C. 1903. I. 599) schlägt der Vf. vor, den aufgeschmolzenen Asphalt in ein separates, an beiden Enden abgeschliffenes Glasröhrchen von 6 mm lichter Weite und genau 5 mm Höhe einzufüllen und dieses durch einen kurzen Gummischlauch mit einem längeren Rohre von demselben inneren Durchmesser Glas an Glas zu verbinden. Ein Durchschnittemuster des Peches wird in einem Blechgefäße bei etwa 150° aufgeschmolzen. Drei bis vier kleine Röhrchen von 5 mm Höhe werden auf eine befeuchtete Glasplatte aufgesetzt und mit Asphalt derart angefüllt, daß sich eine Kuppe bildet. Nach dem Erkalten entfernt man die Röhrchen von der Glasplatte und schneidet die Kuppe weg. Die mit Asphalt beschickten Röhrchen verbindet man mit dem ca. 100 mm langen Glasrohre von 6 mm innerem Durchmesser, füllt 5 g Hg auf den Asphalt und bestimmt so den Erweichungspunkt. Der Vf. weist noch auf die Wichtigkeit der gleichmäßigen Temperatursteigerung des Wasserbades hin, welche 2° pro Minute betragen soll. (Petroleum 7. 158—59. 15/11. 1911. Oderberg.)
JUNG.

Technische Chemie.

A. Sander, *Die Wasserstoffgewinnung auf trockenem Wege*. Vf. beschreibt die für die Militärluftschiffahrt wichtigen Verff. zur Darst. von H auf trockenem Wege. (Chem.-Ztg. 35. 1273—74. 16/11. 1911. Karlsruhe i. B.)
ALEFELD.

Edwin Ward Tillotson jr., *Über die Oberflächenspannung von geschmolzenen Gläsern*. Es wird eine einfache u. rasche Methode zur Messung der Oberflächenspannung von hochschmelzenden Substanzen, besonders von Gläsern, angegeben. Die Methode ist eine Abänderung der Methode zur Best. vom Gewicht des fallenden Tropfens. Bei einer Anzahl von Silicatgläsern liegt die Oberflächenspannung innerhalb nicht sehr weiter Grenzen. Boratgläser haben niedrigere Oberflächenspannung, und die verschiedenen Bleiboratgläser zeigen untereinander erhebliche Differenzen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 631—37. Sept. [16/6.] 1911. Dep. Industr. Res. Univ. Kansas.)
BLOCH.

E. Büttner, *Die Rolle des Chromtrioxyds in Glasuren*. (Vgl. BERGE, Sprechsaal 44. 581; C. 1911. II. 1539.) Vf. teilt ebenfalls Verss. über die technischen Bildungsbedingungen für *Chromrot in Glasuren* mit. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Sprechsaal 44. 669—72. 16/11. 1911. Buzlau. K. keram. Fachschule.)
GROSCHUPF.

Reinhold Rieke, *Einige Beobachtungen über den Glühverlust von Kaolinen und Tonen*. Vf. nahm von einer Reihe verschiedenartiger Kaoline und Tone die Erhitzungskurven auf. Die Kaoline und die reineren feuerfesten Tone zeigen eine längere Wärmeabsorption bei 560 — 580° , die schon bei ca. 500° begann, während einige Ziegeltonen und niedrig schmelzende Tone 2—3 Haltepunkte zeigten. Ein nennenswerter Wasserverlust findet erst oberhalb 450° statt. Bei langem Erhitzen entweicht aber auch unter 450° W. Die letzten Reste des chemisch gebundenen W. werden nur bei längerem Erhitzen auf erhöhte Temp. (Gebläse) abgegeben.

Anzeichen für ein verschiedenes Verhalten der einzelnen OH-Gruppen bei der Zers. des Silicats $H_4Al_2Si_2O_8$, welche auf eine ungleichartige Bindung derselben schließen ließe, wurden nicht gefunden. Der Verlust der Plastizität scheint dem Verlust des Konstitutionswassers nicht immer parallel zu laufen. Beim Erhitzen von teilweise entwässertem Kaolin mit destilliertem W. auf $500-510^\circ$ wird allmählich wieder W. aufgenommen. (Sprechsaal 44. 637-40. 2/11. 653-55. 9/11. 1911. Charlottenburg. Chem.-techn. Vers.-Anst. d. K. Porzellan-Manuf.) GROSCHUFF.

E. Pfiwoznik, *Die technische Bedeutung des Mangans und seiner Verbindungen*. Vf. beschreibt die Verwendung des Mn u. seiner Verb. in der Technik. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 59. 582-87. 28/10. 1911.) ALFELD.

A. Behre, *Änderung des Säuregehaltes von Essigsprit bei der Lagerung im Holzfasse*. 17-18 l Essigsprit, die in einem gut verschlossenen Essigsprittfaß (Inhalt 19 l) bei Zimmertemp. gelagert wurden, hatten im Laufe von 9 Monaten mindestens 4 l infolge Verdunstung durch die Faßwand verloren; der Säuregehalt war von anfänglich 7,10 g in 100 ccm gestiegen auf 9,12 g in 100 ccm, die Verdunstung hatte also mehr das W. als die Essigsäure betroffen. In der gleichen Zeit hatte der Extraktgehalt von 0,2986 g in 100 ccm auf 0,3948 g in 100 ccm zugenommen; da dieselben Verhältnisse auch bei Weinessig eintreten werden, so scheint dem Extraktgehalte des Weinessigs zur Berechnung seines Weingehaltes kein übermäßig hoher Wert beigemessen werden zu können.

Weitere Verss. ergaben, daß bei ungenügend oder nicht verschlossenen Behältern mit verhältnismäßig nicht weiter Öffnung (Standzylinder, Glasflaschen) eine Änderung im Säuregehalt von Essigsäurelsgg. innerhalb 10 Wochen nur bei sehr hoher Konzentration eintrat. Bei Behältern mit sehr weiten Öffnungen (Bechergläsern) ging in derselben Zeit bei ganz konz. Essigsäurelsgg. der Säuregehalt ganz erheblich zurück, bei stark verd. nahm er beträchtlich zu, während Lsgg. mit mittlerem Säuregehalte trotz starker Abnahme des Volumens ihren Säuregehalt nicht änderten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genüßmittel 22. 506-9. 1/11. [13/9.] 1911. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt der Stadt. RÜHLE.

Henry A. Gardner, *Die Wirkung des Grundpigments im Leinöl*. Nach SABIN (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 84; C. 1910. II. 1171) haben einige Pigmente Einfluß auf das Trocknen von Leinöl. Vf. hat Verss. angestellt, um zu zeigen, daß die Pigmente keine chemische Wrkg. ausüben. 5 g des zu untersuchenden Pigments werden mit 5 g röhem Leinöl zu einer Paste verrieben und im Laboratorium für die Dauer eines Monats stehen gelassen. Mit Benzin wird das Leinöl von dem Pigment getrennt. Nach der Entfernung des Benzins wird das Leinöl verascht, und wenn das Gewicht über 0,003%, dem Rückstand des Leinöles, ausmacht, auf metallische Bestandteile untersucht. Baryt, Kieselerde, Asbest, Tonerde üben keine Einw. auf Leinöl aus. Schlammkreide scheint eine geringe Einw. auszuüben. Chromgelb gibt PbO, Lithopon ZnO, Preußischblau Fe_2O_3 , sublimiertes Bleiweiß PbO, Zinkoxyd ZnO, Mennige PbO in wechselnden Mengen ab. Die alkal. Pigmente scheinen einen verseifenden Einfluß auf die Glyceride des Öles auszuüben. Blei- und Zinkpigmente üben im Gegensatz zu den trägen Pigmenten einen Einfluß auf Leinöl aus. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 628-29. September 1911. Washington. D. C. The Inst. of Industrial Research.) STEINHORST.

Patente.

Kl. 8i. Nr. 241468 vom 10/5. 1910. [1/12. 1911].

Erna Reidel, Mannheim, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Sohlleder, Riemenleder und ähnlichen Produkten*. Ein aus Tierfasern mechanisch aufgeschlossenes und durch SS. oder Alkalien geschwelltes Fließ wird unter starkem Druck vereinigt, nachdem in das Fließ in geeigneter Weise Albumine od. dgl. eingetragen worden sind.

Kl. 8m. Nr. 241469 vom 24/8. 1910. [1/12. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Veränderung der Aufnahmefähigkeit von Textilfasern für Farbstoffe zum Zwecke der Erzielung von Mehrfarbeneffekten*. Es wurde gefunden, daß sich mit Hilfe von Sauerstoffverb. des Cers, wie man sie auf der Faser erhält, wenn man diese mit einem l. Cersalz imprägniert oder bedruckt u. dann in ein alkal., mit einem Oxydationsmittel versetztes Bad einbringt, vielseitige Mehrfarbeneffekte erzeugen lassen.

Kl. 12c. Nr. 241315 vom 6/7. 1910. [30/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 238548 vom 12/10. 1909; C. 1911. II. 1076.)

Hans Osten, Staßfurt, *Verfahren zur Erzielung großer, reiner Krystalle anorganischer Salze*. Die gute Wrkg. des Schwefelwasserstoffs, bezw. der Sulfide wird bei dem Krystallisieren dann nicht erzielt, wenn man das Verf. wiederholt auf die aus den einzelnen Krystallisationen hervorgehenden u. für die Weiterkrystallisation entsprechend eingedampften Mutterlaugen anwendet. Es wird dieser Übelstand dadurch behoben, daß man die Mutterlaugen zweckmäßig unter Umrühren und Erhitzen mit Halogenmetall (bei der *Bromkaliumherst.* z. B. mit Brom Eisen) oder Halogenwasserstoff im Überschuß (gegenüber der meist sehr geringen Alkalität der Lauge) versetzt. Hierauf wird schwach alkal. gemacht, auf die notwendige D. eingedampft, geklärt oder filtriert. Die so erhaltene Lsg. wird mit dem Krystallisationsmittel versetzt, gegebenenfalls nochmals geklärt und dann in die Krystallisationsgefäße gelassen, woselbst erforderlichenfalls eine weitere Menge des Krystallisationsmittels zugeführt wird.

Kl. 12h. Nr. 241423 vom 28/10. 1910. [1/12. 1911].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 27/10. 1909 ist anerkannt.)

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Reduktion chemischer Verbindungen, insbesondere des Borchlorids* oder anderer Chloride oder Bromide, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Reduktion erforderliche hohe Temp. durch einen elektrischen Lichtbogen erzeugt und das feste Reduktionsprod. durch den Lichtbogen selbst rasch aus dem wirksamen Bereich entfernt wird. Die Reduktion erfolgt gemäß der Gleichung $\text{BCl}_3 + 3\text{H} = 3\text{HCl} + \text{B}$. Der vom Lichtbogen erzeugte Wind schleudert die festen Teilchen des reduzierten Bors aus der heißen Zone heraus gegen die Wände des Reaktionsgefäßes und gegen die Elektroden selbst, während das Chlorwasserstoffgas und in die Rk. nicht einbezogener Wasserstoff, bezw. *Borchlorid* nach oben abziehen. Das an den Elektroden selbst niedergeschlagene Bor schmilzt infolge der Hitze des Lichtbogens, so daß ein Teil des Bors unmittelbar als homogenes Schmelzprod. erhalten wird.

Kl. 12k. Nr. 241338 vom 5/1. 1911. [30/11. 1911].

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Sättigungskasten für schwefelsaures Ammoniak* mit einer ihn oben abschließenden Verteilungskammer, die mehrere symmetrisch

verteilte Gaseintrittsrohre u. eine Heizvorrichtung aufnimmt, und oc der für jedes Tauchrohr ein gesonderter Säurezufluß vorgesehen ist.

Kl. 12 k. Nr. 241510 vom 28/12. 1909. [2/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236342 vom 10/2. 1909; C. 1911. II. 315.)

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Ammoniak. Es wurde gefunden, daß man die unter Verwendung von Stickstoff erhaltenen *Siliciumstickstoffverb.* auch in der Weise unter Bildung von Ammoniak zersetzen kann, daß man sie in Ggw. von basisch wirkenden Oxyden, Hydroxyden oder Salzen oder Gemischen solcher Verb. mit Wasserdampf behandelt.

Kl. 12 m. Nr. 241339 vom 26/5. 1910. [30/11. 1911].

Société Générale des Nitrures, Paris, Verfahren zur Herstellung reiner Tonerde nach dem Bayerischen Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß der Bauxit oder das sonstige tonerdehaltige Mineral in *Aluminiumnitrid* umgewandelt wird, ehe es dem Angriff durch das *Aluminat* zum Zweck der Selbstfällung unterworfen wird. Bei dem BAYERischen Verf., wie es allgemein im Gebrauch ist, greift man den Bauxit mit einer auf etwa 41° Bé. konz. Lauge von Natriumaluminat mit einem molekularen Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5-6$ u. bei 150° an, was einem Druck von 6-8 kg/qcm entspricht. Arbeitet man dagegen mit dem Nitrid, so kann man dieses beim Kp. unter gewöhnlichem Druck oder sehr schwachem Überdruck mit einer auf 20-21° Bé. konz. Lauge angreifen, d. h. in der Stärke, wie man sie gewöhnlich aus den Zersetzern beim BAYERischen Verf. herauslaufen läßt. Außerdem enthält das unreine Nitrid das Eisen des Bauxits in reduziertem Zustande, d. h. in völlig unl. Form, weshalb die davon herrührenden Rückstände sich von der Lauge leicht durch einfaches Absitzen trennen lassen. Die etwa in dem Nitrid vorhandene Kieselsäure befindet sich in einer Form, die sie unl. in schwachen Aluminatlauge macht. Während der Behandlung werden nach 5½ Stdn. 94,3%, nach 7 Stdn. 97,7% des gebundenen Stickstoffs in Form von *Ammoniak* entwickelt.

Kl. 18 a. Nr. 241320 vom 3/5. 1910. [28/11. 1911].

Peter Schwalb, Hettenleidelheim, Pfalz, Verfahren und Ofen zur Gewinnung von Eisen nebst anderen Metallen und Metalloiden aus Erzen, Abfällen und stark verunreinigtem, metallischem Eisen in Herdöfen unter Benutzung eines Schlackenbades und von Reduktionsmitteln. Es wird das Einschmelzen und Reduzieren des Erzes zwecks Herbeiführung eines stetigen Betriebes in einem Herdofen mit einem ringförmigen Herdraum durchgeführt, wobei die Erze in einem beheizbaren Schmelzraum in das fl., in Kreisbewegung versetzte Schlackenbad eingetragen u. hier eingeschmolzen u. auf ihrem weiteren Wege mittels in das Schlackenbad eingeführter Reduktionsmittel zu Metall reduziert werden, worauf das reduzierte Eisen abgestochen wird, während die sich weiter bewegende Schlacke in erforderlicher Menge entfernt wird, bevor sie von neuem in den Schmelzraum gelangt.

Kl. 18 a. Nr. 241321 vom 10/12. 1910. [30/11. 1911].

C. A. Brackelsberg, Düsseldorf-Stockum, Verfahren zur Reinigung von Eisen- und Manganerzen und Erzprodukten von Arsen, Antimon, Kupfer, Blei, Zink, Schwefel usw. unter gleichzeitiger Agglomerierung etwaiger Pulver. Das Verf. beruht darauf, daß in Rot- bis Weißglut die Arsen-, Antimon-, Kupfer-, Blei-, Zink-, Eisen- usw. Schwefelverb. bei Anwesenheit genügender Mengen von Eisen- oder Manganoxiden durch Salzsäure vollständig zersetzt werden, so daß Metallchloride, Eisen-, bezw. Manganoxydul, Wasserdampf und schweflige S. entstehen. Gleich-

zeitig reagiert das gebildete Eisen-, bezw. Manganchlorür mit den Zink-, Blei-, Kupfer-, Arsen- usw. Oxyden, so daß Eisen-, bezw. Manganoxydul und Chloride der genannten Metalle entstehen, die sich verflüchtigen und durch Kondensation gewonnen werden. Bei genügend langer Einwirkung der Salzsäure verlaufen die Reaktionen quantitativ.

Kl. 18b. Nr. 241341 vom 21/8. 1909. [30/11. 1911].

Wilhelm Günther, Cassel, *Verfahren zur Herstellung reiner Eisenoxyde durch Verblasen von unreinem flüssigen Eisen*. Das Verblasen des Eisens wird so lange fortgesetzt, bis nur noch ein Rest von metallischem Eisen, der die schwerer als dieses oxydierbaren Verunreinigungen, wie Kupfer, Nickel u. dergl., enthält, vorhanden ist u. Gefahr besteht, daß auch diese letzteren bei weiterem Blasen gleichfalls oxydiert werden.

Kl. 22a. Nr. 241227 vom 2/12. 1910. [27/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 238856 vom 9/8. 1910; vgl. C. 1911. II. 1286.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen*. Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man hier die aus diazotierter p-Nitranilin-o-sulfosäure und den in dem Hauptpatent erwähnten Monosulfosäuren des β -Naphthylamins und seiner Alkylderivate und darauffolgende Reduktion erhältlichen Aminoazofarbstoffe mit Phosgen behandelt.

Kl. 22a. Nr. 241325 vom 3/7. 1910. [29/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 238596 vom 28/6. 1910; C. 1911. II. 1185.)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., *Verfahren zur Herstellung roter bis brauner nachchromierbarer Azofarbstoffe*. Es werden die Diazoverbb. von o-Aminophenol oder o-Aminophenolsulfosäuren, deren Homologe oder Substitutionsprodd. — mit Ausnahme der in dem Hauptpatent genannten Chlor-, Nitro- oder Chlornitroderivate — mit *Aminophenolsulfosäure III*, $\text{NH}_2 : \text{OH} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 3 : 6$, oder *Aminophenolsulfosäure IV*., $\text{NH}_2 : \text{OH} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 3 : 4$, kombiniert. Die sulfurierten o-Aminophenolderivate führen zu Farbstoffen von noch erhöhter Löslichkeit und reinerer Nuance gegenüber den an Sulfogruppen ärmeren Prodd., ohne daß dadurch die übrigen Eigenschaften beeinträchtigt werden.

Kl. 22b. Nr. 241442 vom 12/8. 1910. [30/11. 1911].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Küpfenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, dadurch gekennzeichnet, daß man das durch Bromierung von *Anthrachinonylanthranilsäure* erhaltene Bromderivat auf *Aminoanthrachinone* einwirken läßt und das erhaltene dunkelviolette Reaktionsprod. durch Einw. von Kondensationsmitteln in ein *Anthrachinonylaminoanthrachinonacridon* überführt. Der Farbstoff aus α -*Aminoanthrachinon* ist ein schwarzes Pulver, liefert mit Natronlauge und Hydrosulfit eine violette Küpe, aus der Baumwolle dunkelviolett angefärbt wird; beim Verhängen an der Luft geht die Färbung in ein echtes Braun über. Das Prod. löst sich in konz. Schwefelsäure u. in 25%ig. Oleum mit gelbbrauner Farbe; in A. und Bzl. ist es unl., wl. in Nitrobenzol, Chlorbenzol und Anilin mit blauroter Farbe.

Kl. 22a. Nr. 241326 vom 6/2. 1910. [27/11. 1911].

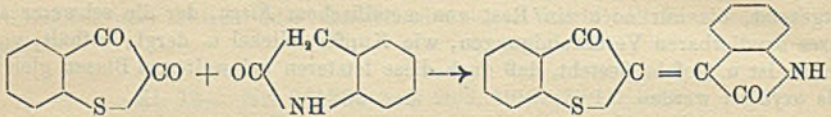
(Zus.-Pat. zu Nr. 239673 vom 14/2. 1907; C. 1911. II. 1187.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von amino-substituierten Thioindigofarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß man die Farbstoffe

(aus 5- oder 6-Aminoxythionaphthencarbonsäure, bzw. 5- oder 6-Aminoxythionaphthen) auch in saurer Lsg. mit schwachen Oxydationsmitteln, wie z. B. Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd usw., erhalten kann.

Kl. 22e. Nr. 241327 vom 27/3. 1910. [27/11. 1911].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Thioindigoscharlach und seinen Derivaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man das 2,3-Diketodihydro(1)thionaphthen oder seine Derivate mit Oxindol oder dessen Derivaten kondensiert.



Der Farbstoff bildet ein braunes, krystallinisches Pulver, in den üblichen Lösungsmitteln zll.; in Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe l. Mit Hydrosulfit u. Alkali bildet er eine gelbe Küpe, aus der Baumwolle u. Wolle in scharlachroten Tönen angefärbt werden.

Kl. 22e. Nr. 241343 vom 10/6. 1910. [30/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198644 vom 14/2. 1907; C. 1908. II. 2119.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*, darin bestehend, daß man im Verf. des Hauptpatents den 6,6'-Diaminothioindigo durch die Kondensationsprodd. aus 6-, bzw. 5-Amino-3-oxo-1-thionaphthen oder 4- oder 5-Acetaminophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure mit α -Isatinchlorid oder dessen Substitutionsprodd. ersetzt. Der Farbstoff aus dem Kondensationsprod. von 6-Aminoxythionaphthen mit Isatinchlorid bildet ein dunkelbraunes Pulver, ist in allen Lösungsmitteln swl., ll. in konz. Schwefelsäure mit rötlichblauer Farbe. Mit alkal. Hydrosulfitlg. erwärmt, gibt der Farbstoff eine gelbbraune Küpe, aus welcher Baumwolle und Wolle in braunen Tönen angefärbt werden.

Kl. 30h. Nr. 241331 vom 28/6. 1910. [29/11. 1911].

Leo Dithmer, Burscheid, Bez. Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung von leicht zergehenden, haltbaren Phosphorpastillen*. Es wird der Phosphor in ölige Lsg. gebracht, mit auf Faden gekochtem, abgekühltem Zucker vermischt und auf Puderformen gesetzt.

Kl. 32a. Nr. 241260 vom 9/8. 1910. [28/11. 1911].

The Silica Syndicate Limited, London, *Verfahren zur Herstellung von Quarzglasgegenständen*. Es wird Quarzpulver auf einen Quarzglaskern in geeigneter Verteilung aufgestreut und gleichzeitig durch Erhitzung des Kernes und des Pulvers an den Kern angeschmolzen.

Kl. 40a. Nr. 241351 vom 6/4. 1910. [30/11. 1911].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 1/10. 1909 ist anerkannt.)

Elias Anthon Cappelen Smith, Baltimore, V. St. A., *Verfahren zum Bessemern von Kupferstein in einem Konverter mit nicht angreifbarem (basischem oder neutralem) Futter unter Verwendung eines sauren Zuschlages, gegebenenfalls in Gestalt eines kiesel-säurehaltigen Kupfererzes*. Es wird im Konverter eine Temp. von 1100—1260° aufrechterhalten, die nach oben oder nach unten nur auf ganz kurze Zeit überschritten werden darf, um eine Verstopfung der Winddüsen, wie auch eine Zerstörung des basischen Futters mit Sicherheit zu vermeiden. Zwecks Vermeidung

des Schäumens im Konverter wird nach Beendigung der Windzuführung und nach dem Abziehen der Schlacke, aber vor dem Erblasen des Blasenkupfers, in der Schmelze noch ein größerer Eisenüberschuß belassen, als erforderlich wäre, um die Kieselsäure zu binden, die in der im Konverter zurückbleibenden Schlacke enthalten ist.

Kl. 40 a. Nr. 241483 vom 24/5. 1910. [1/12. 1911].

Fritz Roderbourg, Bonn a. Rhein, *Verfahren zur Entzinkung des Bleies*. Es besteht darin, daß dem zu entzinkenden geschmolzenen *Blei* Zinkchlorid und eine entsprechende geringe Menge Bleioxyd, Bleiasche o. dgl. zugesetzt wird. Nach kurzem Umrühren der M. hat das im Blei vorhandene *Zink* eine äquivalente Menge von Blei aus dem Bleioxyd reduziert und ist selbst zu Oxyd umgewandelt worden: $Zn + PbO + ZnCl_2 = Zn + PbCl_2 + ZnO$, $Zn + PbCl_2 + ZnO = ZnCl_2 + Pb + ZnO$. Statt des Zinkchlorids kann auch irgend ein Doppelsalz desselben verwendet werden.

Kl. 421. Nr. 241465 vom 3/9. 1904. [4/12. 1911].

Allgemeine feuertechnische Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Apparat zur Gasanalyse*, bei dem an dem Meß- oder Förderraum ein von dem Zuführungsrohr des zu untersuchenden Gases unabhängiges Rohr zum Auslassen des von der abgesperrten Gasmenge für die Messung nicht benutzten Überschusses angeordnet ist. Er besteht darin, daß dieses besondere Rohr in einen Flüssigkeitsverschluß von konstantem Niveau mündet, der in jeder Phase des Betriebes den Rücktritt von Luft oder Gas durch das besondere Rohr in den Gas- oder Förderraum verhindert.

Kl. 53 g. Nr. 241282 vom 14/6. 1910. [1/12. 1911].

Max Müller, Finkenwalde b. Stettin, *Verfahren zur Reinigung und Eindampfung von zur Herstellung von Futter- oder Düngemitteln dienenden Sulfitzellstoffablaugen*. Die in bekannter Weise durch Zusatz von schwefelsaurem Natron von Kalk befreite dünne Lauge wird zuerst in dem letzten Körper einer Verdampfstation, also unter hohem Vakuum, der bekannten mehrstufigen Gegenstrom-Auftriebsverdampfung in der Weise unterworfen, daß der dabei entstehende Abdampf die S. aus der Lauge austreibt und, mit S. beladen, durch oder über Kalk geleitet wird, welcher die S. bindet und zurückhält, so daß einerseits nur der von S. befreite Abdampf in den Kondensator gelangt, während andererseits die von S. befreite und dabei zugleich etwas eingedampfte Lauge in den übrigen Verdampfkörpern der mehrstufigen Gegenstromverdampfung ohne Anwendung mechanischer Druck- oder Fördermittel unterworfen wird.

Kl. 53 g. Nr. 241380 vom 14/4. 1909. [30/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237806 vom 20/10. 1908; C. 1911. II. 923.)

Eduard Joseph, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Torfmelassefutters unter Zusatz von Alkali*. Nach inniger Vermischung der Natronlauge mit dem Torf wird die überschüssige Feuchtigkeit entfernt. Damit werden zugleich die in Lsg. gegangenen humussauren Salze zum großen Teil entfernt und daher ein salzärmeres, den Tieren bekömmlicheres *Futtermittel* erhalten.

Bibliographie.

Aberhalden, E., *Neuere Anschauungen über den Bau und den Stoffwechsel der Zelle*. Berlin 1911. 8. 37 SS. Mark 1.

- Allen, A. H.**, Commercial Organic Analysis. 4. edition (8 volumes), edited by **W. A. Davis** and **S. Sadtler**. Vol. 5: Tannins, Leather, Dyes and Coloring Matters, Dyestuffs of Groups 6 to 12, Coloring Matters in natural origin, Coloring Matters in Foods, Inks. London 1911. roy. 8. IX and 704 pg. with illustrations. cloth. Each volume Mark 21,50.
- Askinson, G. W.**, Die Parfumeriefabrikation. 6. Auflage. Wien 1911. 8. XVI und 384 SS. mit 17 Figuren. Mark 4,50.
- Autenrieth, W.**, Die Chemie des Harns. Lehr- und Arbeitsbuch für Studierende, Ärzte, Apotheker und Chemiker. Tübingen 1911. gr. 8. XII u. 344 SS. mit 28 Figuren. Mark 10.
- Avogadro, A.**, Opere scelte, pubblicate della R. Accademia delle Scienze di Torino. Torino 1911. 4. 491 pg. c. 1 ritratto. Mark 17.
- Beltzer, F. J. G.**, et **Perso, J.**, Les Matières Cellulosiques. Textiles naturels et artificiels. Pâtes à papier et papiers. Paris 1911. 12. av. 44 figures. relié. Mark 6.
- Brocá, J. J.**, Tratado práctico de Química industrial moderna. Tomo III. Compuestos de carbono llamados organicos. Madrid 1911. in-4. c. figuras. Mark 8.
- Bucherer, H. T.**, Die Mineral-, Pflanzen- und Teerfarben. Ihre Darstellung, Verwendung, Erkennung und Echtheitsprüfung. Leipzig 1911. 8. mit 4 Tafeln. Mark 3,60.
- Glassen, A.**, Theorie und Praxis der Maßanalyse. Leipzig 1911. gr. 8. IX und 722 SS. mit 46 Figuren. Mark 30.
- Engler, C.**, Über Zerfallprozesse in der Natur. Leipzig 1911. gr. 8. 33 SS. Mark 1,25.
- Fahrion, W.**, Die Chemie der trocknenden Öle. Berlin 1911. 8. VIII u. 298 SS. mit 9 Figuren. Mark 10.
- Führer, H.**, Nachweis u. Bestimmung von Giften auf biologischem Wege. Wien 1911. 8. mit 89 zum Teil farbigen Abbildungen. Mark 7,50.
- Kauffmann, H.**, Die Valenzlehre. Lehr- u. Handbuch für Chemiker u. Physiker. Stuttgart 1911. gr. 8. X und 557 SS. mit 29 Figuren. Mark 15.
- Kossorotow, D. P.**, Lehrbuch der Toxikologie. 3. Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1911. 8. 259 SS. Mark 6.
- Miethe, A.**, Lehrbuch der praktischen Photographie. 2. Auflage. Halle 1911. gr. 8. VIII und 445 SS. mit 180 Abbildungen. Leinenband. Mark 10.
- Ostwald, W.**, Die Mühle des Lebens. Physikalisch-chemische Grundlagen der Lebensvorgänge. Leipzig 1911. 8. 93 SS. mit 6 Figuren. Mark 1.
— Die Wissenschaft. Leipzig 1911. gr. 8. 54 SS. Mark 1.
- Palladin, W.**, Pflanzenphysiologie. Bearbeitet auf Grund der 6. russischen Auflage. Berlin 1911. 8. VI und 310 SS. mit 180 Abbildungen. Mark 8.
- Rundschau**, Pharmakognostische, über das Jahr 1910. Bericht über die im Jahre 1910 periodisch erschienene Literatur aus dem Gebiete der Drogenkunde und ihrer Hilfswissenschaften, von **W. Mitlacher**, **O. Tunmann** u. **M. Winckel**. Wien 1911. 8. 276 SS. Mark 3.
- Sansone, A.**, Kompendium der Färbereichemie auf wissenschaftlicher und praktischer Grundlage. Wien 1912. 8. XII und 333 SS. mit 53 Figuren und 84 Mustern. Leinenband. Mark 14.
- Weinland, R.**, Anleitung für das Praktikum in der Maßanalyse und den maßanalytischen Bestimmungen des deutschen Arzneibuches V. 3., neu bearbeitete Auflage. Tübingen 1911. 8. VIII u. 156 SS. mit 3 Figuren. Mark 3,20.