

Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I.

Nr. 22.

28. Mai.

Apparate.



A. Tian, *Über ein neues Herstellungsverfahren für Quarzquecksilberlampen.* Nach früheren Unterss. des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 141; C. 1912. II. 798) muß man bei der ultravioletten Strahlung die *chemisch wirksamen, kurzwelligen Strahlen* ($\lambda < 1900$ Angstr.) von den übrigen unterscheiden, die im entgegengesetzten Sinne wirken und besonders dann auftreten, wenn die Quarzquecksilberlampe mit hoher Spannung betrieben wird. Um diese chemisch schädlichen Strahlen möglichst zu unterdrücken, hat Vf. eine einfache Quecksilberlampe konstruiert, die nur geringe Spannung erfordert und wegen der dadurch bewirkten minimalen Temp.-Erhöhung direkt in das zu untersuchende fl. oder gasförmige System eingeführt werden kann. Die Lampe besteht aus einem Probierröhrchen aus durchsichtigem Quarzglas. Als Kathode wird etwas Quecksilber hineingegeben, dem der Strom durch einen Eisendraht zugeführt wird. Dieser Eisendraht wird durch ein Röhrchen aus opakem Quarzglase von oben der eingeführt. Als Anode dient ein kleiner Eisencylinder. Mit geringer Veränderung der Elektroden kann diese Lampe auch durch Wechselstrom gespeist werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1063—64. [7/4.*].) MEYER.

Alexander Charles Cumming, *Die Fernhaltung von Flammgasen von Verbrennungstiegeln durch eine Quarzglasplatte.* Der Vf. empfiehlt die Anwendung einer durchbohrten Quarzglasplatte an Stelle einer Asbestplatte. (Chem. News 107. 169. 11/4.) JUNG.

Peter Paul Koch, *Über die Ausmessung der Schwärzungsverteilung in einigen mit Röntgenstrahlen aufgenommenen Keilspaltphotogrammen mittels des registrierenden Mikrophotometers.* Vf. hat seine früheren Messungen (Ann. der Physik [4] 38. 507; C. 1912. II. 574) nach seiner neuen registrierenden Methode nachgeprüft (S. 202) und die älteren Resultate durchaus bestätigen können. (Ann. der Physik [4] 40. 797—811. 15/4. [4/2.] München. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Hugo Brach und Emil Lenk, *Eine Modifikation des Liebigschen Verbrennungs-ofens.* Die Dauer u. der Gasverbrauch bei einer *Liebigschen Verbrennung* werden dadurch vermindert, daß die Verbrennung mit Hilfe eines konzentrischen Doppelrohres innerhalb einer halben Stunde durchgeführt wird. Äußerst flüchtige Substanzen können mit der Vorrichtung nicht verbrannt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 230—31. 18/4. 1913. [21/12. 1912.] Wien und Darmstadt.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

K. Fajans, *Die neueren Vorstellungen von der Struktur der Atome.* Die Elektronen lassen im neutralen Atom einen positiven Kern, dessen Struktur nach den XVII. 1.

Anschauungen von J. J. THOMSON und von NICHOLSON (Philos. Magazine [6] 22. 864; C. 1912. I. 461) geschildert wird. (Die Naturwissenschaften 1. 237—41. 7/3. 1913. [14/12. 1912.] Karlsruhe i. B. Habilitationsvorlesung.) BYK.

Theodore W. Richards, *Die chemische Bedeutung der Krystallform*. Der Vf. hat bereits vor einer Reihe von Jahren die Hypothese ausgesprochen, daß die Atome in den festen Stoffen dicht zusammengepackt lagern, und daß die Kompressibilität der Stoffe auf einer Kompressibilität der Atome selbst beruht (vgl. z. B. Journ. Chem. Soc. London 99. 1201; C. 1911. II. 583). Die vorliegende Abhandlung führt diesen Gedanken weiter aus, mit besonderer Berücksichtigung der Krystallform von Elementen und Verbb. Unter anderem wird an einem Modell anschaulich gemacht, daß zwei Verbb., die aus verschiedenen großen Atomen verschiedener Kompressibilität bestehen, im regulären System krystallisieren können. Die Theorie des Vfs. gibt die Erscheinungen ebensogut und besser wieder als die Theorie von BARLOW und POPE (Journ. Chem. Soc. London 93. 1528; C. 1908. II. 1146), die bekanntlich die Hypothese vom konstanten Valenzvolumen aufgestellt hatten. Einzelheiten sind im Referat nicht wiederzugeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 381—96. April. WOLCOTT GIBBS Memorial Lab. Harvard University. Cambridge Mass.) SACKUR.

N. Parravano, *Das System Wismut-Selen*. Die Literaturangaben über das genannte System sind unvollkommen und widerspruchsvoll. Vf. untersucht es daher nochmals mittels thermischer Analyse. Bi und Se verbinden sich unter Wärmeentw., und zwar bei um so niedrigerer Temp. und um so größerer Wärmeentw., je mehr das Gemisch der Zus. Bi_2Se_3 entspricht. Da sich das Se zum geringen Teil entmischt, wird die Mischung nachträglich analysiert. Die F.-Kurve steigt schnell vom F. des Bi, so daß bis zu 5% Se es schwer ist, den genauen Erstarrungspunkt anzugeben. Die Steilheit der Kurve vermindert sich dann ohne Diskontinuitäten, bis bei 73% Bi ein Knick im Sinne eines neuerdings stärkeren Anstieges erfolgt. Bei 63% Bi liegt das Maximum entsprechend der Verb. Bi_2Se_3 . Die absteigende Kurve ist auf einem großen Stück horizontal. Bei 600—610° zeigen die Gemische von 71—63% Bi einen schwachen thermischen Effekt. Eine Reihe von Umständen läßt diesen durch die Abscheidung von BiSe bedingt erscheinen. Besonders zeigt sich bei mikrographischer Unters. (Angriff durch HNO_3 u. J_2 in KJ), daß die Gemische mit 63—73% Bi ein neues Strukturelement enthalten. Bi_2Se_3 schm. scharf bei 706°, BiSe möglicherweise bei 605°. Bi_2Se_3 ist mit Se nur beschränkt im fl. Zustand mischbar. Es existieren zwei fl. Phasen, eine Bi-reiche mit etwa 50% Bi u. eine Bi-arme mit 94—95% Se. In den auf S. 890 u. 1099 referierten Arbeiten des Vfs. wurden die Legierungen nicht wieder geschmolzen, sondern nur angelassen. Auf S. 1099 bezieht sich die durch die Verzögerungserscheinungen bedingte Ungenauigkeit nur auf die Stellung der Umwandlungsfläche im Raum. (Gazz. chim. ital. 43. I. 201—9. 11/3. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

N. Parravano, *Das System Antimon-Selen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Gleichgewichtsverhältnisse im genannten System sind zwischen PÉLABON (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 207; C. 1906. I. 638) u. CHRÉTIEN (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1339; C. 1906. II. 205) strittig. Bei 50% Sb steigt die Temp. beim Erwärmen der Mischung zunächst regelmäßig auf 600° u. dann plötzlich infolge der Reaktionswärme auf 650°. Auch hier werden wegen einer geringen Entmischung wieder die erstarrten Klumpen zur Kontrolle nachträglich analysiert. Die erste Abscheidung von Sb, des Selenids und des Eutektikums unterliegen starken Verzögerungen. Dagegen stellt sich der Haltepunkt entsprechend dem invarianten Gleichgewicht Sb,

zwei fl. Phasen und Dampf bei einer bestimmten Temp. scharf ein. Es existiert nur ein einziges Selenid, Sb_2Se_3 , das sich im fl. Zustand nicht in allen Verhältnissen mit Sb mischt. Die beiden fl. Schichten im Gleichgewicht haben die Konzentrationen 11, bzw. 35% Se. Ihre Dichtedifferenz ist so gering, daß sie sich meist nicht deutlich bei der Abkühlung trennen. Die Mikrographien mit Überschuß von Se und die mit Überschuß von Sb haben ein völlig verschiedenes Aussehen. Die ersteren scheiden leicht Se beim Erstarren ab, das sich oberhalb des Selenids anreichert. Zwischen 60 und 70% Se enthält die F.-Kurve einen Knick, den PÉLABON durch die Verb. Sb_2Se_7 deutet. Doch hält dies Vf. nach der mikrographischen Struktur für unwahrscheinlich und erklärt den Knick vielmehr durch eine Mischungslücke im fl. Zustand mit einem oberen oder unteren kritischen Punkt; er belegt dies mit theoretischen Ableitungen. Auch die direkte Wiederholung der Verss. von CHRÉTIEN im H_2 -Strom gibt bei der mikrographischen Unters. keine Andeutung der Existenz der von diesem angegebenen Verb. $SbSe$, Sb_4Se_6 , Sb_3Se_4 . (Gazz. chim. ital. 43. I. 210—20. 11/3. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

N. Parravano, *Die Krystallisationserscheinungen in ternären Systemen. VI. Grenzfälle mit Mischungslücke im flüssigen und festen Zustand.* (Vgl. Gazz. chim. ital. 42. I. 577; C. 1912. II. 985.) Es handelt sich um folgende 4 Typen von Systemen: 1. Die beiden Mischungslücken haben Bedeutung für eines der binären Grenzsysteme. 2. Zwei der binären Teilsysteme zeigen eine Mischungslücke in beiden Zuständen und das dritte eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen. 3. Eines der Teilsysteme hat eine Mischungslücke im fl. Zustand, aber keine Mischkrystalle, die beiden anderen bilden ununterbrochene Reihen von Mischkrystallen. 4. Zwei Systeme haben eine Mischungslücke im fl. Zustand ohne Mischkrystalle, das dritte hat überhaupt keine Mischungslücke. (Gazz. chim. ital. 43. I. 220—37. 11/3. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

James Kendall, *Die Viscosität binärer Gemische.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 1275; C. 1912. II. 1513.) Vf. prüft im Anschluß an ARRHENIUS die Formel $\eta = \eta_1^{n_1} \eta_2^{n_2}$ für die Viscosität η eines Gemisches als Funktion der Viscositäten der Komponenten η_1 und η_2 und der Molekularkonzentrationen n_1 und n_2 an den von anderer Seite untersuchten Systemen: $CCl_4 + C_6H_6$, *Essigäther + Nitrobenzol*, $CS_2 + \dot{A}$, *Acetessigester + Pyridin*, *Diäthylacetessigester + Benzol*, $\dot{A} + Toluol$; er findet sie den früher vorgeschlagenen Formeln überlegen. Für Lsgg. gibt er eine Formel, die sich als Spezialfall der obigen Mischungsformel deuten läßt, und die sich für *Hydrophthalsäure-Octylester* in Bzl., *Rohrzucker* in W. und *Harnstoff* in W. befriedigend bestätigt. (Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2. Nr. 25. 16 S. Nobelinst. f. physikal. Chemie. Experimentalfäktet bei Stockholm. 12/3. 1913. [9/10. 1912.] Sep. v. Vf.) BYK.

James Kendall, *Die Eigenschaften von Flüssigkeiten als Funktionen ihrer kritischen Konstanten.* (Vgl. S. YOUNG, Ztschr. f. physik. Ch. 70. II. 620; C. 1910. I. 1481.) Die sehr genauen Messungen YOUNGS betreffend Dampfdrucke, D.D., Verdampfungswärmen und kritische Konstanten von 30 reinen Substanzen werden vom Vf. zur Prüfung von Formeln benutzt, die die Verdampfungswärme und die D. als Funktionen der kritischen Konstanten darstellen. Die Prüfung bezieht sich sowohl auf die Temperaturskala im ganzen, wie auch den absol. Nullpunkt im besonderen. Die Verdampfungswärmen bei verschiedenen Temp. werden berechnet für *Octan*, CCl_4 , *Methylbutyrat*, *Methylalkohol*, die D.D. für *Fluorbenzol*, *Äthylpropionat*, *Äthylacetat*, *Octan*. Doch gehen in die Beziehungen außer den kritischen noch andere Konstanten ein, die, wenn auch wenig, so doch merklich von Substanz

zu Substanz schwanken. (Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2. Nr. 29. 28 S. 14/3. 1913. [November 1912.] Nobelinst. f. physikal. Chemie. Experimentalfäktet bei Stockholm; Sep. v. Vf.) BYK.

William Robert Bousfield, Ionisation und Massenwirkungsgesetz. Die Anwendung des *Massenwirkungsgesetzes* auf die wss. Lsg. eines Elektrolyten ist ein schwieriges Problem, da der Zustand des W. durch die gel. Substanz geändert wird, die selbst hydratisiert wird und in Ionen zerfällt; nur bei höchster Verdünnung wird man die Hydratbildung als vollendet und das Verhältnis aller Bestandteile des W. als konstant ansehen können. Um unter diesen Bedingungen das wahre *Ionisationsgesetz* zu finden, wird $\alpha = \lambda \cdot \eta / \lambda_{\infty}$ in Annäherung an den wahren *Ionisationskoeffizienten* binärer Elektrolyte mit einwertigen Ionen $\alpha = \lambda(u_{\infty} + v_{\infty}) / \lambda_{\infty}(u + v)$ (Phil. Trans. Serie A. 204. 291) gesetzt, wobei η die Viscosität der Lsg. ist. Wenn das Gesetz nicht für ein größeres Intervall empirisch genau sein, sondern im Grenzfall der unendlichen Verdünnung absolut gültig sein soll, so kann es keinen Sinn haben, vorkommende Abweichungen durch Korrekturen an der Viscosität auszugleichen (WASHBURN, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1470; C. 1911. II. 1672), da diese auf die vom *Hydratationszustand der Ionen* abhängige Veränderung der *Ionenradien* zurückzuführen sind. Die Grundlage für die Ableitung des Gesetzes bilden die KOHLRAUSCHSchen Unterss. der wss. KCl-Lsgg. von $1/300$ — $1/2000$ -n.; die höheren Verdünnungen können wegen der durch die Leitfähigkeit des W. eingeführten Fehler nicht berücksichtigt werden.

Das Verdünnungsgesetz von VAN'T HOFF (vgl. BOUSFIELD, Phil. Trans. Serie A. 206. 155) lautet, wenn h die Zahl der Wassermolekeln auf 1 Molekel der gel. Substanz ist: $\alpha^{2/3} / (1 - \alpha) = Kh^{1/2}$ oder: $2/3 \log \alpha - \log(1 - \alpha) = 1/3 \log h - C$ oder: $y = 1/3 x - C$; setzt man hier die empirischen Werte von α ein, so erhält man angenähert eine gerade Linie mit $\Delta y / \Delta x = 1/3$, und $C = 0,730$ im Grenzfall. In derselben Weise geht die Gleichung von RUDOLPHI über in:

$$2 \log \alpha - \log(1 - \alpha) = 1/2 \log h - 0,730,$$

so daß beide Gleichungen im Grenzfall denselben Ausdruck:

$$- \log(1 - \alpha) = 1/2 \log h - 0,730$$

annehmen, der selbst wieder mit den empirischen α -Werten eine Gerade liefert, die den verlangten Konstanten entspricht. Alle drei Gleichungen sind von der Form $\alpha^n / (1 - \alpha) = h^{1/2} / 5,37$, und zwar ist bei RUDOLPHI $n = 2$, bei VAN'T HOFF $n = 2/3$ und in der Grenzgleichung $n = 0$; man sieht, daß bei starken Verdünnungen der Exponent von α innerhalb weiter Grenzen schwanken kann; KOHLRAUSCHS Extrapolation auf λ_{∞} benutzt $n = 3,311$. Berechnet man umgekehrt α aus diesen Gleichungen, so erhält man für $n = 3,311$ praktisch die genauen Werte von $\alpha = \lambda \eta / \lambda_{\infty}$, für $n = 1$ genaue Werte bis zu $1/10$ -n. Lsg. hinauf, für $n = 2$ und $n = 2/3$ bis auf 1 : 1000 übereinstimmende Werte nur bis $1/1000$ -n.; zwischen den beiden letzteren Reihen treten Unterschiede von $1/100$ -n. ab ein.

Es ist nun früher (Phil. Trans. Serie A. 206. 101) gezeigt worden, daß unter der Annahme, die Abweichungen vom VAN'T HOFFSchen Gesetz bei geringeren Verdünnungen seien durch die fehlende Korrektur wegen der Veränderungen der Ionengestalt hervorgerufen, der Ionenradius durch $r = l^{-1}(1 + Bh^{-2/3})^{-1}$ berechnet werden kann, wenn l die Ionenbeweglichkeit bei unendlicher Verdünnung ist. Die hieraus abgeleitete Menge des gebundenen W. stimmt überein mit der aus den Abweichungen der Gefrierpunktniedrigung ermittelten, woraus die Richtigkeit der VAN'T HOFFSchen und, soweit Übereinstimmung besteht, der RUDOLPHSchen Formel gefolgert werden kann. Ob bei höheren Konzentrationen die RUDOLPHSche

Formel eine bessere oder schlechtere Übereinstimmung mit Gefrierpunktsdepressionen und anderen physikalischen Eigenschaften ergibt als die VAN'T HOFF'sche, kann jetzt noch nicht entschieden werden. Zweifellos gilt aber für starke Elektrolyte bei höchsten Verdünnungen das einfache *Verdünnungsgesetz*: $(1 - \alpha) = h^{-1/2} \times \text{Konst.}$; unter gleichen Bedingungen gilt für schwache Elektrolyte das OSTWALD'sche Gesetz: $(1 - \alpha) = h^{-1} \times \text{Konst.}$ Bei *schwachen Elektrolyten* ist also die aktive M. des undissoziierten Teiles bei großer Verdünnung umgekehrt proportional der M. des W., bei *starken Elektrolyten* umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der M. des W. (Journ. Chem. Soc. London 103. 307—17. Februar. Hendon, N. W. St. Swithins.) FRANZ.

Raphael Ed. Liesegang, *Über schalig-disperse Systeme. I. Zur Theorie ihrer Genese.* In Gallerten kann die Wirksamkeit der Keime wesentlich anders als in leicht beweglichen Fll. sein. Infolgedessen ist, wie Vf. näher darlegt, durch die Verss. von HATSCHKE (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 124; C. 1912. I. 1650) ein Beweis für die Unmöglichkeit der Übersättigungstheorie von WILH. OSTWALD nicht erbracht. — II. *Bildung malachitähnlicher Niederschläge von Kupfercarbonat.* Malachitähnliche Ndd. stellte Vf. durch Diffusion von Kupfernitrat und Natriumcarbonat in einer Kieselsäuregallerte her. Je höher prozentig die Kieselsäuregallerte und die CuNO_3 -Lsg. ist, desto regelmäßiger fällt die Schichtung aus. — III. *Schichtenbildung in einer Flüssigkeit.* Ebenso wie Gallerten begünstigen auch viscosc Fll. das Entstehen von Schichten. Starke Lauge fällt Lackmus flockig aus; bei Diffusion in ein mit Lackmus versetztes Kieselsäuresol von unten nach oben bilden sich Schichten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 74—77. Februar. [23/1.] Frankfurt a. M.) GROSCHUFF.

L. William Öholm, *Untersuchungen über das elektromotorische Verhalten einiger Cadmiumelemente.* Das Cd-Element vom Typus $\text{Cd}|\text{CdCl}_2|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ hat die EMK. 0,6717—0,6718 Volt bei 18° und gesättigten Lsgg. Von 10—30° gilt für die EMK. $E_t = 0,67179 - 0,000074(t - 18^\circ) - 0,0000015(t - 18^\circ)^2$. Die EMK. steigt kontinuierlich mit der Verdünnung und erreicht für 0,1-n. CdCl_2 -Lsg. 0,74470 Volt bei 18°. Die Temperaturkoeffizienten der Zellen mit verd. Lsgg. sind positiv und steigen mit der Verd. Für denselben Strom werden Elemente mit konzentrierteren Lsgg. stärker polarisiert als diejenigen mit verdünnten. Bei den ersteren ist jedoch die Depolarisation stärker, weshalb sie alle praktisch gleichzeitig ihre n. Werte wieder annehmen. Die Zellen sind sehr konstant und unempfindlich gegen Erschütterungen. Beim Ersatz von CdCl_2 durch CdBr_2 sinkt die EMK. bei 18° auf 0,5592 Volt. Der Temperaturkoeffizient ist 5 mal so groß wie der der Chloridzelle. Im übrigen verhalten sich diese Zellen wie auch die mit CdJ_2 ähnlich wie die erstgenannten. Die letzteren haben bei 18° 0,4147 Volt. CdSO_4 -Zellen haben die höchste EMK. aller Cd-Zellen (1,0186 Volt bei 20°) und den kleinsten Temperaturkoeffizienten. Berechnet man aus dem CdCl_2 -Element die Wärmetönung thermodynamisch, so erhält man 31993 cal.; calorimetrisch wurden in vorzüglicher Übereinstimmung hiermit 31984 cal. erhalten. Beim CdBr_2 sind die Zahlen 30802 cal., bzw. 32807 (30907) cal.; beim CdJ_2 14266 cal., bzw. 14564 cal. (Acta Societatis Scientiarum Fennicae 41. Nr. 1. 113 S. 1912. [November 1911.] Nobelinst. f. physikal. Chemie. Experimentalvärdet bei Stockholm; Sep. v. Vf.) BYK.

Reinhard Beutner, *Neue elektrische Eigenschaften einer halbdurchlässigen Membran von Kupferferrocyanid.* LOEB und der Vf. hatten beobachtet, daß beim Einschleiben einer pflanzlichen Membran zwischen beliebige Elektrolytlösungen sehr beträchtliche Potentialdifferenzen auftreten (Biochem. Ztschr. 41. 1; C. 1912. II.

521 u. S. 308). Ähnliche Erscheinungen werden beobachtet, wenn man an Stelle der pflanzlichen Membran eine halbdurchlässige Schicht von Ferrocyan kupfer verwendet. Die Versuchsanordnung war die folgende: Ein an beiden Seiten offenes Glasrohr wurde mit einer warmen Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ und 10% Gelatine gefüllt und abgekühlt. Dann wurde es in ein Becherglas mit verd. $CuSO_4$ -Lsg. getaucht, wobei sich allmählich in der Gelatineschicht ein Nd. von Ferrocyan kupfer bildete. Sowohl die $CuSO_4$ -Lsg. wie das obere Ende der Gelatineschicht wurden in bekannter Weise mit zwei gleichen Kalomelektroden verbunden. Die EMK. dieser Anordnung betrug 0,115 Volt. Bei Veränderung der Cu-Ionenkonzentrationen traten unregelmäßige Änderungen der EMK. auf, dagegen wurden ganz regelmäßige u. reversible Änderungen erhalten, wenn man den osmotischen Druck und die Cu-Ionenkonzentration konstant hält, aber verschiedene Mengen von Alkalisalzen (z. B. KCl) zusetzt. Aus diesen Änderungen folgt, daß sich die Membran als Mittelleiter wie eine für die K'-Ionen reversible Elektrode verhält (vgl. HABER, Ann. der Physik [4] 26. 947; C. 1908. II. 1226). Na-Salze und NH_4 -Salze wirken ebenso wie K'-Salze, dagegen sind die Salze zweiwertiger Metalle ohne Einfluß. Diese Ergebnisse lassen sich erklären durch die Annahme, daß die Membran einen wasserunlöslichen Elektrolyten enthält, der dasselbe Kation enthält wie die Lsg., in diesem Falle ein Doppelsalz von Ferrocyan kupfer und Alkaliferri cyanid, und daß für die EMK. an der Grenzschicht die NERNSTSCHE Theorie gilt. Diese Theorie wird durch die im folgenden Referat zu besprechenden Verss. bestätigt. (Journ. of Physical Chem. 17. 344—60. April. Biolog. Departm. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.)

SACKUR.

Reinhard Bentner, *Neue Erscheinungen der Elektrizitätserregung, welche einige bioelektrische Phänomene erklären.* An Stelle der Ferrocyan kupfer membran wurde ein organisches, mit W. nicht mischbares Lösungsmittel verwendet, in welchem ein organisches Salz gelöst wurde, während die wss. Lsg. ein wasserlösliches Salz mit gleichem Kation enthielt, also z. B. die Kette:

| | | | |
|-----------------------|----------|---------------------|-----------------|
| Kalomelektrode | o-Kresol | Wasser | Kalomelektrode. |
| mit Toluidinsalicylat | | mit Toluidinchlorid | |

An Stelle des Toluidins kann eine andere Base, an Stelle der Salicylsäure auch eine andere S. verwendet werden. Die EMK. hängt nur von den Konzentrationen der den beiden Phasen gemeinsamen Ionen ab. Enthalten die beiden Fl. kein Salz mit gemeinsamem Ion, so tritt an der Grenzschicht eine doppelte Umsetzung ein, die zu einem derartigen Salz führt. Ist dieses Salz in einem Lösungsmittel leicht, im anderen schwer löslich, so muß eine erhebliche Konzentrationsdifferenz der betr. Ionen auftreten, u. diese erklärt nach der NERNSTSCHE Theorie das Entstehen einer beträchtlichen EMK. Schaltet man z. B. gegeneinander eine Lsg. von Salicylsäure in Salicylaldehyd gegen eine Lsg. von KCl in W., so tritt die Umsetzung ein: $HX + KCl = KX + HCl$. KX ist im Aldehyd sehr schwer löslich, und daher wurde tatsächlich bei Verwendung zweier derartiger Lsgg. eine erhebliche, von der Konzentration des KCl im W. abhängige EMK. gefunden. Unter gewissen Annahmen ließ sich eine Gleichung für die Abhängigkeit dieser EMK. von der Konzentration theoretisch ableiten, die auch durch die Erfahrung gut bestätigt wird. Demnach scheint diese Theorie auch zur Erklärung der an pflanzlichen und tierischen Membranen beobachteten Potentialdifferenzen auszureichen. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 319—30. 15/4. [19/2.] Lab. des Vf. Berlin; Amer. Journ. Physiol. 31. 343—51. 1/3.; Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 344—52. April.)

SACKUR.

Max Planck, *Über das Gleichgewicht zwischen Oszillatoren, freien Elektronen und strahlender Wärme*. Die Quantentheorie gibt zwar eine Formel für die Energieverteilung im Spektrum der schwarzen Strahlung, sie gibt jedoch keinen Einblick in den Mechanismus, mit welchem der Energieaustausch zwischen Oszillatoren verschiedener Schwingungszahl stattfinden kann. Diese Lücke kann nur durch eine neue Hypothese ausgefüllt werden, die zwar zunächst vollständig willkürlich erscheint, mit deren Hilfe aber der thermodynamische Gleichgewichtszustand in allen Einzelheiten abgeleitet werden kann. Zu diesem Zwecke wird angenommen, daß die Schwingungen in den Oszillatoren von Elektronen ausgeführt werden, und daß bei der Emission eines Oszillators neben einem gewissen Betrag von elektromagnetischer Strahlung stets auch ein freies Elektron mit gewisser Geschwindigkeit fortgeschleudert wird. Es bleibt ein positiv geladener Restoszillator zurück, der sich vollständig indifferent verhält, bis er zufällig von einem der frei herumfliegenden Elektronen getroffen wird. Dieses gibt bei dem Zusammenstoß seine ganze kinetische Energie als elektromagnetische Strahlung nach außen ab, kommt dadurch zur Ruhe u. beginnt dann im Oszillator periodische Schwingungen, deren Energie allmählich durch Absorption auffallender Strahlung so lange wächst, bis abermals Emission stattfindet. Das thermodynamische Gleichgewicht beruht also auf dem stationären Energieaustausch zwischen Oszillatoren, freien Elektronen und elektromagnetischer Strahlung. Die mathematische Durchführung dieser Hypothesen führt zu den bekannten Strahlungsgleichungen und zum Massenwirkungsgesetz für Elektronen und Oszillatoren. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 350 bis 363. [3/4. *].) SACKUR.

Thomas Ralph Merton, *Die Form von Auslöschungskurven: Kobaltnitratlösungen*. (vgl. S. 1567.) Da kompliziertere *Auslöschungskurven* wahrscheinlich durch Superposition zustande kommen, wurde, um ein Gesetz ableiten zu können, eine Lsg. gesucht, welche nur ein Absorptionsband besitzt, das durch Superposition von Na-Licht nicht verändert wird. Als ein geeignetes Beispiel wurden die wss. Lsgg. von *Kobaltnitrat* gefunden. Die für verschiedene Konzentrationen erhaltenen Absorptionskurven sind jede für sich zu einer Geraden symm.; versteht man unter y die einem Punkte der Kurve entsprechende Dicke, bezogen auf die Dicke beim Maximum, u. unter x den Abstand des Punktes von der Symmetrieachse, so lassen sich alle Kurven durch die Gleichung: $-\log y = c^2 x^2$ wiedergeben, in der c^2 eine von der Natur der Substanz abhängige Konstante ist. Die Abweichung der Lsg. vom BEERSchen Gesetz zeigt sich in einer Änderung von c^2 mit der Konzentration. Die Symmetrieachse ist gegen die Abszissenachse etwas geneigt; ihr durch Extrapolation gefundener Schnittpunkt mit der Abszissenachse scheint mit wachsender Konzentration zum Violett hin zu wandern, während sich gleichzeitig die Wellenlänge am Maximum zum Rot verschiebt. Die Gleichung gilt ebenso für alkoh. Lsgg. Anscheinend liegt hier die *normale Form eines einzelnen Absorptionsbandes* vor; die meisten Bänder entstehen durch Superposition von Kurven dieser Art. Die Weite des Bandes kann durch den Wert von x für $y = 0,5$ gemessen werden; beispielsweise war:

| Konz. in g Co per l | Auslöschungskoeffizient | | |
|---------------------|-------------------------|------------|-------------------|
| | c^2 | im Maximum | x für $y = 0,5$ |
| 22 | 1,523 | 2,04 | 444 Å. |
| 37 | 1,405 | 3,35 | 463 „ |
| 42 | 1,262 | 3,8 | 488 „ |

(Journ. Chem. Soc. London 103. 249—52. Februar. London W. 25. Gilbert Street.)

FRANZ.

E. Warburg, G. Leithäuser, E. Hupka, C. Müller, *Über die Konstante c des Wien-Planckschen Strahlungsgesetzes.* (Ann. der Physik [4] 40. 609—34. 15/4. [25/1.] — C. 1913. I. 680.) SACKUR.

L. Vegard, *Zur Frage der Lichterzeugung durch Kanalstrahlen.* Die vom Vf. kürzlich (Ann. der Physik [4] 39. 111; C. 1912. II. 1516) veröffentlichten Verss. stimmen mit der STARKSchen Theorie von der Beziehung zwischen Lichtemission und kinetischer Energie der Strahlen nicht überein. Dieses Resultat hat STARK einer abfälligen Kritik unterzogen (Ann. der Physik [4] 39. 1185). Der Vf. sucht ausführlich nachzuweisen, daß diese Kritik nicht zutreffend ist, und daß die Abweichungen zwischen Theorie u. Experiment nach wie vor bestehen bleiben. (Ann. der Physik [4] 40. 711—35. 15/4. [25/1.] Christiania.) SACKUR.

J. Stark, *Bemerkung zu vorstehender Arbeit des Herrn L. Vegard.* Vf. hält trotz der Erwiderung von VEGARD seine Einwände aufrecht. (Ann. der Physik [4] 40. 735. 15/4. [12/3.] Aachen. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

F. Henning, *Wasserstoff- und Widerstandsthermometer zwischen 0 und -193° .* Die Festlegung der Temperaturskala bei höheren Temp. erfolgte dadurch, daß man zunächst Gasthermometer mit Widerstandsthermometern verglich, die dann ihrerseits zur Ermittlung von FF. und Kpp. geeigneter Fl. dienten (HOLBORN und HENNING, Ann. der Physik [4] 35. 761; C. 1911. II. 653). Diese Verss. sollten auf tiefe Temp. ausgedehnt werden. Die vorliegende Arbeit bringt den Vergleich des Wasserstoffthermometers (konstanten Volumens) mit verschiedenen Widerstandsthermometern aus Pt und Pb. Von der Reduktion des Gasthermometers auf die absolute Skala wurde vorläufig Abstand genommen. Die Messungen wurden in fl. Luft, fl. Sauerstoff u. oberhalb -150° in einem Thermostaten vorgenommen, dessen Temp. beliebig lange auf $0,02^{\circ}$ konstant gehalten werden konnte. Aus den Ergebnissen ist hervorzuheben, daß Blei sich wesentlich weniger gut zur Temperaturmessung eignet als Pt. Für die Abhängigkeit des Widerstandes des Pt von der Temp. versagt bei tiefen Temp. die Formel von CALLENDAR. Für jedes einzelne Thermometer gilt eine andere Formel, doch erweist es sich als möglich, die Konstanten dieser Formel zu berechnen, wenn man den Widerstand des Thermometers bei einer einzigen tiefen Temp. mit dem Widerstande eines geeichten Thermometers vergleicht. (Ann. der Physik [4] 40. 635—67. 15/4. [23/1.] Charlottenburg. Physik. Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

W. E. Pauli, *Lichtelektrische Untersuchungen an fluorescierenden Substanzen.* Bei vielen Stoffen ist gleichzeitig Fluorescenzvermögen und lichtelektrische Empfindlichkeit festgestellt worden (z. B. STARK und STEUBING, Physikal. Ztschr. 9. 481; C. 1908. II. 750). Einen genetischen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen kann man jedoch nur dann folgern, wenn nachgewiesen ist, daß die gleichen Strahlen, die selektiv die Fluorescenz erregen, auch den lichtelektrischen Effekt verursachen. Ferner muß zwischen dem sogenannten aktinodielektrischen Effekt (LENARD und SAELAND, Ann. der Physik [4] 28. 476; C. 1909. I. 1222) und dem photoelektrischen unterschieden werden. Vorverss. zeigten, daß tatsächlich sehr viele Stoffe, die fluorescieren, auch den photoelektrischen Effekt zeigen. Sorgfältige Verss. bei spektraler Zerlegung des erregenden Lichtes (Quecksilberlampe) ergaben jedoch, daß ein Zusammenhang zwischen der Erregungsverteilung für Fluorescenz und Elektronenemission nicht besteht. Zu diesen quantitativen Verss. dienen die Substanzen *Anthracen*, *2,5-Dimethoxybenzalindandion*, *m-Aminocyanstilben*, *2,5-Dimethoxycyanstilben*. Auf einige theoretische Überlegungen, die einen Zusammen-

hang zwischen den beobachteten Effekten und dem räumlichen Bau der Molekeln betreffen, kann im Referat nicht eingegangen werden. (Ann. der Physik [4] 40. 677—700. 15/4. [24/1.] Jena. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. Sommerfeld, *Der Zeemaneffekt eines anisotrop gebundenen Elektrons und die Beobachtungen von Paschen-Back*. Die Abhandlung bringt eine theoretische Deutung der Ergebnisse von PASCHEN und BACK (S. 374). Die Grundannahme besteht in folgendem: Ein Elektron ist quasielastisch an seine Ruhelage gebunden. Die Bindung ist jedoch nicht isotrop, sondern anisotrop, derart, daß dem Elektron drei zueinander senkrechte Hauptschwingungsrichtungen zukommen, deren Schwingungsfrequenzen wenig voneinander abweichen. Die Ausführung dieses Gedankens, wie die theoretischen Ergebnisse lassen sich im Referat nicht kurz wiedergeben. (Ann. der Physik [4] 40. 748—74. 15/4. [6/2.]) SACKUR.

Walther Gerlach, *Zur Kritik der Strahlungsmessungen*. I. VALENTINER hat kürzlich die Verss. des Vfs. einer absprechenden Kritik unterzogen (Ann. der Physik [4] 39. 489; C. 1912. II. 1601). Es wird nachgewiesen, daß diese Einwände unberechtigt sind, da einige Vorversuche, die nunmehr veröffentlicht werden, die von VALENTINER vermuteten Fehlerquellen ausschließen. (Ann. der Physik [4] 40. 701—10. 15/4. [13/1.] Tübingen. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

William Jacob Jones, Arthur Lapworth und Herbert Muschamp Lingford, *Der Einfluß des Wassers auf die Partialdrucke des Chlorwasserstoffs oberhalb seiner alkoholischen Lösungen*. Um einen weiteren Beitrag über den Zustand des Chlorwasserstoffs in A. in Ggw. von wenig W. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2242; C. 1912. I. 702) zu gewinnen, wurden die Partialdrucke des HCl im gesättigten Dampf alkoh. Lsgg. bei 25° durch Fortführung des Dampfes im H-Strom bestimmt. Die mit wachsender Konzentration schnell, aber langsamer als bei wss. Lsgg. wachsenden Partialdrucke werden durch kleine Mengen W. sehr beträchtlich vermindert, wobei die relative Abnahme mit abnehmender HCl-Konzentration wächst. Da die DUHEMSche Gleichung: $d \log p/dx + x \cdot d \log P/dx = 0$ zur Berechnung der Werte nur für ein kleines Intervall ausreicht, wurde sie mittels:

$$d \log p/dx = a' + b'x + d'x^2$$

in die Gleichung: $\log P = a_0 \log x + b_0x + d_0x^2 + k_0$ übergeführt, welche nach der Konstantenbest. in:

$$\log 10P = 1,284 \log X + 0,01106X + 0,000115X^2 - 0,256$$

übergeht; hiernach läßt sich der gefundene Partialdruck des HCl (P) aus der Zahl der Grammoles HCl per Grammol Alkohol ($x = X/100$) mit befriedigender Übereinstimmung berechnen. Ersetzt man x durch die Volumennormalität n , so erhält man für $\pi = 100P$ und $C = 10n$: $\log \pi = a \log C + bC + dC^2 + k$; diese Gleichung gilt auch für die wasserhaltigen Lsgg., abgesehen von den kleinsten HCl-Konzentrationen, bei denen zu kleine Werte gefunden werden. Die Konstanten der Gleichung lassen sich durch die Volumnormalität des W. w ausdrücken:

$$a = 1,3171 + 1,0306w + 0,3907w^2; \quad 10^3b = 3,847 - 12,11w - 3,851w^2; \\ 10^4d = 1,2633 + 0,398w + 0,10798w^2; \quad k = 0,4392 - 1,2481w - 0,5014w^2.$$

Ein direkter Vergleich mit den früher nach anderen Methoden erhaltenen

Resultaten ist zurzeit nicht möglich, da das neue Verf. nur bei höheren Konzentrationen befriedigende Resultate geliefert hat.

Einige Daten seien hier angegeben, wobei unter HCl und H₂O die Grammole per 1 l und unter P der Partialdruck des HCl stehen:

| HCl | H ₂ O | P | HCl | H ₂ O | P | HCl | H ₂ O | P | HCl | H ₂ O | P |
|-------|------------------|------|-------|------------------|------|-------|------------------|-------|-------|------------------|--------------------|
| 3,188 | 0,000 | 4,69 | 2,390 | 0,000 | 2,65 | 1,168 | 0,000 | 0,806 | 0,751 | 0,000 | 0,419 |
| 3,181 | 0,529 | 4,35 | 2,395 | 0,537 | 2,25 | 1,171 | 0,285 | 0,634 | 0,752 | 0,579 | 0,158 ¹ |
| 3,191 | 1,132 | 3,86 | 2,392 | 1,150 | 1,74 | 1,165 | 0,548 | 0,506 | 0,275 | 0,000 | 0,104 |
| 3,195 | 2,452 | 2,50 | 2,392 | 1,920 | 1,19 | 1,170 | 1,173 | 0,241 | 0,274 | 0,288 | 0,036 ² |

¹ ber. 0,22.

² ber. 0,06.

(Journ. Chem. Soc. London 103. 252—63. Februar. Manchester. Univ. Chem. Labb.)

FRANZ.

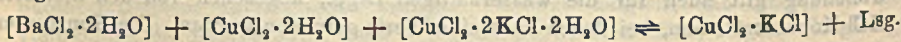
R. Nasini und F. Ageno, *Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdämpfen und Kochen ihrer gesättigten Lösungen in Gegenwart der festen Phase.* (Gazz. chim. ital. 43. I. 249—58. — C. 1912. II. 1186.)

BYK.

F. A. H. Schreinemakers und J. Milikan, *Über einige Oxyhaloide. System CaCl₂-CaO-H₂O.* Bei 10 und 25° treten außer [CaCl₂·6H₂O] und [Ca(OH)₂] als feste Phasen die *Calciumoxychloride* [CaCl₂·3CaO·16H₂O] und [CaCl₂·CaO·2H₂O] auf; ersteres wurde von SCHREINEMAKERS und FIGEE früher (Chemisch Weekblad 8. 683; C. 1911. II. 1513) als [CaCl₂·4CaO·14H₂O] beschrieben. Bei 50° können außer [CaCl₂·2H₂O] und [Ca(OH)₂] noch die *Calciumoxychloride* [CaCl₂·OH·½H₂O] (oder [CaCl₂·CaO·2H₂O]) und [CaCl₂·OH·2H₂O] auftreten. — *System CaBr₂-CaO-H₂O.* Außer [CaBr₂·6H₂O] und [Ca(OH)₂] können bei 25° die *Calciumoxybromide* [CaBr₂·3CaO·16H₂O] und [3CaBr₂·4CaO·16H₂O] auftreten. — *System BaCl₂-BaO-H₂O.* Außer [BaCl₂·2H₂O] und [Ba(OH)₂·8H₂O] wurde bei 30° nur das *Bariumoxychlorid* [BaCl₂·BaO·5H₂O] gefunden — *System BaBr₂-BaO-H₂O.* Bei 25° tritt außer [BaBr₂·2H₂O] und [Ba(OH)₂·8H₂O] das *Bariumoxybromid* [BaBr₂·BaO·5H₂O] auf. — *System BaJ₂-BaO-H₂O.* Außer [BaJ₂·7H₂O], [BaJ₂·2H₂O] und [Ba(OH)₂·8H₂O] tritt bei 25° das *Bariumoxyjodid* [BaJ₂·BaO·9H₂O] auf. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wis. en Natk. Afd. 21. 83—84. 6/6. [25/5.] 1912; Sep. vom Vf.)

GROSCHUFF.

F. A. H. Schreinemakers und Frl. W. C. de Baat, *Über das quaternäre Gleichgewicht KCl-CuCl₂-BaCl₂-H₂O.* (Vgl. Chemisch Weekblad 5. 801; C. 1908. II. 1916; Ztschr. f. physik. Ch. 65. 586; C. 1909. I. 972; SCHREINEMAKERS, Chemisch Weekblad 5. 847; C. 1909. I. 136; Ztschr. f. physik. Ch. 66. 687; C. 1909. II. 328.) In dem ternären System KCl-BaCl₂-H₂O treten bei 40 und 60° als feste Stoffe [KCl] und [BaCl₂·2H₂O], in dem ternären System CuCl₂-BaCl₂-H₂O bei 40 und 60° [CuCl₂·2H₂O] und [BaCl₂·2H₂O], in dem ternären System KCl-CuCl₂-H₂O (vgl. MEYERHOFFER, Ztschr. f. physik. Ch. 3. 336; 5. 97; C. 89. I. 738; 90. I. 817) außer [KCl] und [CuCl₂·2H₂O] bei 40° [CuCl₂·2KCl·2H₂O], bei 60° [CuCl₂·KCl], und in dem quaternären System außer [KCl], [CuCl₂·2H₂O] und [BaCl₂·2H₂O] bei 40° [CuCl₂·2KCl·2H₂O], bei 60° [CuCl₂·KCl] auf. Bei 55,7° findet folgende Phasenreaktion bei Wärmezuzug und -abfuhr statt:



(Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 21. 326—31. 12/10. [28/9.*] 1912; Sep. vom Vf.)

GROSCHUFF.

F. A. H. Schreinemakers und J. C. Thonus, *Das System HgCl₂-CuCl₂-H₂O.* Vf. bestimmten die Isotherme bei 35°. Ein Doppelsalz tritt nicht auf. Löslichkeit

in Wasser bei 35° [HgCl_2] 8,51% HgCl_2 ; [$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 44,47% CuCl_2 ; ternärer Sättigungspunkt [$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HgCl}_2$] 21,49% CuCl_2 u. 50,45% HgCl_2 . (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 21. 332—33. 12/10. [28/9.*] 1912; Sep. von Vff.) GROSCHUFF.

F. A. H. Schreinemakers und D. J. van Prooije, *Das System Natriumsulfat-Mangansulfat-Wasser bei 35°*. Es wurden zwei *anhydrische Doppelsalze* (MnSO_4)₆·(Na_2SO_4)₁₀ und $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{Na}_2\text{SO}_4)_3$ (im folgenden mit $\text{D}_{6,10}$ und $\text{D}_{1,3}$ bezeichnet) neu aufgefunden, während die früher beschriebenen Doppelsalze $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nicht erhalten werden konnten. Löslichkeit in W. bei 35° [$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$] 39,45% MnSO_4 ; [Na_2SO_4] 33% Na_2SO_4 ; ternäre Sättigungspunkte [$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{D}_{6,10}$] 32,76% MnSO_4 und 7,71% Na_2SO_4 ; [$\text{D}_{6,10} + \text{D}_{1,3}$] 13,96% MnSO_4 und 21,91% Na_2SO_4 ; [$\text{D}_{1,3} + \text{Na}_2\text{SO}_4$] 5,11% MnSO_4 und 30,52% Na_2SO_4 . Die beiden Doppelsalze sind in W. unzers. l. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 21. 1367—69. 10/4. [22/3.*]; Sep. von Vff.) GROSCHUFF.

Ed. Chauvenet, *Über die Oxychloride des Zirkoniums*. (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 536—44. März. — C. 1912. I. 1689; II. 17.) DÜSTERBEHN.

Witold Broniewski, *Über die kritischen Punkte des Eisens*. Da zur Best. der kritischen Punkte des Eisens bisher immer nur technisches, mehr oder weniger unreines Eisen verwendet worden ist, so wird die Temperaturabhängigkeit verschiedener Eigenschaften des reinen, elektrolytisch gewonnenen Eisens auf automatischem Wege festgelegt. Die Erhitzung u. Abkühlung der Eisenstäbe erfolgte in einer Wasserstoffatmosphäre, die auf Eisen so gut wie ohne Einw. ist, in einem elektrischen Ofen.

Die *thermo-elektrische Kraft dieses Eisens* gegen Kupfer zeigt einen kritischen Punkt bei 730°, die gegen Platin einen solchen bei 1020°. Die *Temperaturkurve des elektrischen Widerstandes* weist zwischen 750 und 850° eine stetige Änderung der Richtung auf, die wohl nur schwer einem kritischen Punkte zuzuschreiben ist. Eine Unstetigkeit zeigt sich aber bei 950 und 1020°. Die *Ausdehnungskurve* weist bei 950° ein Maximum auf, dem eine Kontraktion folgt. Die Größe dieser Kontraktion scheint von den Erhitzungsbedingungen abzuhängen, wie schon andere Forscher bemerkt haben. Die *thermische Abkühlungskurve* zeigt bei 890° einen Haltepunkt und einen schwachen Richtungswechsel bei ungefähr 700°.

Das hier gefundene Verhalten des Eisens kann durch die Hypothese von C. BENEDICKS, nach der das β -Eisen eine feste Lsg. von γ - in α -Eisen ist, nur teilweise erklärt werden. Man nimmt wohl am besten an, daß das α -Eisen bis 730° stabil ist und in diesem Punkte zu dissoziieren beginnt. Hier liegt der kritische Punkt der thermoelektrischen Kraft und der Beginn der magnetischen Umwandlung. Ein β -Eisen würde bis 950° stabil sein, wo sich die kritischen Punkte des elektrischen Widerstandes und der Ausdehnung, ein thermischer Haltepunkt und das Ende der magnetischen Umwandlung befinden. Das γ -Eisen würde oberhalb 1020° stabil sein. Hier liegen die kritischen Punkte des elektrischen Widerstandes und der thermoelektrischen Kraft. Zwischen 730 und 950° würde man eine kontinuierliche feste Lsg. von α - in β -Eisen haben, zwischen 950 und 1020° eine feste Lsg. von β - in γ -Eisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 699—702. [3/3.*]) MEYER.

L. Guillet und A. Portevin, *Über einige Eigenschaften eines industriellen Elektrolyteisens*. Im Anschluß an vorst. Ref. wird über die Unters. einiger Eigenschaften eines technischen Elektrolyteisens berichtet, das weder C, Mn, Si u. S

enthielt, wohl aber 0,025 P und 0,011 As. Das Eisen ist von der Elektrolyse her mit H_2 übersättigt, sehr brüchig u. besitzt u. Mk. ein charakteristisches Aussehen. Nach 2-stdg. Erhitzen auf 900° ist die Härte von 140 auf 90 gesunken und die mikroskopische Struktur n. geworden. Die *thermischen Haltepunkte* des ursprünglichen Eisens lagen beim Erwärmen bei 791 und 937° , beim Abkühlen bei 902 u. 778° , die des erhitzten Eisens bei 788 und 932° , bezw. bei 902 und 778° . Der Einfluß des absorbierten Wasserstoffes ist also unmerklich. Beim Erwärmen beobachtet man nicht reproduzierbare Haltepunkte bei 530 und 690° , die wohl dem Einflusse des gel. Gases zuzuschreiben sind.

Es werden noch einige *Messungen des elektrischen Widerstandes* ausgeführt, und daraus wird durch Vergleich mit der bekannten spezifischen Leitfähigkeit des reinen Eisens berechnet, daß das untersuchte Elektrolyteisen $0,006\%$ Wasserstoff in fester Lsg. enthielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 702—5. [3/3.*])

MEYER.

T. Roland Briggs, *Die elektrochemische Erzeugung von kolloidalem Kupfer*. Das sogenannte *allotrope Kupfer*, das SCHÜTZENBERGER durch Elektrolyse einer essigsäuren Kupfersalzlsg. erhalten hatte, von KOHLRAUSCH aber sehr kritisch betrachtet worden war, soll nach C. BENEDICKS eine feste Lsg. von Essigsäure in gewöhnlichem Kupfer sein. Aus einem Vergleich mit anderen bekannten kolloidalen Formen und auf Grund seines Verhaltens und seiner Darst. ist es jedoch wahrscheinlich, daß dieses „allotrope Kupfer“ ein kolloidales Hydrogel des normalen Metalles ist. Die B. des kolloidalen Cu bei der Elektrolyse einer Cu-Acetatlg. ist nur in Ggw. einer gelatinösen, kolloidalen Substanz möglich, die wahrscheinlich das durch Hydrolyse entstandene $Cu(OH)_2$ ist. Daß in den Cu-Acetatlgg. eine derartige gelatinöse, kolloidale Substanz existiert, konnte durch Emulsionsverss. mit Bzl. gezeigt werden. Auf Grund dieser Annahme lassen sich alle Eigenschaften des SCHÜTZENBERGERSCHEN „allotropen“ Cu und des BENEDICKSSCHEN Acetatkupfers erklären.

Sehr schön gefärbte *Cu-Niederschläge* lassen sich auf elektrolytischem Wege erzielen, wenn man sorgfältig gereinigte Cu-Elektrode in einer 1% ig. Cu-Acetatlg. elektrolysiert, die auf 325 cem Lsg. 1 g Gelatine enthält. Wenn man den Niederschlag dieses hellbraunen *Gelatinekupfers* sorgfältig in W. auswäscht und dann in eine 5% ig. Cu-Acetatlg. hineinbringt, so ändert er seine Farbe bis Hellblau oder Olivegrün. Diese letzte Farbenänderung, die „Entwicklung“, scheint auf einer Absorption des durch Hydrolyse in der Entwicklerlg. entstandener $Cu(OH)_2$ durch das elektrolytisch niedergeschlagene Cu-Häutchen zu beruhen. Unter besonderen Umständen kann das Cu auch rot, braun oder golden gefärbt werden. Auch Messing und Platin lassen sich auf diese Weise anfärben. (Journ. of Physical Chem. 17. 281—319. April. CORNELL Univ.)

MEYER.

B. Bianu, *Über die von den α -Strahlen hervorgerufene Sekundärstrahlung*. (Vgl. BIANU, WERTENSTEIN, S. 226.) Vf. hat Messungen des Stromes ausgeführt, den die *Sekundärstrahlung* aus einer von Polonium α -Strahlen getroffenen Metallfläche in einem Ionisationsgefäß erzeugt. Die Resultate beweisen die Existenz einer sehr leicht absorbierbaren negativen Strahlung, deren konstituierende Elektronen eine Geschwindigkeit von $1,8 \times 10^9$ cm/sek. besitzen. Die Natur der die Sekundärstrahlung produzierenden Metallplatte (untersucht wurden Al, Cu, Zn und Pb) beeinflußt nur wenig die Differenz zwischen den mit und ohne Anwendung eines Magnetfeldes erhaltenen Strömen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 785 bis 788. [10/3.*])

BUGGE.

Otto Ruff, *Über die Fluoride der Edelmetalle*. Diese Verb. bieten insofern Interesse, als sie die Darst. des Fluors auf rein chemischem Wege gestatten;

natürlich läge hierin nur dann ein Vorteil, wenn die Fluoride ohne Zuhilfenahme von elementarem F bereitet werden können. Dies ist indessen bisher nicht gelungen. Als einzige Elemente, bei denen die Achtwertigkeit erwiesen erscheint, dürften Osmium und Ruthenium zur Herst. von Octafluoriden besonders geeignet sein. — Verss. zur Darst. von Au- und Pt-Fluoriden (gemeinschaftlich mit W. Jeröch). Die Chloride von Ti, Sn etc. reagieren mit HF so, daß sich unter Freiwerden von HCl die Fluoride bilden. Es zeigte sich, daß *Goldchlorid*, Au_3Cl_4 , und *Platinchlorid*, $PtCl_4$, von HF weder in der Kälte, noch in der Wärme angegriffen werden. Desgleichen erfolgt keine Umsetzung mit geschm. *Kaliumdifluorid* (F. 250°). — Da Kieselfluorwasserstoffsäure stärker ist als HF, so erschien sie als recht geeignet. Das *kieselflußspatsaure Platinoxyd* von BERZELIUS führt seinen Namen mit Unrecht. Selbst sehr stark kieselflußsaure Lsgg. von Platindioxyd sind weitgehend hydrolysiert u. hinterlassen, selbst bei vorsichtigem Eindunsten, Platindioxydhydrat, das nur wenig Platinsilicofluorid enthält.

Ähnlich, wie Platintetrachlorid mit Alkalichloriden die Alkalisalze der Hexachlorplatinsäure liefert, konnte es bei Verwendung größerer Alkalifluoridkonzentration auch ein F-haltiges Additionsprod. geben; doch hat sich gezeigt, daß dies nicht der Fall ist. Beim Zusammengeben konz. Lsgg. von KF u. $PtCl_4$ fällt ein gelber, amorpher Nd. der annähernden Zus. $K_2(PtCl_6OH)$ (K-Salz der Pentachlorhydroplatinsäure). Offenbar neutralisiert das KF die in der Lsg. des neutralen Platintetrachlorids vorhandene Pentachlorhydroplatinsäure, während die schwächere Flußsäure frei wird. — Es dürfte sich auf diesem Wege ein Erfolg erzielen lassen, wenn es gelingt, entweder eine noch stärkere u. stärker komplexe Fluorwasserstoffsäure mit Au-, bezw. Pt-Oxyd zu verbinden, oder aber mol. Pt-, bezw. Au-Salze solcher komplexer SS. aufzufinden. — Einw. von F auf Os, Ru, Ir, Rh und Pd (gemeinschaftlich mit F. Eisner). Um diese Edelmetalle im F-Strom bis zur Rotglut erhitzen zu können, ohne Flußpatröhren zu benutzen, hat Vf. versucht, *künstliche fluorfeste Fluoridmassen* herzustellen. Die Fabrikation von Fluoridschiffchen gelang mit Hilfe einer M., die aus einem fein gepulverten Gemisch von 7 Tln. Kryolith und 3 Tln. LiF bestand. In solche Schiffchen wurde das Metall in Spänen eingewogen u. der Einw. von F in einem völlig trockenen Glasrohr ausgesetzt. Bei *Osmium* trat bei ca. 300° unter Erglügen eine Rk. ein, als deren Prod. sich an den kälteren Teilen des Glasrohrs eine gelbe Substanz niederschlug, die sich nach kurzer Zeit unter B. einer tiefschwarzen Substanz mit dem Glase umsetzte; an den erhitzten Stellen färbte sich das Glasrohr sofort schwarz. In fl. Luft erhält man ein festes, weißgelbes Kondensat, das wenig über Zimmertemp. zu einer gelben Fl. schmolz, sich aber dann alsbald mit dem Glase zu der schwarzen M. und SiF_4 umsetzte. Die von dem neuen Fluorid erhaltenen Mengen waren äußerst gering; am besten stimmen die Analysenzahlen auf ein Osmiumheptafluorid. — Bei der Fluorierung des *Rutheniums* zeigten sich dieselben Erscheinungen; auch waren die Eigenschaften des gebildeten Fluorids fast die gleichen, nur die Beständigkeit war wesentlich geringer. — *Iridium* reagiert mit F erst bei dunkler Rotglut; unter Aufglühen entsteht ein flüchtiges Fluorid in Form eines schweren weißen Dampfes. — Eines der gegen F beständigsten Platinmetalle ist das *Rhodium*, das selbst bei Rotglut nur wenig angegriffen wird. — Auch bei *Palladium* tritt erst bei Rotglut langsame Rk. ein. Es bedeckt sich mit einer gelbbraunen, krystallinen Kruste (wahrscheinlich Pd-Tetrafluorid). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 920–29. 12/4. [26/2.] Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Otto Ruff und Friedrich Wilhelm Tschirch, *Über die Fluoride des Osmiums*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Bei der Darst. der Osmiumfluoride in etwas größerem Maßstabe ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten. Diese bestanden besonders in

der Kostbarkeit der Ausgangsmaterialien (Os und F), ferner in dem Umstand, daß nicht nur ein Fluorid entsteht, sondern 2, bisweilen auch 3, u. schließlich in der Empfindlichkeit und teilweisen Flüchtigkeit der Fluoride. Die Empfindlichkeit der Fluoride gegen Glas machte es nötig, in Pt-Apparaten zu arbeiten, weshalb die Vorgänge nicht mit dem Auge verfolgt werden konnten. Auch fehlte es an geeigneten analytischen Methoden zur Best. von Os neben F, sowie zur Best. der Oxydationsstufe des Os. — Die drei Fluoride, welche bei der Behandlung von Os mit elementarem F entstehen, sind das Osmiumtetrafluorid OsF_4 , das Osmiumhexafluorid OsF_6 und das Osmiumoctafluorid OsF_8 . Ihre relativen Mengen erscheinen abhängig von der Temp., der Beschaffenheit des verwendeten Os und der Stärke des Fluorstroms. Bei ca. 250° erhält man allein OsF_6 und OsF_8 , und zwar das letztere in größerer Menge bei geringerer Stärke des F-Stroms; bei niedrigerer Temp. oder bei Verwendung eines weniger reaktionsfähigen Metalls wird mehr oder minder viel des Metalls nicht weiter als bis zum OsF_4 umgesetzt.

Durch einfaches Evakuieren des die Fluoride enthaltenden Pt-Rohrs bei Zimmertemp. läßt sich das OsF_6 aus dem Rohr entfernen und in einer durch fl. Luft gekühlten, absolut trockenen Glasvorlage auffangen. Man erhält es dann als feste, gelbe M., die bei $34,4^\circ$ zu einer gelbroten Fl. von eigentümlichem Geruch zusammenschmilzt, und bei $47,5^\circ$ unter Atmosphärendruck siedet. Mit der Darst. des OsF_6 sind die letzten Bedenken gegen die Achtwertigkeit des Osmiums beseitigt worden, die noch bestanden, weil die einzige bekannte Verb. des achtwertigen Os bisher OsO_4 war. Das OsF_6 ist auch die erste binäre Verb., in der acht gleiche einwertige Atome mit einem anderen verkettet sind. — Osmiumhexafluorid bleibt nach der Entfernung des OsF_6 im Rohr zurück, unter Umständen verunreinigt mit OsO_4 bzw. etwas OsO_3 . Diese Verunreinigung erschwert die Reindarst. so sehr, daß es noch nicht möglich ist, eine unter allen Umständen zum Ziele führende Vorschrift für die Darst. des OsF_6 zu geben. Am besten scheint es zu sein, das Platinrohr mit dem OsF_6 nach Entfernung des OsF_6 1 Stde. lang auf 50° zu erwärmen und gleichzeitig den Druck in seinem Innern auf etwa 20 mm zu halten. Das Fluorid sublimiert dann frei von dem flüchtigeren Tetroxyd an das kühl zu haltende Ende des Rohrs und setzt sich dort als hellgrüne Krystallmasse fest. Ganz geringfügige Änderung der Versuchsbedingungen führt häufig zu einer schwarzgrünen, manchmal teilweise schmierigen M., die OsO_3 und OsO_4 enthält. Das OsF_6 zeigt Kp. 202 bis 205° ; der F. liegt zwischen 50 und 120° .

Während sich das OsF_6 in W. klar löst, bildet das OsF_6 unter Ausscheidung von schwarzem Dioxyd HF und OsO_4 . Es läßt sich die Ggw. von OsF_6 in Octafluorid daher leicht feststellen. — Bei unvollständiger Fluorierung des Os hinterbleibt nach der Entfernung des Octa- und Hexafluorids stets ein Gemisch von Osmiumtetrafluorid und unverändertem Os. Die besten Ausbeuten an OsF_4 ergaben sich aus Os, das aus OsO_3 durch Reduktion in H_2 bei 250° bereitet war, indem man dieses mit der geringst möglichen Wärmezufuhr fluorierte. — Laugt man das Metall-Fluoridgemisch mit W. aus, nachdem man die anderen beiden Fluoride zuvor entfernt hat, so erhält man eine braune Lsg., in der sich das Os ausschließlich in vierwertiger Form befindet. Eine Lsg. von OsF_4 , die auf 1 Mol. OsF_4 noch 2 Mol. HF enthält, gibt, mit KOH neutralisiert, bei vorsichtigem Eindampfen ein gelbes, in Formen des regulären Systems krystallisierendes Salz, das wahrscheinlich ein solches der Osmiumhexafluorwasserstoffsäure ist. — Ein Gemisch zweier anderer Salze erhält man, wenn man Os mit KF oder NaF der Fluorierung unterwirft. Neben einem fast weißen Doppelsalz des OsF_6 , das sich in W. farblos löst und mit NaOH unter B. einer gelbgrünen Lsg. Ozon entwickelt, entsteht ein gelbbraunes Salz, das sich in W. braun löst und die Ozonrk. nicht zeigt.

Das verwendete Osmium war teils Handelsware, teils ein durch Reduktion

von OsO_4 und OsO_2 hergestelltes Präparat. Im Os des Handels waren 1,88% Fe und Spuren Oxyd vorhanden; ersteres stört nicht, da Ferrifluorid nicht flüchtig ist und sogar die Reaktionsfähigkeit des Os erhöht. Reines Os wird nur schwer angegriffen und liefert niedere Fluoride. — Vff. beschreiben eingehend die Gewinnung des Os durch Reduktion, die Darst. des *Fluors*, sowie die analytischen Verff., besonders die *Best. von Os neben F.* Zur *Best. der Wertigkeitsstufe des Os* werden die Lsgg. erst durch Titration mit $\frac{1}{100}$ -n. KMnO_4 zu achtwertigem Os oxydiert, dann zur Best. ihres Os-Gehaltes nach Zugabe von KJ durch Titration mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat zu vierwertigem Os reduziert. Bei Os-Fluoriden führt die einfache Oxydation mit KMnO_4 in saurer Lsg. zu weinrot gefärbten Lsgg. mit ungefähr sechswertigem Os; das Ende der Titration läßt sich nicht erkennen. Diese störende Färbung kann man sehr leicht dadurch vermeiden, daß man in sehr stark schwefelsaurer und w. Lsg. arbeitet; alsdann erfolgt die Entfärbung vollständig, wenn die Oxydation zu OsO_4 vollendet ist.

An Hand einer Skizze wird die Apparatur erläutert. Die Ausbeute an *Osmiumoctafluorid*, OsF_8 , beträgt auf 1 g verwendetes Os etwa 0,6 g. OsF_8 stellt eine bei Zimmertemp. citronengelbe, krystallinische, oberhalb $34,5^\circ$ gelbrote Substanz dar. Sein Dampf ist farblos, bildet aber, in feuchte Luft austretend, weiße Nebel, die sich wohl infolge einer Rk. mit deren Staubgehalt alsbald bläulich färben. Der Dampf verbreitet einen eigentümlichen Geruch, der in den Atmungsorganen einen metallischen Geschmack hinterläßt, reizt die Nasen- u. Augenschleimbäute äußerst intensiv und färbt organische Substanz allmählich schwarz; erzeugt, fl. oder fest auf die Haut gebracht, schwarze Flecke u. Brandwunden; F. (im zugeschm. Röhrchen) $34,4^\circ$. — Die Best. von Dampfdruck und Kp. wird im Original eingehend beschrieben; als mittlere Verdampfungswärme von $38-54^\circ$ fand man etwa 7101 cal. für 1 Mol. OsF_8 und 20,6 cal. für 1 g OsF_8 . Als Molekulargröße ergab sich (DD-Best. nach VICTOR MEYER) 355 im Mittel, während der theoretische Wert für OsF_8 343 ist. Da der einzige den Bestst. anhaftende Fehler — kleine Substanzverluste vor der Best. — diesen Wert nur erhöhen konnte, so erscheint hiermit die Richtigkeit der Formulierung als OsF_8 und die Achtwertigkeit des Os ausreichend erwiesen.

Um das Verhalten des OsF_8 gegenüber anderen Elementen festzustellen, setzte man diese der Einw. seines Dampfes aus. Au, Pt, Cu und Ag behalten in der Kälte ihren Metallglanz, verfärben sich aber beim Erhitzen und überziehen sich, wie die meisten anderen Elemente, mit einer schwarzen Schicht aus einem niederen Osmiumfluorid (Os-Fluorür) und etwas Os. Au und Pt zeigen sich nach Entfernung des Überzuges nicht angegriffen. Beim Ag ließ sich die B. von Fluorsilber nachweisen. Zn, Hg, Cr und Al bedecken sich schon in der Kälte mit grauem, allmählich schwarz werdendem Osmiumfluorür; stärker werden Ni, Sn, Fe, Mn und Mg angegriffen, noch stärker Pb und Si. Am empfindlichsten gegen OsF_8 -Dämpfe sind Sb, As und gelber P, welche flüchtige Fluoride geben. Roter P reagiert in ähnlicher Weise erst beim Erwärmen. Eine Einw. des Fluorids auf C und J konnte nicht festgestellt werden. Organische Substanzen werden überaus heftig angegriffen; Papier wird augenblicklich geschwärzt, Paraffinöl sogar unter Feuererscheinung verbrannt. — In W. löst sich das Fluorid farblos unter Hydrolyse; die Lsg. riecht nach Osmiumtetroxyd. NaOH löst mit gelbroter Farbe. Konz. H_2SO_4 nimmt ohne Fällung auf, doch riecht auch diese Lsg. nach OsO_4 . Mit Alkalifluoriden verbindet sich OsF_8 außerordentlich leicht zu salzartigen Verb., die sich mit NaOH unter Entw. von ozonhaltigem Sauerstoff zers. Beim Erhitzen im Platinrohr beginnt OsF_8 schon von etwa 225° ab langsam zu zerfallen; größer wird die Zerfallsgeschwindigkeit erst oberhalb 400° .

Osmiumhexafluorid, OsF_6 , entsteht in anscheinend größerer Menge, wenn der

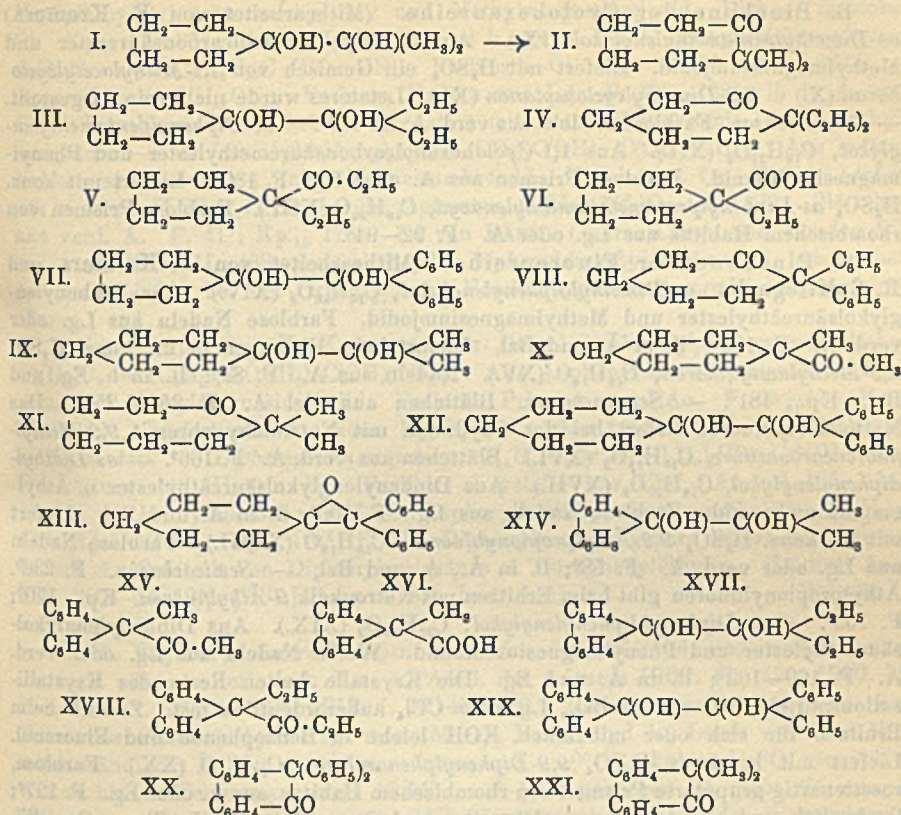
Fluorstrom ein schwächerer ist; es ist zunächst stets verunreinigt durch OsO_4 und OsO_3 . Vff. beschreiben die vollkommene Trennung von diesen Nebenprodukten. Eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes war nicht möglich, da das Schmelzröhrchen schon unterhalb 50° schwarz wurde; der Schmelzpunkt liegt oberhalb 50° und unterhalb 120° . Auch die Best. des Kp., bezw. Dampfdrucks stieß auf erhebliche Schwierigkeiten. Wie SiF_4 in W. einen weißen Schlauch von SiO_2 bildet, so bildet OsF_6 einen braunschwarzen Schlauch von OsO_3 ; es wird durch konz. H_2SO_4 unter Abspaltung von OsO_4 und HF und Ausscheidung von OsO_2 zers. Der Kp. liegt bei Atmosphärendruck bei etwa $202\text{--}205^\circ$. An feuchter Luft wird der Dampf grau und färbt alle Gegenstände, die nicht vollkommen trocken sind, insbesondere die Haut, sofort sehr dauerhaft schwarz. Festes Fluorid gibt in H_2SO_4 eine dunkelviolette Lsg., in NaOH eine gelbrote. — In der für OsF_6 benutzten Apparatur haben Vff. auch den Dampfdruck des *Osmiumtetroxyds*, OsO_4 , bestimmt; der Kp. unter Atmosphärendruck ergab sich zu 130° ; F. 45° . — *Osmiumtetrafluorid*, OsF_4 , erhält man bei unvollständiger Fluorierung des Metalls; zur Darst. eignet sich ein weniger reaktionsfähiges Metall, das bei etwa 280° fluoriert wird. Man löst den Rückstand in Schiffchen (schwarzbraunes Pulver) in W.; OsF_4 geht in Lsg. Die Lsg. reagiert sauer und enthält etwas mehr F, als dem Verhältnis $\text{Os} : \text{F} = 1 : 4$ entspricht (Hydrolyse). Das Vorhandensein von OsF_4 ist aber kaum zweifelhaft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 929—49. 12/4. [26/2.] Danzig. Anorg. und elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) JOST.

Organische Chemie.

Hans Meerwein, *Über unsymmetrische cyclische und acyclische Pinakone und deren Umlagerungsprodukte; ein Beitrag zur Kenntnis der Pinakolinumlagerung.* (Zweite Mitteilung.) (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. 376. 152; C. 1910. II. 1600.) Vf. hat früher gezeigt, daß das as. Dimethyltetramethylenglykol oder 1-Isopropylcyclopentan-1,6-diol (I.) bei der Pinakolinumlagerung unter Erweiterung des fünfgliedrigen Ringes zum sechsgliedrigen in das 2,2-Dimethylcyclohexanon (II.) übergeht.

Die weitere Verfolgung dieser Rk. hat eine Reihe überraschender und bemerkenswerter Tatsachen ergeben, die zugleich einen tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus der Pinakolinumlagerung gestatten. Die wichtigsten hierauf bezüglichen Resultate können kurz in folgenden Sätzen zusammengefaßt werden. 1. Bei der Pinakolinumlagerung treten keine isolierbaren, charakterisierungsfähigen Zwischenprodd. wie Trimethylendervivate oder Äthylenoxyde auf, dieselbe ist vielmehr als eine wahre intramolekulare Atomumlagerung zu betrachten. 2. Das Verhalten der cyclischen Pinakone bei der Pinakolinumlagerung stellt lediglich einen Spezialfall einer allgemeinen, auch bei den acyclischen Pinakonen herrschenden Gesetzmäßigkeit dar. 3. Der Verlauf der Pinakolinumlagerung wird je nach dem Bau der Pinakone von verschiedenen Faktoren bestimmt. Derselbe hängt bei den symmetrischen Pinakonen vom allgemeinen Typus $\text{RR}_1\text{C}(\text{OH})\text{—C}(\text{OH})\text{RR}_2$ ausschließlich ab von der verschiedenen Wanderungsleichtigkeit der Radikale R und R_1 , bei den unsymmetrisch gebauten Pinakonen der Formel $\text{RRC}(\text{OH})\text{—C}(\text{OH})\text{R}_1\text{R}_2$ ist er dagegen bedingt durch die verschiedene Haftfestigkeit der beiden Hydroxylgruppen. 4. Das Studium der Pinakolinumlagerung ermöglicht es nicht nur, den verschiedenen Grad der Haftfestigkeit der Hydroxyle in unsymmetrischen Pinakonen experimentell zu ermitteln, sondern, da derselbe in erster Linie abhängig ist von der verschiedenen Affinitätsbeanspruchung der mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbundenen Radikale, so ist damit gleichzeitig eine einfache Methode gegeben, die Radikale in bezug auf ihre Affinitätsbeanspruchung miteinander zu vergleichen.

Die eingehende Erörterung dieser theoretischen Fragen und ihre Ableitung aus den Ergebnissen des experimentellen Teils läßt sich im kurzen Referat nicht wiedergeben.



Experimenteller Teil. I. Cyclische Pinakone. A. Pinakone der Cyclopentanreihe. (Mitbearbeitet von H. Probst.) *as*-Diäthyltetramethylglykol, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (III.). Aus 1,1-Cyclopentanolcarbonsäuremethylester u. Äthylmagnesiumbromid. Nadeln aus PAe. F. 39,5°; Kp.₂₅ 136°; wl. in W., ll. in den üblichen organ. Lösungsmitteln. Liefert beim Eintragen in auf -10° abgekühlte, konz. H_2SO_4 ein Gemisch von 2,2-Diäthylcyclohexanon u. 1,1-Äthylpropionylcyclopentan, die durch Krystallisation der Semicarbazone aus A. getrennt werden. — 2,2-Diäthylcyclohexanon, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (IV.). Farbloses Öl von campher- u. menthonartigem Geruch. Kp.₁₅ 93,5°; D.₂₀ 0,9236; n._D²⁰ = 1,4621. — Semicarbazone, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}_3$. Rhombische Blättchen aus A. F. 202–203°; swl. in den meisten Lösungsmitteln außer A. Das Diäthylcyclohexanon liefert bei der Oxydation mit HNO_3 α, α -Diäthyladipinsäure. Rosetten gespitzter Prismen aus verd. HNO_3 . F. 90–92°; zwl. in W. — $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ Ag. Krystallinische, kugelige Aggregate. — 1,1-Äthylpropionylcyclopentan, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (V.). Öl. Kp.₁₆ 86°. Riecht campher- und menthonartig. — Semicarbazone, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}_3$. Nadeln aus verd. A. F. 148°; ll. in h. Lg. und in Ä. Äthylpropionylcyclopentan liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure 1,1-Äthylcyclopentan-carbonsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (VI.). Farbloses, dickes Öl. Kp.₁₆ 132°. Nadeln vom F. -8°. — *as*-Diphenyltetramethylglykol, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (VII.). Aus 1,1-Cyclopentanolcarbonsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid. Farblose, prismatische Krystalle von rhombischem Habitus

aus A. od Lg. F. 125°. Liefert beim Eintragen in k., konz. H_2SO_4 2,2-Diphenylcyclohexanon, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$ (VIII.). Farblose Nadeln aus A. oder Lg. F. 99°; wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_3$. Nadeln aus A. F. 240°.

B. Pinakone der Cyclohexanreihe. (Mitbearbeitet von F. Kremers.) *as-Dimethylpentamethylenglykol* (IX.). Aus 1,1-Cyclohexanolcarbonsäureester und Methylmagnesiumjodid. Liefert mit H_2SO_4 ein Gemisch von 1,1-Methylacetylcyclohexan (X.) u. 2,2-Dimethylcycloheptanon (XI.). Letzteres wurde nicht rein dargestellt. — *Semicarbazon*. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 169°. — *as-Diphenylpentamethylenglykol*, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (XII.). Aus 1,1-Cyclohexanolcarbonsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid. Farblose Prismen aus A. oder Lg. F. 130°. Liefert mit konz. H_2SO_4 *as-Diphenylpentamethylenäthylenoxyd*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$ (XIII.). Farblose Prismen von rhombischem Habitus aus Lg. oder A. F. 92–94°.

C. Pinakone der Fluorenreihe. (Mitbearbeitet von F. Kremers und R. Splittegarb.) *as-Dimethyldiphenylenglykol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (XIV.). Aus Diphenylenglykolsäureäthylester und Methylmagnesiumjodid. Farblose Nadeln aus Lg. oder verd. A. F. 101°; ll. in Ä. und Bzl. Liefert beim Eintragen in k., konz. H_2SO_4 9,9-Methylacetylfluoren, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ (XV.). Nadeln aus A. F. 89°; ll. in h. Eg. und Bzl. Kp.₁₈ 181°. — *Semicarbazon*. Blättchen aus viel A. F. 254–256°. Das Methylacetylfluoren liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit 9,9-Methylfluorencarbonsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (XVI.). Blättchen aus verd. A. F. 166°. — *as-Diäthyl-diphenylenglykol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (XVII.). Aus Diphenylenglykolsäureäthylester u. Äthylmagnesiumbromid. Farblose Nadeln aus Lg. F. 106°; ll. in A. und Bzl. Liefert mit k., konz. H_2SO_4 9,9-Äthylpropionylfluoren, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$ (XVIII.). Farblose Nadeln aus Lg. oder verd. A. F. 58°; ll. in Ä., A. und Bzl. — *Semicarbazon*. F. 236°. Äthylpropionylfluoren gibt beim Erhitzen mit Natronkalk 9-Äthylfluoren. Kp.₁₈ 170°; F. 105°. — *as-Diphenyldiphenylenglykol*, $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (XIX.). Aus Diphenylenglykolsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid. Weiße Nadeln aus Lg. oder verd. A. F. 160–162°; ll. in Ä. und Eg. Die Krystalle halten Reste des Krystallisationsmittels, namentlich Bzl., Lg. oder CCl_4 außerordentlich fest. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit alkoh. KOH leicht in Benzophenon und Fluorenol. Liefert mit k., konz. H_2SO_4 9,9-Diphenylphenanthron, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}$ (XX.). Farblose, rosettenartig gruppierte Prismen von rhombischem Habitus aus A. oder Eg. F. 197°; ll. in Bzl., wl. in Ä. Ist von WERNER und GROB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2887; C. 1904. II. 1309) als *sym-Diphenyldiphenylenäthylenoxyd* angesehen worden (vgl. ACREE, Amer. Chem. Journ. 33. 183; C. 1905. I. 878). Ebenso wurde die von ZINCKE und TROPP (LIEBIGS Ann. 362. 242; C. 1908. II. 951) aus 9,10-Dimethyldioxydihydrophenanthren durch Wasserabspaltung erhaltene und als 1,2-o-Diphenylen-1,2-dimethyläthylenoxyd beschriebene Verb. als 9,9-Dimethylphenanthron (XXI.) erkannt. Beim Schmelzen mit Ätzkali liefert diese Verb. α -Isopropyl-*o*-phenylbenzoesäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$. Blättchen aus verd. A. F. 104–106°; ll. in Ä. und Bzl. Ebenso sind die (l. c.) als 1,2-o-Diphenylen-1,2-diäthyl-, -1,2-dipropyl- u. -1,2-dibenzyläthylenoxyd beschriebenen Verbb. in Wirklichkeit 9,9-Diäthyl-, 9,9-Dipropyl- und 9,9-Dibenzylphenanthron (analog XXI.).

II. Acyclische Pinakone. (Mitbearbeitet von R. Splittegarb.) *as-Dimethyldiäthylglykol*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus α -Oxyisobuttersäuremethylester u. Äthylmagnesiumbromid. Farbloses, dickes Öl. Kp.₁₉ 99–101°; wl. in W. (α -Oxyisobuttersäure; Kp.₁₂ 114°. *Methylester*; Kp. 137°. Mit W. in jedem Verhältnis mischbar). Das Dimethyldiäthylglykol liefert mit k., konz. H_2SO_4 Äthyltertiäramylketon, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O} = (\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}-\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Dünnes Öl. Kp. 150,5–152°; Kp.₁₁ 40°; D.²⁰ 0,8298. In k. W. leichter l. als in w. W. — *Semicarbazon*, $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{ON}_3$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 98°; ll. in A. u. Ä. Das Keton liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit Dimethyläthyllessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. Farbloses Öl. Kp. 186

bis 188°; F. —18°. — $C_6H_{11}O_2Ag$. — *Methyläthylglykolsäure*. Aus Methyläthylketoncyanhydrin. Kp.₁₆ 133—134°. — *Methylester*; Kp. 151,6—152°. — *Äthylester*; Kp. 162°. — *Trimethyläthylglykol*, $C_7H_{16}O_2 = (CH_3)_2C(OH) - C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$. Aus Methyläthylglykolsäuremethylester und Methylmagnesiumjodid. Dickes, farbloses Öl. Kp.₂₁ 94—95°; zll. in W. Liefert mit k., konz. H_2SO_4 *Methyltertiäramylketon*, $C_7H_{14}O = (CH_3)_2(C_2H_5)C - CO - CH_3$. Farbloses Öl. Kp. 130,6°; D.²⁰ 0,8243. — *Semicarbazon*, $C_8H_{17}ON_3$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 136—138°; ll. in A. und Chlf. Das Keton liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit Dimethyläthyl-essigsäure. — *as-Dimethyldiphenylglykol*, $(CH_3)_2C(OH) - C(OH)(C_6H_5)_2$. Aus α -Oxyisobuttersäureester und Phenylmagnesiumbromid. Nadeln aus Lg. F. 91°. Liefert mit k., konz. H_2SO_4 *1,1,1-Diphenylmethylacetone*, $(C_6H_5)_3C - CO - CH_3$. Blättchen aus verd. A. F. 41°; Kp.₁₆ 176°. Ist von PARRY (Journ. Chem. Soc. London 99. 1172; C. 1911. II. 438) irrtümlich als *Diphenyldimethyläthylendioxyd* beschrieben worden. Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit α, α -Diphenylpropion- säure.

(Mitbearbeitet von F. Kremers.) *as-Dimethyldiphenylglykolmonomethyläther*, $C_{17}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(OCH_3) \cdot C(OH)(CH_3)_2$. Aus Diphenylmethoxyessigsäuremethylester und Methylmagnesiumjodid. Farblose Prismen aus PAe. F. 45—47°; Kp.₁₆ 181—182°. Liefert mit k., konz. H_2SO_4 das vorher beschriebene 1,1,1-Diphenylmethylacetone. — *Diphenylbromessigsäure*, $C_{14}H_{11}O_2Br = (C_6H_5)_2CBr \cdot COOH$. Aus Benzilsäure mit HBr in Eg. Farblose Krystalle aus Chlf.·PAe. F. 133—134°. Liefert mit Methylalkohol und H_2SO_4 *Diphenylmethoxyessigsäuremethylester*, $(C_6H_5)_2C(OCH_3) \cdot COOCH_3$. Kp.₁₆ 191°; F. 29°. Diphenylbromessigsäure liefert mit Kupferbronze ein Gemisch von Diphenylessigsäure u. Tetraphenyläthylen. (LIEBIGS Ann. 396. 200—63. 19/3. [20/1.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

P. L. Viguier, *Untersuchungen über den Tetrolaldehyd und einiger seiner Derivate*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences 1909. II. 1420; 1910. II. 290; 1911. I. 870; II. 130; 1912. I. 20. 482. 791.) Nachzutragen ist folgendes. Zur Darst. des *Crotonaldehyds* trägt man 150 ccm Paraldehyd im Laufe von 1—2 Min. unter ständigem Rühren in 400 ccm konz., auf —10° abgekühlte H_2SO_4 ein, rührt weiter, bis die Temp. nach etwa 10 Min. auf +10° gestiegen ist, gießt die orange-gelbe, etwas dickliche Fl. sofort in 2,5 l W., unterwirft die Fl. der Wasserdampfdest. und fraktioniert. Ausbeute 35—50%. Kp. 102,5—103,5°, erstarrt beim Abkühlen zu Nadeln vom F. —69°. — α -*Bromcrotonacetal*, Kp. 185—187° unter beginnender Zers. — *Tetrolacetal*, kann auch durch Einw. der doppelten Menge alkoh. Kalilauge auf α, β -Dibrombutyracetal dargestellt werden. — Zur Darst. des *Allylens* läßt man Propylenbromid in das 1,5—2-fache der theoretischen Menge alkoh. Kalilauge, die im Paraffinbad auf 120° erhitzt wird, eintropfen und leitet das sich entwickelnde Allylen durch einen Rückfußkühler und sodann durch eine 1 m lange, 3 cm weite Röhre, die je zur Hälfte mit Stückchen von $CaCl_2$ und Na gefüllt ist. — α -*Bromcrotonaldehyd*, D.⁰ 1,595, D.²⁰ 1,566, $n_D^{23} = 1,5165$. — *Bromangelactinsäure*, farblose, körnige Krystalle aus Essigester, F. 122°. — Phenylhydrazon des α -Bromcrotonaldehyds, F. 125° unter Zers. (MAQUENNEScher Block); die alkoh. Lsg. färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen HCl in der Siedehitze intensiv smaragdgrün, um sich weiterhin unter B. brauner Prodd. zu zers. — Die aus α -Bromcrotonaldehyd und überschüssigem Phenylhydrazin entstehende *Verb.* $C_{16}H_{16}N_4$ löst sich in k., konz. H_2SO_4 mit sehr dunkler Farbe; letztere geht auf Zusatz von einem Tropfen HNO_3 in Carminrot über und verschwindet auf Zusatz von W.

2-Butinaldehydazid, Kp. 170° unter beginnender Zers., reduziert FEHLINGSche Lsg. langsam in der Kälte, rasch in der Hitze, bildet ein gelbes, pulverförmiges Pikrat, welches sich beim Umkrystallisieren aus A. zers. — Unter dem Einfluß

verd. wss. Kalilauge geht das *Tetrolsemicarbazon* im Laufe von 1—2 Tagen in *5-Methylpyrazolcarbonamid-1*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N}$, Nadeln aus sd. Bzl., F. 128°, zl. in W., ll. in A., swl. in PAe., fällt aus ammoniakalischer Silberlsg. Methylpyrazolsilber, wird durch Erhitzen mit verd. SS. in CO_2 , NH_3 und Methylpyrazol gespalten, über. — *Tetrolacetal* reagiert mit der äquimolekularen Menge Harnstoff in schwach salzsaurer Lsg. unter B. eines weißen, unl. Nd., der sich beim Erhitzen zers., ohne zu schm., und bei der Dest. mit schwach angesäuertem W. leicht in Tetrolaldehyd und Harnstoff zerlegt wird, sich daher vermutlich zur Isolierung und Reinigung des Tetrolaldehyds eignen dürfte.

β -Äthoxyeronacetal reagiert mit einer wss. Hydroxylaminchlorhydratlsg. unter B. von *Methylisoxazol*. Dieses Acetal ist wahrscheinlich keine einheitliche Verb., sondern ein Gemisch der beiden nebenstehenden Isomeren. (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 433—536. März.) DÜSTERBEHN.

Alan Leighton, *Die Lichtempfindlichkeit der Fehlingschen Lösung*. Nach BYK (Ztschr. f. physik. Ch. 49. 641; C. 1905. I. 318) wird FEHLINGSche Lsg. nur durch das von dem Tartrat absorbierte ultraviolette Licht, nicht aber durch das vom Cu absorbierte rote Licht reduziert. Vf. zeigt, daß bei Ggw. eines starken Reduktionsmittels, *Hydrochinon*, die Reduktion auch im roten Licht vor sich geht. Er deutet dies Resultat im Sinne der These von BANCROFT, daß jede absorbierte Strahlung die absorbierende Substanz zu verändern strebt, wenn diese Veränderung auch freilich oft nur unter günstigen Umständen merklich wird. (Journ. of Physical. Chem. 17. 205—10. März. CORNELL Univ. U. S. A.) BYK.

Emil Abderhalden und Arthur Weil, *Über eine neue Aminosäure von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$, gewonnen bei der totalen Hydrolyse der Proteine aus Nervensubstanz*. Die bei der totalen Hydrolyse der Proteine aus Nervensubstanz (vgl. S. 443) gewonnene Aminosäure von der Zus. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ist als identisch mit *d- α -Aminocaprinsäure* anzusehen. Sie wurde identifiziert durch Herst. der Oxy-säuren aus der S. unbekannter Konstit. und der *d- α -Aminocaprinsäure*, die in allen wichtigen Eigenschaften fast völlig übereinstimmten. Für die neue Aminosäure wird der Name *Caprin* vorgeschlagen, der ähnlich gebildet ist wie Valin an Stelle von *α -Aminoisovaleriansäure*.

Experimenteller Teil. *d- α -Aminocaprinsäure (d-Caprin)*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, durch Kochen von frischem Rückenmark von Rindern mit konz. HCl und Veresterung mit absol. A.; sechseckige, zu Drusen vereinigte Blättchen aus W.; erweicht gegen 232°, subluniert gegen 285°, schmeckt schwach süß; wl. in W. (ca. 1,5:100), unl. in absol. Methyl- und Äthylalkohol; gibt mit Triketohydrindenhydrat blauviolette Färbung. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: in wss. Lsg. + 6,53° (0,1248 g in 10,1868 g wss. Lsg.); in 20%ig. HCl + 14,1° (0,2308 g in 10,2282 g salzsaurer Lsg.). *Kupfersalz*; aus W. dunkelblaue, zu Büscheln vereinigte Nadeln; beginnt sich gegen 225° zu schwärzen; swl. in k. W.; unl. in Methyl- und Äthylalkohol. *α -n-Oxycaprinsäure*, durch Einw. von NaNO_2 auf die schwefelsaure Lsg. *Aminocaprinsäure* (dargestellt aus Nervensubstanz); längliche viereckige Tafeln; erweichen gegen 51°; schm. bei 57°; ll. in Ä., A. u. W.; schmeckt brennend; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -4,68^\circ$ (0,1722 g in 7,5274 g absol. alkoh. Lsg.). *Kupfersalz der Oxysäure*, blaßblaugrüne, glänzende Blättchen aus h. W.; l. in h. W. (1:500); färbt sich gegen 255° allmählich schwarz; zersetzt sich gegen 270° unter Aufschäumen. *l-n- α -Oxycapron-*

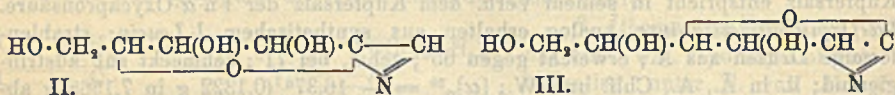
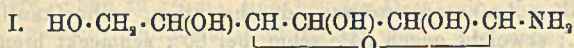
säure, analog erhalten aus synthetischer *d*- α -Capronsäure; feine nadelförmige Prismen u. viereckige Tafeln aus Ä.; erweicht gegen 55°; schm. bei 60°; schmeckt brennend sauer; ll. in Ä., A., Chlf. und W. $[\alpha]_D^{20} = -2,17^\circ$ (0,1508 g in 7,4306 g alkoh. Lsg.) *Kupfersalz*, glänzende Blättchen von blaßhimmelblauer Farbe mit grünlichem Schimmer aus W.; l. in h. W. (1:700); färbt sich gegen 265° schwarz; zersetzt sich gegen 272° unter Aufschäumen. *dl-n*- α -Oxycapronsäure, analog erhalten aus synthetischer *dl*- α -Aminocapronsäure; durchsichtige, scharfkantige, vierseitige Prismen aus Ä.; erweicht gegen 54°; schm. bei 60°; schmeckt brennend säuerlich. *Kupfersalz* entspricht in seinem Verh. dem *Kupfersalz* der *l-n*- α -Oxycapronsäure. *l*- α -Oxyisobutylelessigsäure, analog erhalten aus synthetischem *l*-Leucin; strahlenförmige Drusen aus Ä.; erweicht gegen 65°; schm. bei 71°; schmeckt süß adstringierend; ll. in Ä., A., Chlf. und W.; $[\alpha]_D^{20} = -16,37^\circ$ (0,1322 g in 7,1568 g absol. alkoh. Lsg.); *Kupfersalz*; glänzende, blaugrüne Blättchen aus W.; l. in h. W. (1:600); färbt sich gegen 255° schwarz; zersetzt sich gegen 278° unter Aufschäumen. *dl*- α -Oxyisobutylelessigsäure, analog erhalten aus synthetischem *dl*-Leucin; flache, vierseitige, an den Ecken abgestumpfte Prismen aus Ä.; erweicht gegen 65°; schm. bei 70°; schmeckt süß-säuerlich. *Kupfersalz*; dunkelblaugrüne, mattglänzende Krystallhäufchen aus h. W.; färbt sich gegen 265° schwarz; zersetzt sich gegen 275° unter Aufschäumen. — Der F. der Oxysäure der neuen Aminosäure zeigt beim Vermischen mit derjenigen aus *d*- α -Aminocapronsäure so gut wie keine Veränderung, während Zusatz der α -Oxyisobutylelessigsäure deutliche Depression herbeiführt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 39–59. 18/3. [6/2.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

James Colquhoun Irvine, Robert Fraser Thomson und Charles Scott Garrett, *Die Einwirkung von Ammoniak und Alkylaminen auf reduzierende Zucker*. Die für das Glucoseimin vorgeschlagenen cyclischen Formeln können wohl nicht aufrecht erhalten werden, da weder Rohrucker und α -Methylglucosid, noch Tetramethyl- α -methylglucosid mit alkoh. NH_3 reagieren, und selbst das sehr reaktionsfähige Glucosäurelacton damit kein cyclisches N-Derivat liefert. Dagegen führt ein Analogieschluß aus den Beziehungen des Arabinoseimins zur Glucosaminsäure (FISCHER, LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3787; C. 1902. II. 1414) zu der Formel I, neben welcher noch $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot[\text{CH}(\text{OH})_4]\cdot\text{CH}:\text{NH}$ in Frage käme, die aber dadurch ausgeschlossen wird, daß entsprechende Derivate auch mit primären und sekundären Aminen erhalten werden. Ein direkter Nachweis der NH_2 -Gruppe gelingt jedoch nicht, da das Imin zu leicht hydrolysiert wird. Nach jeder Auffassung der Imine müßten aber Mutarotation oder zwei stereoisomere Formen zu beobachten sein; da nun aber die Beobachtung der Mutarotation wegen der Unbeständigkeit der Verb. oder wegen zu schnellen Eintritts des Gleichgewichts keine entscheidenden Resultate gab, wurde versucht, aus α - und β -Pentaacetylglucose und äth. NH_3 das Imin darzustellen, wobei neben Acetamid die Iminobiose von SJOLLEMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas 18. 292; C. 99. II. 249) entsteht, die auch aus Glucoseimin beim Erhitzen erhalten wurde; sie muß also aus 2 Mol. Tetraacetylglucoseimin durch Abspaltung von 1 Mol. NH_3 und darauffolgender Entfernung der Acetylggruppe gebildet worden sein, was für die Stellung der NH_2 -Gruppe in der Glucosidgruppe spricht, da eine intermediäre B. der in Ä. unl. Glucose unwahrscheinlich ist.

Aus NH_3 und Fructose in A. wurde neben der von LOBBRY DE BRUYN beschriebenen Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2$ eine Verb. $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}$ erhalten, die Glucosephenyl-oxazon liefert und daher die Formel II oder III haben muß, von denen II zu bevorzugen ist, da hierdurch die B. der Verb. aus dem hypothetischen Fructoseimin wie auch aus Glucoson leicht verständlich gemacht werden kann. Die Fructose-

azin genannte Verb. $C_6H_9O_4N$ unterscheidet sich von den Glucoseimininen durch ihre Beständigkeit gegen SS., die sie, wie das Glucosamin (vgl. S. 1514) u. Isoglucosamin, der Stellung des N unmittelbar neben der reduzierenden Gruppe verdankt; in jeder anderen Stellung wird der N durch SS. leicht abgespalten wie bei den Glucoseimininen und bei FISCHERS Aminoglucose (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 132; C. 1911. I. 476).

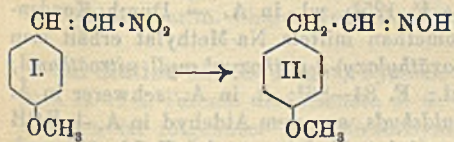


Experimentelles. *Glucoseimin* zeigt schwache Mutarotation: $[\alpha]_D = +19,4^\circ \rightarrow +22,1^\circ$ ($c = 1,882$ in W.). — Beim Eindunsten einer Lsg. von 10,6 g Glucuronsäurelacton in 120 ccm konz. wss. NH_3 entstehen *Ammoniumgluconat*, $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$, Prismen aus verd. A., zers. sich bei 154° , $[\alpha]_D = +14,5^\circ$ ($c = 5$ in W.), und *Gluconamid*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}$, Prismen aus W. + A., zers. sich bei 128° (Gasentw.), $[\alpha]_D = +20,24^\circ$ ($c = 5$ in W.), addiert leicht W., die durch fraktionierte Fällung aus W. durch A. getrennt werden. — *Äthylaminoglucose*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$, aus Glucose beim Schütteln mit 3 Mol. Äthylamin u. etwas A., Prismen, F. $107-108^\circ$ (Zers.), wird durch k. W. hydrolysiert, reduziert FEHLINGSche Lsg., die alkoh. Lsg. ist gegen Lackmus neutral, $[\alpha]_D = -21,98^\circ \rightarrow -12,48^\circ$ ($c = 0,8416$ in A.). — Aus einer Lsg. von 50 g Fructose in 300 ccm gesättigtem, methylalkoh. NH_3 scheidet sich in 36 Tagen Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2$ ab; aus der eingedampften Mutterlauge gewinnt man *Fructoseazin*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, weißes Pulver aus Methylalkohol + Ä., zers. sich nach vorherigem Erweichen bei 125° , in W., auch nach dem Erhitzen mit 2%ig. HCl auf 50° inaktiv; beim Erhitzen mit NaOH entweicht NH_3 ; gibt keine Isonitrilrk.; reagiert nicht mit HNO_3 ; beim Erhitzen mit Phenylhydrazin u. Essigsäure entsteht Phenylglucosazon in sehr guter Ausbeute. — *Diäthylaminoglucose*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$, aus Glucose bei wiederholter langer Behandlung mit alkoh. u. endlich mit reinem Diäthylamin, amorpher Nd. aus A. + Ä., sehr unbeständig, $[\alpha]_D = \text{ca.} +11,5^\circ$ ($c = 1,911$ in Methylalkohol). — *Dimethylaminoglucose*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$, aus Glucose bei wiederholter Einw. von methylalkoh. Dimethylamin, bis keine Änderung der Drehung mehr eintritt, Sirup. — Mit Diphenylamin, Acetanilid, Methylanilin und Trimethylamin reagiert Glucose nicht. (Journ. Chem. Soc. London 103. 238 bis 249. Februar. Univ. of ST. ANDREWS. United College of ST. SALVATOR u. ST. LEONARD. Chem. Research Lab.) FRANZ.

O. Durieux, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Eisenchlorid auf lösliche Stärke*. Es wurde die Einw. von H_2O_2 , von H_2O_2 + kolloidem Fe, von H_2O_2 + FeCl_3 u. von H_2O_2 + Malzextrakt auf Stärkelsgg. quantitativ untersucht. Bei der Verzuckerung der Stärke durch Diastase wirkte H_2O_2 hemmend auf den Reaktionsverlauf ein, ohne selbst verändert zu werden. Durch H_2O_2 allein oder durch H_2O_2 + kolloides Fe wurden die Stärkelsgg. nicht angegriffen. Durch H_2O_2 + FeCl_3 wurde lösliche Stärke mit meßbarer Geschwindigkeit verzuckert; das H_2O_2 wurde in diesem Falle vollständig zers., und die Menge der gebildeten reduzierenden Substanzen hing ab von der Menge des verwandten FeCl_3 und des verwandten H_2O_2 . (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 90—97. März.) HENLE.

Karl W. Rosenmund, *Über Phenyläthanolamine und Phenylnitroäthanole und ihre Oxyderivate*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3412; C. 1911. I. 216.) Nitro-

styrole bilden ein sehr bequemes Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Phenyl-, Oxyphenyl- u. Dioxyphenyläthylaminen, da die Nitrogruppe leicht reduziert wird. In der ersten Phase bildet sich aus dem Nitrostyrol das Oxim des entsprechenden Phenylacetaldehyds: I. \rightarrow II.; sodann wird das Oxim zum Amin reduziert. — Um zu den Phenyläthanolaminen zu gelangen, muß man von Phenylnitroäthanolen ausgehen, die sich von den Nitrostyrolen durch Anlagerung von Wasser ableiten: $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NO_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot NO_2$. — Es wurde gefunden, daß die Nitroalkohole stets u. in vorzüglicher Ausbeute entstehen, wenn das Rk.-Prod. eines Aldehyds mit Nitromethan und Alkali vorsichtig mit organischen SS. (Essigsäure) zerlegt wird. Die meisten Nitroalkohole sind mehr oder weniger gelb gefärbte Öle, die für sich und in Lsg. lange Zeit unverändert haltbar sind; mit Mineralsäuren oder beim Erhitzen zerfallen sie in Nitrostyrole und W. Durch Auflösen in k., wss. Alkalien und darauffolgende Zers. mit Essigsäure vermag man Nitrostyrole in Nitroäthanoole zu verwandeln. — Löst man die Nitrostyrole in Alkoholen, versetzt mit Alkali und säuert dann mit Essigsäure an, so bilden sich Nitroäther, $C_6H_5 \cdot CH(OR)CH_2 \cdot NO_2$. Diese Rk. läßt sich bequem zur Alkoholumlagerung wie -abspaltung verwenden, je nachdem man mit Essigsäure oder HCl ansäuert. — Zur Darst. der Verb. mit freiem Phenolhydroxyl muß man von den Acylverb. der Oxyaldehyde ausgehen und diese dann mittels Alkali mit Nitromethan kondensieren. — Die Nitroalkohole, bezw. Nitroäther lassen sich durch Natriumamalgam und Essigsäure direkt zu Aminoalkoholen, bezw. Aminoäthern reduzieren.



Phenyl- ω -nitroäthanol, $C_6H_5 \cdot CH \cdot (OH)CH_2 \cdot NO_2$, aus Benzaldehyd, Nitromethan und Na-Methylat in A. (Temp. nicht über 8°); das schneeweiße Na-Salz wird in k. W. gelöst und mit verd. Essigsäure zers.; gelbes Öl (nicht ganz

rein); Kp.₁₅ 163—165°. Beim Destillieren geht die Verb. teilweise in Nitrostyrol über. — α -Methyläther des Phenyl- ω -nitroäthanoles, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3)CH_2 \cdot NO_2$, aus Nitrostyrol und Na-Methylat in Methylalkohol durch Ansäuern mit Essigsäure; schwach gelbes Öl; Kp.₁₅ 140—141°; beständiger als die vorige Verb. Verwendet man zur Zerlegung des Alkalisalzes statt Essigsäure HCl, so wird Nitrostyrol, zurückgebildet. — p-Methoxyphenyl- ω -nitroäthanol, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot NO_2$, (aus Anisaldehyd, Nitromethan und Natriummethylat und Zers. durch Essigsäure) bildet ein Öl, das bei der Dest. teilweise in p-Methoxy- ω -nitrostyrol und W. gespalten wird. — Ebenfalls nicht rein gewonnen wurde der α -Methyläther des p-Methoxyphenyl- ω -nitroäthanoles, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)CH_2 \cdot NO_2$ (durch Anlagerung von Na-Methylat an p-Methoxy- ω -nitrostyrol); gelbes Öl. — p-Benzoyloxy-nitrostyrol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot NO_2$, man läßt den Benzyläther des p-Oxybenzaldehyds (F. 72°) mit Nitromethan und Na-Methylat in A. reagieren und zers. das Na-Salz mit HCl; gelbe Krystalle aus A.; F. 120°. — [(p-Benzoyloxyphenyl)- ω -nitroäthyl]-methyläther, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)CH_2 \cdot NO_2$, man löst p-Benzoyloxy-nitrostyrol in Methylalkohol, gibt Na-Methylat hinzu und säuert mit Essigsäure an; Krystalle aus Methylalkohol; F. 105—106°; weniger stark gefärbt als die vorige Verbindung.

Benzoat des Oxybenzaldehyds, aus p-Oxybenzaldehyd in A. + KOH u. Benzoylchlorid; Krystalle aus A. Gibt in A. mit Nitromethan u. Na-Methylat beim Zers. des Na-Salzes mit HCl das Nitrostyrol; feine, schwach gelbe Nadeln aus viel A., F. 153—155°; wl. in A., Ä. und Essigäther. — Wird statt mit HCl mit Essigsäure zers., so entsteht das Benzoat des p-Oxyphenylnitroäthanoles, $C_{15}H_{13}O_6N$; fast weiße, glänzende Schuppen aus A.; F. 127—130°; zers. sich beim Erhitzen über 130°. — Carboxäthyl-oxy-p-benzaldehyd, $C_2H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, aus Oxybenzaldehyd,

chlorkohlensaurem Äthyl und Alkali; farbloses Öl; Kp.₁₃ 170—172°. — Liefert in A. mit Nitromethan u. Na-Methylat beim Zersetzen mit HCl die *Carboxäthylverb. des Oxynitrostyrols*, $C_{11}H_{11}O_5N$; feine, hellgelbe Nadeln (aus A.); F. 112—113°; ll. in h. schwerer in k. A. Zers. man mit Essigsäure, so erhält man die *Carboxäthylverb. des Oxyphenylnitroäthanol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$, gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 91,5°; ll. in A. und Ä. — *p-Oxynitrostyrol*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot NO_2$, durch Einw. von k. KOH auf die Acylverb. des Oxynitrostyrols; lange, derbe Nadeln (aus verd. A.); F. 154—160° unter Zers. — *p-Oxyphenylnitroäthanol*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot NO_2$, durch k. Verseifung des Benzoyloxyphenylnitroäthanol; gelber Sirup (nicht rein).

Benzoylvanillin, aus Vanillin, Benzoylchlorid und Pyridin in Ä.; Krystalle aus A.; F. 75—76°. — Liefert in A (+ Ä.) mit Nitromethan und KOH beim Zers. mit HCl die *Benzoylverb. des Vanillydennitromethans*, $C_{10}H_{13}O_5N$, feine, schwach gelbe Nadeln aus A., F. 152—155°. — Durch Erwärmen mit alkoh. KOH wird der Benzoylrest abgespalten unter B. von *Vanillydennitromethan*, intensiv gelbe, derbe Nadeln, aus A.; F. 160—164°; ll. in h., schwerer in k. A.; wl. in Ä., unl. in P.Ä. Wird von W. in geringer Menge unter B. einer gelben Lsg. aufgenommen, die durch Spuren Alkali rot wird (B. von Salzen des Vanillylnitroäthanol). — *Carboäthoxyvanillin*, aus Vanillin und chlorkohlensaurem Äthyl in alkal. Lsg.; Krystalle aus A.; F. 71°. Bei 135° erfolgt lebhaftes CO_2 -Entw. unter B. des Äthyläthers des Vanillins. — Liefert mit Nitromethan in Ggw. von Na-Methylat [*Carboäthoxyvanillyden*]-nitromethan, $C_{13}H_{13}O_6N$; gelb; F. 125°; wl. in A. — Durch Kondensation von Carboxäthylvanillin und Nitromethan mittels Na-Methylat erhält man beim Ansäuern mit Essigsäure *4-[(Carboxäthoxy)-3-methoxyphenyl]-nitroäthanol*; schwach gefärbte, dicke Nadeln aus Bzl.; F. 84—86°; ll. in A., schwerer in Ä. und k. Bzl. — *Dibenzoat des Protocatechualdehyds*, aus dem Aldehyd in A. + KOH und Benzoylchlorid; weiße, zu Rosetten vereinigte Nadeln aus A.; F. 96—97°; zwl. in k. A. — *Dicarboäthoxyprotocatechualdehyd*, $C_{16}H_{14}O_7$, aus Protocatechualdehyd, KOH (in W.) und chlorkohlensaurem Äthyl; farbloses Öl; Kp.₁₃ 215—217°.

Dibenzoat des 3,4-Dioxynitrostyrols, $(C_6H_5 \cdot COO)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot NO_2$, aus Dibenzoaldehyd und Nitromethan in A., Nitromethan und Na-Methylat beim Zers. mit verd. HCl; feine, schwach gelbe Nadeln aus viel A.; F. 143—144°. — *Dicarboxäthyl-dioxynitrostyrol*, $C_{14}H_{15}O_8N$, aus Dicarboxäthyl-dioxynitrostyrol, Nitromethan und Na-Methylat; gelbe Nadelchen aus A.; F. 72°. — *Dioxynitrostyrol*, $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot NO_2$, entsteht bei der Kondensation von Dibenzoaldehyd mit Nitromethan (s. o.) durch Verseifen mit HCl aus der Dibenzoalverb.; gelbe Nadeln oder Blättchen aus Ä.-Lg.; F. 155—157° unter vorheriger Dunkel-färbung (Zers. bei 160°). Die Verb. kann vorteilhaft auch aus dem Carboxäthyl-derivat gewonnen werden. — [*Dioxyphenyl*]-nitroäthanol, $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot NO_2$. Säuert man bei der Darst. des Dibenzoats des 3,4-Dioxynitrostyrols mit Essigsäure an, so erhält man statt des Styrols das Nitroäthanol; dickes Öl (unrein). Gleichfalls das entsprechende Nitroäthanol ergibt sich, wenn man bei der Darst. des Dicarboxäthyl-dioxynitrostyrols mit Essigsäure ansäuert.

Phenyläthanolamin, $C_6H_5 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot NH_2$; man löst Phenylnitroäthanol in verd. A., gibt Essigsäure, dann die berechnete Menge Na- (oder Al)-Amalgam hinzu und hält stets schwach essigsauer. Das Chlorhydrat wurde nur ölig erhalten. Zur Identifizierung wurde das Chlorhydrat in die Benzoylverb. übergeführt. — *α-Methoxyphenyläthylamin*, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3)CH_2 \cdot NH_2$, durch Reduktion des α-Methoxyphenylnitroäthans. Chlorhydrat, $C_9H_{13}ON \cdot HCl$, Nadeln aus Aceton; F. 158 bis 159°; sl. in W. und A.; wl. in Aceton. — *β-[p-Methoxyphenyl]-α-äthoxyäthylamin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5)CH_2 \cdot NH_2$, durch Reduktion des p-Methoxy-α-äthoxyphenyl-ω-nitroäthans (durch Anlagerung von A. an p-Methoxynitrostyrol). Chlor-

hydrat, $C_{11}H_{17}O_2N, HCl$. Krystalle; F. 173—175°, zers. sich bei 182°; ll. in W., wl. in Aceton. — *Methyläther des [p-Methoxyphenyl]-äthanolamins*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)CH_2 \cdot NH_2$, aus p-Methoxynitrostyrol in Methylalkohol u. Na-Methylat durch Ansäuern mit Essigsäure u. Reduktion. $C_{10}H_{16}O_2N, HCl$, Nadeln aus Aceton durch wenig W.; schm. bei 165—166,5°, zers. sich bei 186—187°. — [*p-Methoxyphenyl*]-*äthanolamin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot NH_2$, durch Reduktion des p-Methoxyphenyl-nitroäthanol. Chlorhydrat, $C_9H_{13}O_2N, HCl$, Nadeln aus Aceton durch wenig W.; F. 171—172°. — *Methyläther des [Dimethoxyphenyl]-äthanolamins*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH(OCH_3)CH \cdot NH_2$; man führt 3,4-Dimethoxynitrostyrol in Methylalkohol durch Na-Methylat in den Trimethyläther des 3,4-Dioxyphenylnitroäthanol über u. reduziert in essigsaurer Lsg. mit Na-Amalgam. $C_{11}H_{17}O_2N, HCl$; Nadelchen aus h. Aceton und wenig W.; F. 165° unter Zers. Dieselbe Verb. ist von MANNICH, NEUMENN (Arch. der Pharm. 248. 150; C. 1910. I. 2116) als *Trimethyläther des Arterenols* beschrieben worden. — [*Dimethoxyphenyl*]-*äthanolamin*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot NH_2$, aus Veratrumaldehyd, Nitromethan und Na-Methylat durch Zerlegen mit verd. Essigsäure u. Reduktion. $C_{10}H_{15}O_2N, HCl$; Blättchen aus Aceton; F. 163°. — [*Dioxyphenyl*]-*äthanolamin*, $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot NH_2$, aus Dicarboxäthylprotocatechualdehyd, Nitromethan u. Na-Methylat durch Zers. mit Essigsäure und Reduktion; ll. in KOH wie in SS. (unrein). — Chlorhydrat krystallisierte nicht; gibt mit $FeCl_3$ intensive Brenzcatechinkr. (Die Verb. übt (FRANZ MÜLLER) außerordentliche Wrkg. auf den Blutdruck aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1034—50. 12/4. [26/2.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) JOST.

A. Haller und E. Bauer, *Synthese mit Hilfe von Natriumamid*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. 647; II. 600; 1911. II. 551.) Nachzutragen ist folgendes. Für diese Synthesen eignet sich am besten ein nach der Methode von TITHERLEY bei 350—400° dargestelltes *Natriumamid*. Man pulverisiert das Na-Amid in einem zuvor auf 50—60° erwärmten Mörser und verreibt das Pulver dann äußerst fein in Ggw. von Ä. — *Tertiäre Alkyljodide* reagieren mit den Na-Verbb. der Ketone nicht. — Das *Methyläthylpropylacetophenon*, $C_{11}H_{20}O$, gewinnt man durch Äthylierung der Na-Verb. des Äthylphenylketons in Ggw. von Bzl. und Behandeln des resultierenden Äthylmethylacetophenons mit Na-Amid u. n-Propyljodid. — *Propylmethylacetophenon*, $C_{12}H_{20}O$, aus Äthylphenylketon, Na-Amid und n-Propyljodid, bewegliche Fl., Kp.₁₂ 117—120°. — Die Verss. mit Ketonen der allgemeinen Formel $Ar \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Ar$ u. $Ar \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot R$ (R = Alkyl) ergaben folgendes. *Symm. Dibenzylacetone*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, erhalten durch Reduktion von Dibenzalacetone mittels Na-Amalgam in essigsaurer, alkoh. Lsg., Kp.₁₂ 205—208°, liefert bei 4-maliger Methylierung der Na-Verb., die 3 ersten Male in Ggw. von Ä., das letzte Mal in Ggw. von Bzl., *Diphenyl-1,5-tetramethyl-2,2,4,4-pentanone-3*, $C_{21}H_{28}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, ölige Fl., Kp.₁₀ 203—208°, bildet kein Oxim, Semicarbazone u. Phenylhydrazon. — *Phenyl-1-tetramethyl-2,2,4,4-pentanone-3*, $C_{15}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2$, erhalten in derselben Weise aus *Phenylpentanone-3*, Kp.₁₄ 125—130°, Öl, Kp.₁₆ 139—144°, bildet ebenfalls kein Oxim, Semicarbazone u. Phenylhydrazon. — *Benzylacetone* liefert bei der gleichen Behandlung infolge innerer Kondensation nur verharzte Prodd.

Propyljodid reagiert mit der Na-Verb. des *Acetophenons* erst in Xylollsg. bei 5—6-stdg. Kochen. Hierbei entsteht neben *Propylacetophenon*, $C_{11}H_{14}O$, Fl. von ziemlich angenehmem Geruch, Kp.₁₃ 131—133° (Oxim, Nadeln aus PAe., F. 51—52°, Kp.₁₃ 163—165°, Carbanilidoxim, mkr. Nadeln, F. 91—92°, swl. in PAe., leichter in Ä.), *Dypnon*, Kp.₁₃ 207—210°, eine geringe Menge eines *Isophorons des Acetophenons*, $C_{13}H_{20}O$, Tafeln aus Ä., F. 134—135°, und weiße Nadeln vom F. 171° u.

derselben Zus. — Isobutyljodid reagiert mit der Na-Verb. des Acetophenons noch langsamer, als das Propyljodid; es bilden sich hier Dypnon u. die beiden Körper vom F. 135 und 171°, aber kein Isobutylacetophenon. — Bei längerer Einw. von reinem, NaOH-freiem Na-Amid auf Acetophenon in Xylollsg. entsteht Dypnon neben einem Harz, aus dem aber kein krystallinischer Körper isoliert werden konnte. Das gleiche war der Fall, wenn NaOH-haltiges Na-Amid zur Einw. kam. (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 373—414. März.) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und Karl Freudenberg, *Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe*. III. *Hochmolekulare Verbindungen*. Zur Darst. größerer Mengen *m-Digallussäure* wurde *Gallussäure* mit *Phosgen* bei Ggw. von Alkali oder Pyridin in Rk. gebracht, analog der Einw. von Phosgen auf Brenzcatechin (vgl. EINHORN, LIEBIGS Ann. 300. 141; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 106; C. 98. I. 1020; 1904. I. 582). Hierbei wurde eine krystallisierte Verb. $C_8H_6O_8$ gewonnen, die nach ihren Umwandlungen als *Carbonylogallussäure* (Oxy-3-[oxomethylendioxy]4,5-benzoessäure) anzusehen ist u. offenbar der von G. BARGER (Journ. Chem. Soc. London 93. 563; C. 1908. I. 1689) durch Oxydation von Piperonylsäure erhaltenen 3,4-Carbonylodi-oxybenzoessäure entspricht. Sie läßt sich mit Tricarbomethoxygalloylchlorid direkt in alkal. Lsg. kuppeln, u. durch nachträgliche Abspaltung der Kohlensäuregruppen entsteht *m-Digallussäure*. Die Verss., die S. zu carbomethoxylieren und aus dem Chlorid mit Traubenzucker eine Pentamethyl-*m-digalloylglucose* darzustellen, führten bis dahin nicht zum Ziel. Die *m-Digallussäure* weicht in mancher Beziehung von dem von NIERENSTEIN erhaltenen ebenso benannten Prod. ab, das er aus dem Carbäthoxytannin durch Verseifen mit Pyridin darstellte (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 628; C. 1910. I. 1604). Da das Prod. der Vff. durch die METHYLIERUNG eindeutig als *m-Digallussäure* festgestellt ist, muß die Säure NIERENSTEINS anders konstituiert sein. Das bei der Herst. der Pentamethyl-*m-digallussäure* aus Trimethylgalloylchlorid u. *m,p-Digallussäure* erhaltene Nebenprod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2718; C. 1912. II. 1817) zeigte sich identisch mit dem *gemischten Anhydrid der Trimethylgallussäure mit der Pentamethyl-*m-digallussäure**. Die B. derartiger Anhydride findet bei der Darst. der Didepside meist nur in untergeordnetem Maße statt; sie lassen sich von den einfachen sauren Kuppelungsprodd. leicht durch Alkalicarbonat trennen.

Die von den Vff. zum Aufbau tanninähnlicher Körper benutzten Methoden können bequem für die *Synthese hochmolekularer Stoffe* verwendet werden. Das Chlorid der Tribenzoylgallussäure, das hierfür besonders geeignet ist, gibt bei Ggw. von Chinolin mit Mannit ein Prod., das als der neutrale Ester, *Hexatribenzoylgalloylmannit*, mit dem Mol.-Gew. 2967 angesehen wird. In weiteren Verss. wurde dem Molekül eine halogenhaltige Gruppe einverleibt, da infolge der geringen Differenzen für C und H mit Sicherheit die Anzahl der Acylgruppen nicht mehr festgestellt werden konnte. Durch Umsetzung von Tribromphenolglucosid mit Tribenzoylgalloylchlorid entsteht das *Tetra-(tribenzoylgalloyl)-tribromphenolglucosid*, dessen Zus. und Molekulargröße durch Best. des Broms kontrolliert wurde. Das Tribromphenolmaltosid, das durch Umsetzung von Acetochlormaltose mit Tribromphenol dargestellt wurde, konnte nicht rein erhalten werden; doch wurden reine Prodd. mit Hilfe der *Osazone* erhalten. *p-Jodphenylmaltosazon*, aus Maltoson und *p-Jodphenylhydrazin* dargestellt, ergab durch Kuppelung mit Tribenzoylgalloylchlorid bei Ggw. von Chinolin *Hepta-(tribenzoylgalloyl)-p-jodphenylmaltosazon*, das, wie alle diese hochmolekularen Stoffe, amorph ist, aber auf Grund der gut stimmenden Halogenwerte als rein anzusehen ist. Die Struktur ergibt sich aus der Synthese; als Molekulargewicht berechnet sich für $C_{320}H_{143}O_{88}N_4J_2$, der Wert 4021. Es übertrifft also erheblich an Molekulargröße alle bisher syn-

thetisch gewonnenen Prodd. von wohldefinierter Individualität und bekannter Struktur. Damit ist die *Esterbildung*, die von BERTHELOT für die Darst. hochmolekularer Stoffe empfohlen war, als brauchbarste Rk. für den Aufbau von Riesenmolekülen rehabilitiert. Die *Molekulargewichtsbestimmung* wurde durch *Kryoskopie in Bromoform*, für das durch 5 Bestst. mit Naphthalin als Mittelwert 143 gefunden wurde, mit dem gewöhnlichen BECKMANN'schen App. ausgeführt. Als Mittelwert von 3 Verss. ergab sich für den Stoff mit dem Mol.-Gew. 4021 der Wert 3503, so daß die Abweichung nicht größer ist, als man sie auch bei viel einfacheren kryst. Stoffen beobachtet. Die bei Best. des Mol.-Gew. dieser hochmolekularen Stoffe erhaltenen Stoffe sprechen dafür, daß die RAOULT'schen Gesetze einen größeren Geltungsbereich haben, als bisher angenommen wurde.

Experimenteller Teil. *Carbonylogallussäure* [*Oxy-3-(oxomethylendioxy)-4,5-benzoessäure*, $\text{CO} < \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} > \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$], durch Zusatz einer 20%ig. Lsg. von chlorfreiem Phosgen in Toluol zu einer -5° k. Lsg. von Gallussäure in Aceton und 2-n. Natronlauge in einer Wasserstoffatmosphäre (in einem im Original abgebildeten App.). Ausbeute 60% der Theorie; schm. unter starker Gasentw. gegen 255° (korr.); swl. in k. W., l. in h. W. unter Gasentw. und Rückverwandlung in Gallussäure, die auch durch mehrtägiges Stehen mit k. W. eintritt; swl. in Ä. und Essigester; fast unl. in Chlf., Bzl., PAe.; löst sich langsam in k. Methyl- und Äthylalkohol; die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 schwache Färbung, die schon nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen in der Kälte, rascher in der Wärme stärker wird, bedingt durch B. von Carboalkoxygallussäure. — *3-Monocarbomethoxygallussäure*, durch Kochen von Carbonylogallussäure mit Methylalkohol, entsprechend der Umwandlung von Brenzcatechin-carbonat und Brenzcatechinkohlensäureäthylester. — *3,4-Carbonylo-5-methyläthergallussäuremethylester* [Methoxy-3-(oxomethylendioxy)-4,5-benzoessäuremethylester], $\text{CO} < \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} > \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{COOCH}_3$, aus Carbonylogallussäure u. Diazomethan in Chlf.;

Ausbeute 95% der Theorie; lange Nadeln aus warmen Chloroform; schm. bei 134° (korr.); ll. in Alkohol und Chlf.; zwl. in Äther; swl. in k. CCl_4 und PAe.; l. in h. W. unter starker Gasentw., aus dem sich beim Erkalten rhombenähnliche Krystalle abscheiden, wahrscheinlich *3-Methyläthergallussäuremethylester*, die in alkoh. Lsg. blaugrüne FeCl_3 -Rk. geben. — *3-Methyläthergallussäure*, durch Verseifen des Methylesters mit 2-n. Natronlauge in einer Ausbeute von 90–95% der Theorie. Farblose, mkr. Nadeln; schm. gegen 220° (korr.); (F. nicht konstant). Die wss. Lsg. gibt tiefbläulichschwarze, die alkoh. Lsg. grünlichblaue Färbung mit FeCl_3 ; die wss. Lsg. gibt mit Barytwasser bläuliche, rasch verschwindende Färbung; die wss. Lsg. gibt mit Cyankalium keine Färbung.

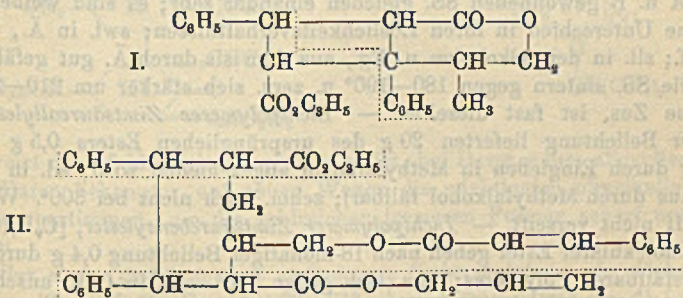
m-Digallussäure, durch Kupplung des Tricarbomethoxygalloylchlorids mit Carbonylogallussäure in alkalisch-acetonischer Lsg. in einer Wasserstoffatmosphäre u. nachträgliche Abspaltung der Kohlensäuregruppen ohne Isolierung der Zwischenprodd.; Ausbeute 45% der Theorie; farblose, mkr., ziemlich dicke Nadeln; sintert von 260° (korr.) an u. schm. bei 280° (korr.) unter Zers.; zll. in Methyl- u. Äthylalkohol und Aceton; l. in w. Ä. und Eg.; zwl. in k. W. (1:860); l. in h. W. (1:12–15); die wss. Lsg. fällt Leimlsg. und Chininacetat, gibt mit FeCl_3 starke schwarzblaue Färbung u. mit KCN-Lsg. helle Rosafärbung, die beim Stehen verschwindet und beim Schütteln wiederkehrt; bei 6-stdg. Kochen mit überschüssiger 1%ig. H_2O_2 -Lsg. entsteht dunkelbraune Färbung; mit 10%ig. H_2O_2 -Lsg. entsteht eine klare, farblose Fl. — *Pentamethyl-m-digallussäuremethylester*, aus m-Digallussäure und Diazomethan in Chlf.; Ausbeute 65% der Theorie; schm. bei 127 – 128° . *Pentacetyl-m-digallussäure*, durch Erhitzen von m-Digallussäure mit Essigsäureanhydrid (neben dem Anhydrid der Acetyldigallussäure), meist sternförmige Nadel-

chen aus Eg.; sintert von etwa 184° an; schm. bei 193—194° (korr.) zu klarer Fl.; ll. in w. Methyl- und Äthylalkohol; ll. in Chlf., Essigester und Aceton; swl. in k. Eg. und Ä.; fast unl. in W. und PAe.; ll. in NaHCO₃-Lsg. — *Trimethylgallussäureanhydrid* (isomer mit dem Methylester der Pentamethyldigallussäuren), aus Trimethylgalloylchlorid, Trimethylgallussäure und Chinolin in Chlf., Ausbeute 85% der Theorie; zentimeterlange, farblose Nadeln aus h. Eg.; schm. bei 160—161° (korr.); unl. in W. u. NaHCO₃-Lsg.; verhältnismäßig beständig gegen Alkalien. — *Gem. Anhydrid der Trimethylgallussäure und der Pentamethyl-m-digallussäure*, analog erhalten; Ausbeute 90% der Theorie; schm. bei 165—166° (korr.). — *Pentamethyl-p-digallussäure*, aus Trimethylgalloylchlorid u. Syringasäure; Ausbeute 75% der Theorie; mkr., rhomboederähnliche Blättchen aus W., Aceton oder Chlf.; schm. bei 221—222° (korr.). — *Methylester*, durch Zusatz einer äth. Diazomethanlg. zur Chlf.-Lsg. der S.; rhomboederähnliche Krystalle aus Methylalkohol; schm. bei 172 bis 173° (korr.). — *Tribenzoylgallussäurechlorid*, (C₆H₅COO)₃·C₆H₅·COCl, durch vorsichtige Behandlung von Tribenzoylgallussäure mit PCl₅; schm. bei 124—126° (korr.); zll. in Chlf., Aceton, Bzl. und Essigester; zwl. in A.; swl. in Ä. und PAe. — *Tribenzoylgallussäureäthylester*, aus dem Chlorid mit A., büschelförmig vereinigte Nadeln aus Lg., schm. bei 126—128° (korr.); sl. in Aceton, Bzl., Chlf., Essigester; ll. in CCl₄, zwl. in A. und Ä., swl. in PAe. — *Tribenzoylgallussäureanhydrid*, [(C₆H₅CO)₂·C₆H₅·CO]₂·O, aus Tribenzoylgallussäure, Tribenzoylgalloylchlorid und Chinolin in Chlf. in nahezu quantitativer Ausbeute; breite Nadelchen; schm. bei 195—196° (korr.) nach geringem Sintern; ll. in Bzl., Aceton, Chlf.; wl. in A. und Ä.; swl. in PAe.; gibt in Acetonlg. mit FeCl₃ keine Färbung; wird durch mehrstündiges Kochen mit A. zersetzt.

Tetra-(tribenzoylgalloyl)-tribromphenolglucosid, (C₂₈H₁₇O₇)₄·C₆H₇O₆·C₆H₂Br₃, aus Tribenzoylgalloylchlorid, Tribromphenolglucosid und Chinolin in Chlf., amorphes, weißes Pulver; unl. in W.; swl. in Ä., A. und Lg., ll. in Bzl., Aceton, Essigester, Chlf. und Acetylentetrachlorid; beginnt gegen 130° zu sintern; schm. gegen 155° zu einem durchsichtigen Sirup. $[\alpha]_D^{20} = -31,01^\circ$ ($-30,61^\circ$) (0,2094 g in C₂H₂Cl₄ zu 2,0299 g gelöst). — *Hexa-(tribenzoylgalloyl)-mannit*, (C₂₈H₁₇O₇)₆·C₆H₈O₆, aus Mannit, Tribenzoylgalloylchlorid und Chinolin in Chlf., amorphes Pulver; swl. in W., A., Ä., Lg.; ll. in Bzl., Essigester, Aceton, Chlf. und C₂H₂Cl₄; beginnt gegen 125° zu sintern; schm. gegen 150° zu durchsichtigen Tröpfchen; $[\alpha]_D^{20} = +19,06^\circ$ ($+19,63^\circ$) (0,2396 g in C₂H₂Cl₄ zu 2,4770 g gel.). — *Tetra-benzoylphenylglucosazon*, (C₆H₅·CO)₄·C₆H₅O₄·(N₃H·C₆H₅)₂, aus Phenylglucosazon, Benzoylchlorid und Chinolin in Chlf.; gelbes, amorphes Pulver; ll. in Aceton, Bzl., Chlf. und Ä., l. in A., unl. in W.; beginnt gegen 100° zu sintern, ist gegen 130° geschm. und beginnt gegen 140° unter Gasentw. sich zu zersetzen; $[\alpha]_D^{20} = -11,54^\circ$ ($-12,16^\circ$) ($-0,2742$ g in C₂H₂Cl₄ zu 2,9546 g gel.). — *p-Jodphenylmaltosazon*, C₁₂H₁₀O₉·(N₂H·C₆H₄J)₂, aus Maltoson und p-Jodphenylhydrazin in A., gelbe Nadelchen, schm. nach geringem Sintern bei 208° (korr.) unter Zers. (zeigt Unsicherheit im F.); wl. in W. und den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln; zll. in w. 60%ig. A., sl. in Pyridin. Die Pyridinlg. zeigt Abnahme der Drehung, während die Farbe langsam in Hellrot übergeht. $[\alpha]_D^{20} = +82,92^\circ$ nach 15 Min., $= +68,56^\circ$ nach 24 Stdn., $= +66,11^\circ$ nach 48 Stdn. (0,1159 g in Pyridin zu 2,3533 g gel.). — *Hepta-(tribenzoylgalloyl)-p-jodphenylmaltosazon*, (C₂₃H₁₇O₇)₇·C₁₂H₁₃O₉·(N₂H·C₆H₄J)₂, aus p-Jodphenylmaltosazon, Tribenzoylgalloylchlorid und Chinolin in Chlf., amorphes, hellgelbes Pulver, swl. in A. und Lg., ll. in Aceton, Chlf. und Bzl., beginnt gegen 145° zu sintern; schm. gegen 160° zu einer roten Fl.; $[\alpha]_D^{20} = -8,54^\circ$ ($-8,75^\circ$) (0,2268 g in C₂H₂Cl₄ zu 2,4320 g gel.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1116—38. 12/4. [22/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

C. Liebermann und M. Kardos, *Über Polyzimtsäureester.* (Fortsetzung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 841; C. 1911. I. 1414.) Die auf Veranlassung von KRONSTEIN ausgeführte Arbeit von SEELIGMANN (Diss., Karlsruhe 1906) war den Vffn. nicht bekannt. SEELIGMANN zeigt in dieser Arbeit, daß Zimtsäureallylester bei 210° sich sehr leicht polymerisiert; je nach Dauer des Erhitzens entstehen 2 Verbb., eine als Zwischenprodukt und eine als Endprodukt bezeichnete, welche die Zus. des Ausgangsmaterials besitzen. Um festzustellen, ob der durch Sonnenlicht polymerisierte *Polyzimtsäureallylester* der Vff. mit einer dieser Verbb. identisch sei, arbeitete man die Verss. SEELIGMANNs nach. Durch die Löslichkeitsverhältnisse, namentlich aber durch die Verseifung mit wss. oder alkoh. KOH, bei welcher die durch Hitzepolymerisation gewonnenen Polyzimtsäureallylester sich als leicht verseifbar, der durch Licht erhaltene aber, wie übrigens alle Polyzimtsäurealkylester mit gesättigtem Alkyl, als so gut wie unverseifbar erwiesen, konnte die Nichtidentität der beiden Körper festgestellt werden.

Vff. nennen das SEELIGMANNsche „Zwischenprod.“ Polyzimtsäureallylester A, das „Endprod.“ Polyzimtsäureallylester B. Die Fällung u. Trennung beider konnte verbessert werden. Trotz der Löslichkeit des Esters A in Bzl. und Chlf. konnte ein zuverlässiger Wert für die Molekulargröße nicht erhalten werden, was vielleicht mit einer Art kolloidalem Zustand dieser amorphen Substanzen zusammenhängt. — Die durch Verseifung erhaltenen SS. gleichen sehr nahe der aus dem lichtpolymeren Zimtsäureäthylester erhaltenen, sowohl im Verhalten wie in der Zus. Trotzdem sind die SS. verschieden. — Bei der Polymerisation verschwindet zum mindesten ein Teil des Allyls; es läßt sich das schließen aus der verschiedenen Additionsfähigkeit für Brom, welche Zimtsäureallylester und Polyzimtsäureallylester A zeigen. Wahrscheinlich entsteht in letzterem Falle ein Additionsprod. $[C_9H_7(C_3H_5)_2O_2]_n + Br_2$. Verseifen mit wss. Alkali führt zu einer bromfreien S., welche dem Verseifungsprod. des ungebromten Polyallylesters A sehr ähnlich war. Hiernach dürfte das verdoppelte Mol. $[C_9H_7(C_3H_5)_2O_2]$ nur noch eine Allylgruppe enthalten. — Monomolekularer Zimtsäureallylester gibt nach der Verseifung im Destillat Allylalkohol, dessen Menge mit Brom titriert werden kann; man findet bis 99% der berechneten Menge. Dagegen waren bei analogen Verss. mit Polyzimtsäureester A u. B nur ca. 10–12% nachzuweisen. Jedenfalls ist also ein Teil des Allyls zur Polymerisation verbraucht worden. Danach könnte man



die Polyzimtsäureallylester etwa nach I. oder II. formulieren. Die zugrundeliegenden SS. wären dann gar nicht Vielfältige der Zimtsäure, u. die Bezeichnung als Polyzimtsäuren würde unstatthaft sein. Für die Ester mag bis zur endgültigen Feststellung der Konstitution der Name noch beibehalten werden. Mit der Zimtsäure u. deren Polymeren haben die aus I., bzw. II. erhaltenen SS. schon äußerlich wenig Ähnlichkeit; besonders aber zeigen sie einen höheren C- und H-Gehalt als die Zimtsäuren. Vorläufig werden die SS. als „Säuren aus Polyzimtsäureester A

(bezw. B)⁴ bezeichnet. Ob diese SS. unter sich identisch sind, war vorläufig nicht zu entscheiden.

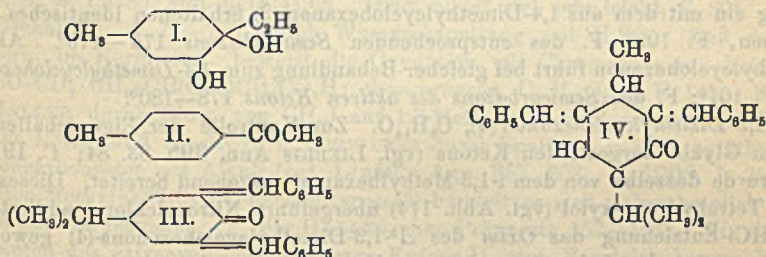
Polyzimtsäureallylester A und B; man erhitzt Zimtsäureallylester zu 10–20 g im Einschmelzrohr in sd. Nitrobenzol. Für die Gewinnung von A empfiehlt sich 6-stdg., für B 15-stdg. Erhitzen auf 210°. Nach 6 Stdn. ist der Rohrinhalt noch fließend und in Bzl. l., nach 15 Stdn. bildet er eine glasige, durchsichtige, in Bzl. unl. M. Vf. beschreiben die Isolierung der beiden Prodd. Man erhält 25–30% Ester A und den Rest als durch Abdestillieren des Ä. und Bzl. leicht wieder gewinnbares Ausgangsprod. Nach 15-stdg. Erhitzen ergeben sich etwa 60% Polyester B, 15% Polyester A und 25% Ausgangsprod. — Ester A ist in Bzl., noch besser in Chlf. schon in der Kälte ll.; die Chlf.-Lsg. filtriert selbst durch gehärtete Filter sehr gut. Sd. Eg. löst stark, CS₂, Methyl- und Äthylalkohol wenig, Ä. fast nicht. Alle Lsgg. ergeben beim Verdunsten nur sprödes Harz. Bei 190–200° sintert die Substanz, auch bei höherem Erhitzen ist ein scharfer Schmelz- u. Zersetzungspunkt nicht erkennbar. — Ester B ist unl. in Bzl., fast unl. in Chlf. und Eg.; bräunt und zers. sich, ohne zu schm., gegen 300°. — Bei der trockenen Dest. verhalten sich beide Ester ähnlich, aber ganz anders Polyzimtsäureäthylester, der bei der trockenen Dest. eine fast glatte Entpolymerisierung zum Zimtsäureäthylester erfährt. SEELIGMANN'S Angabe über das Endprod. beim Schmelzen ist — wohl wegen einer Beimengung von monomolekularem Ester — nicht ganz zutreffend.

Vf. beschreiben das Verhalten beider Ester bei der Verseifung mit 40%ig. wss. oder 25%ig. alkoh. KOH. — In CS₂ oder Chlf. gel. Zimtsäureallylester entfärbt 1 Mol. Br fast augenblicklich; man erhält ein dickfl. Öl, dem die Formel eines Zimtsäuredibrompropylesters, C₆H₅·CH : CH·CO₂C₆H₅·Br₂, zukommt. Ein zweites Mol. Br wird viel langsamer, aber gleichfalls ohne HBr-Entw. aufgenommen. Der erhaltene *Phenyl-α,β-dibrompropionsäuredibrompropylester*, C₆H₅·CHBr·CHBr·CO₂CH₂·CHBr·CH₂Br, bildet weiße Nadelchen (aus A.); F. 69–71°; ll. in A., Bzl., Chlf., CS₂. — Die Lsg. des Esters A in Chlf. entfärbt Br nicht sichtbar schnell; es wird allmählich 1 Mol. Br auf die doppelte Formel des Zimtsäureallylesters aufgenommen; das Br sitzt im Alkylrest. Das entstandene Prod., (C₁₂H₁₂O₂)₂ + Br₂, läßt sich durch Kochen mit wss. KOH verseifen und ergibt eine S., die der aus Polyester A erhaltenen sehr gleicht. — Die bei der Verseifung der Polyzimtsäureallylester A u. B gewonnenen SS. gleichen einander sehr; es sind weiße, amorphe Pulver ohne Unterschied in ihren Löslichkeitsverhältnissen; swl. in Ä., CS₂, Bzl.; wl. in Chlf.; sl. in den Alkoholen u. Eg., aus dem sie durch Ä. gut gefällt werden können. Die SS. sintern gegen 180–190° u. zers. sich stärker um 210–220°. Ihre prozentische Zus. ist fast dieselbe. — *Lichtpolymerer Zimtsäureallylester*; nach 9-monatiger Belichtung lieferten 20 g des ursprünglichen Esters 0,5 g des polymeren, der durch Eingießen in Methylalkohol abgeschieden wird; sl. in b. Bzl., k. Chlf. (daraus durch Methylalkohol fällbar); schm. noch nicht bei 300°. Wird durch alkoh. KOH nicht verseift. — *Lichtpolymerer Zimtsäurebenzylester*, [C₉H₇(C₇H₇O₂)₂]_x; 20 g monomolekularer Ester geben nach 18-monatiger Belichtung 0,4 g durch Methylalkohol ausfällbares Polymeres; zers. sich gegen 270°. Ist in Chlf. anscheinend l., die Lsg. geht aber nicht durch Filtrierpapier. Eine Mol.-Gew.-Best. gab die Zahl 5428. Alkali verseift nicht. — *Lichtpolymerer Zimtsäureoctylester*, [C₉H₇(C₈H₁₇O₂)₂]_x; verhält sich gegen alkoh. KOH und beim Erhitzen wie der Benzylester. — *Polyzimtsäuremethylester* ist l. in Chlf.; die Mol.-Gew.-Best. ergab die Zahlen 1296 und 1517. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1055–66. 12/4. [22/3.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

handlung. I. *Hinweise auf die Abhängigkeit der Siedepunkte cyclischer Ketone von der Konstitution.* Der Kp. des Menthons ist 210, der des Carvomenthons 220—221°; durch Nahstellung des O zum Isopropyl wird eine Siedepunktdepression bedingt. Vf. verallgemeinert an mehreren Beispielen diesen Satz dahin, daß in isomeren *gesättigten Ringketonen*, bei gleichen Substituenten, der Kp., bei möglichster Nahstellung des schwersten Substituenten zum O, am niedrigsten, bei möglichster Fernstellung am höchsten liegt. Bei 2- u. 3-fach methylierten Cyclohexanonon ist der Einfluß der Stellung der Substituenten auf den Kp. noch deutlicher, wie ebenfalls durch Beispiele belegt wird. Seitdem gezeigt ist (vgl. LIEBIGS Ann. 392. 69; C. 1912. II. 1644), daß dem sog. Dihydroisocampher, Kp. 211°, nicht die Konstitution des Methyl-(2)-isopropyl-(4)-cyclohexanon-(1), sondern die eines pentacyclischen Ketons zukommt, ein Vergleich mit dem Methyl-(2)-isopropyl-(5)-cyclohexanon-(1) (Carvomenthon), Kp. 220—221°, also nicht zulässig ist, ist für die gegebene Gesetzmäßigkeit der Kpp. keine Ausnahme mehr zu verzeichnen. Bei *ungesättigten Ringketonen* kompliziert das Vorhandensein der Äthylenbindung die Verhältnisse. Die konjugierte Lage von Äthylenbindung zum Carbonylsauerstoff kann Erhöhung des Kp. bewirken. Die Siedepunktserhöhung bei konjugierten Bedingungen ist bedeutender, wenn die Äthylenbindung im Ring, als wenn sie semicyclisch liegt oder in der Seitenkette steht. Wird dagegen in einem einfachen konjugierten System

$O=C-CH=C-$ der Wasserstoff durch einen Substituenten R ersetzt, so hat das ein Fallen des Kp. in der Verb. zur Folge, welches um so größer ist, je schwerer R ist. Der Einfluß der Lage der Äthylenbindung ist stärker als der der Isopropylgruppe; so ist zwischen Δ^3 -Menthenon-(2), Kp. 232°, u. Δ^1 -Menthenon-(3), Kp. 235°, nur eine geringe Siedepunktendifferenz, während die entsprechenden gesättigten Ketone um 10° im Kp. differieren. Vf. gibt in einer Tabelle eine Übersicht über den Siedepunktswertfall ungesättigter Ketone beim Übergang zu gesättigten, der bei konjugierter Stellung der Äthylenbindung zum Carbonyl auffallend größer ist, als in den Fällen, wo an Stelle des Carbonyls ein Alkylrest steht.



Vf. weist darauf hin, wie notwendig es ist, bei Darst. neuer alicyclischer Verb. oder bei Darst. bekannter, auf neuen Wegen die wichtigsten physikalischen Eigenschaften zu bestimmen, um die zahlreichen isomeren Formen scharf unterscheiden zu können.

II. *Über einige gesättigte und ungesättigte Sechsringketone.* 1. Δ^6 -1,4-Dimethylcyclohexanon-(2), $C_8H_{14}O$. Dem bei 83—84° schm. Nitrosochlorid des Δ^1 -1,4-Dimethylcyclohexens (vgl. LIEBIGS Ann. 396. 264—284; C. 1913. I. 1600) wird in Eisessigs. mit Natriumacetat HCl entzogen und das entstehende, mit Wasserdampf flüchtige Oxim, $C_8H_{13}NO$, F. 92—93°, durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in das ungesättigte Keton übergeführt; über das Semicarbazon, F. 165°, gereinigt, Kp. 189—190°; D_4^{20} 0,938; $n_D^{20} = 1,4753$; Mol.-Refr. 37,24. Als Nebenprodd. entsteht bei der Behandlung des KW-stoffs mit Na-Acetat ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oxim, F. 169°, isomer mit dem bei 92° schmelzenden; durch Säuren ist er nicht

zum Keton spaltbar; eine nähere Unters. erfolgte noch nicht (Isoxim?). Durch Behandlung des ungesättigten Ketons mit Ferrichlorid in Eg.-Lsg. u. Neutralisation mit Alkali erhält man neben ziemlich viel unverändertem Keton, durch Ansäuern des Wasserdampfdestillationsrückstandes *Xylenol*, farblos, l. in Alkali, F. 75°. — 1,4-Dimethylcyclohexanon-(2), $C_8H_{14}O$, aus 1,4-Dimethylcyclohexanon durch Reduktion nach PAAL in methylalkoh. Lsg. Kp. 178°; D_4^{20} 0,9025; $n_D^{20} = 1,4446$; Mol.-Refr. 37,13. *Semicarbazon*, $C_8H_{17}ON_3$, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol F. 175—176°. Sehr leicht entsteht das *Oxim* $C_8H_{14}NOH$ durch Schütteln des Ketons mit einer wss. Hydroxylaminchlorhydratlsg. F. 108—109°. 1,4-Dimethylcyclohexanon-(2) entsteht auch durch Wasserabspaltung mittels verd. H_2SO_4 aus dem bei der Oxydation von Δ^1 -1,4-Dimethylcyclohexen entstehenden, bei 77° schm. *Glykol*, $C_8H_{14}(OH)_2$. Die Identität mit dem durch Reduktion dargestellten Keton wird erbracht durch Darst. des Semicarbazons und des Oxims, sowie durch Abbau mit CrO_3 ; die Oxydation geht in schwach schwefelsaurer Lsg. sehr langsam, in Eg.-Lsg. schneller aber mit geringerer Ausbeute vor sich. *Semicarbazon* der entstehenden β -Methyl- δ -acetylvaleriansäure, $C_9H_{17}O_3N_3$, F. 146—147°. Durch Hypobromid wird die Ketosäure zur β -Methyladipinsäure abgebaut. Die für das 1,4-Dimethylcyclohexanon-(2) festgestellten Konstanten weichen bedeutend von den durch andere Forscher bestimmten ab (vgl. LÉSER, C. 1901. I. 683; SABATIER u. MAILHE, C. 1906. I. 1249; KÖTZ und BIEBER, LIEBIGS Ann. 357. 202; C. 1908. I. 252; HARDING, HAWORTH und W. H. PERKIN, C. 1909. I. 289; KÖTZ und BLENDERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3704; C. 1912. I. 409). Die Abweichungen im Kp. erklären sich dadurch, daß bei früheren Verss. eine Reinigung über das Semicarbazon nicht erfolgt war. Geeigneter als das Semicarbazon scheint zur Charakterisierung das Oxim zu sein. Vf. stellt den F. desselben zu 109° fest, während von LÉSER in Übereinstimmung mit diesem von KÖTZ und BLENDERMANN 97—98° angegeben wird, bei letzteren hatte optisch-aktives Keton als Ausgangsmaterial gedient, bei vorliegender Arbeit inaktives. Aus i-1,3-Methylcyclohexanon wird durch Umsetzen mit Oxalester und Jodmethyl, Hydrolyse und Oximierung ein mit dem aus 1,4-Dimethylcyclohexanon-(2) erhaltenen identisches *Oxim* gewonnen, F. 109°, F. des entsprechenden *Semicarbazons* 175—176°. Aktives 1,3-Methylcyclohexanon führt bei gleicher Behandlung zum 1,4-Dimethylcyclohexanon-oxim, F. 101°; F. des *Semicarbazons des aktiven Ketons* 178—180°.

3. 1,3-Dimethylcyclohexanon(4), $C_8H_{14}O$. Zur Kontrolle der Eigenschaften des aus dem Glykol dargestellten Ketons (vgl. LIEBIGS Ann. 395. 83. 84; C. 1913. I. 1418) wurde dasselbe von dem i-1,3-Methylhexanon ausgehend bereitet. Dieses wird in das Tetrahydro-m-xylool (vgl. Abh. 114) übergeführt, Nitrosylchlorid addiert, und durch HCl-Entziehung das *Oxim* des Δ^1 -1,3-Dimethylcyclohexenons-(4) gewonnen. Die Konstanten des freien, ungesättigten Ketons sind noch nicht bestimmt; leicht veränderlich, gelb. *Semicarbazon*, F. 194—195°; das daraus regenerierte Keton nach PAAL reduziert zu $C_8H_{14}O$; *Oxim*, F. 97—98°, *Semicarbazon*, F. 190—191° (vgl. LIEBIGS Ann. 395. 84; C. 1913. I. 1418). Die optische, aktive Modifikation ist noch nicht einwandfrei dargestellt. — 4. 1,3-Dimethylcyclohexanon-(5), $C_8H_{14}O$ (bearbeitet von HANS SCHLUBACH) aus Dimethylcyclohexanon, Kp. 211—212°; D_4^{20} 0,940; $n_D^{20} = 1,4827$ durch Reduktion nach PAAL; vor der Reinigung durch das Semicarbazon, Kp. 182—183°; D_4^{21} 0,893; $n_D^{20} = 1,4420$; Mol.-Refr. 37,33; nach der Reinigung durch das Semicarbazon: Kp. 181,5—182°; D_4^{19} 0,895; $n_D^{20} = 1,4425$; Mol.-Refr. 37,29, in Übereinstimmung mit dem von KNOEVENAGEL durch Oxydation des zugehörigen Ketons bereiteten Alkohol. *Semicarbazon*, F. 201° (nach KNOEVENAGEL nur 190—191°). — 5. Dimethyl-(1,3)-cyclohexanon-(2), $C_8H_{14}O$. Nach der Methode von KÖTZ und J. MEYER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3703; C. 1912. I. 409) erhält man das Keton in geringer Ausbeute aber schnell durch direkte Methylierung

des Methyl-(1)-hexanon-(2)-oxalesters-(3) und darauffolgende Wasserdampfdestillation. Aus den übergehenden öligen, oberhalb 166° siedenden Bestandteilen läßt sich das in W. l. *Oxim des 1,2-Methylcyclohexanons* und das in W. unl. *Oxim des Dimethyl-(1,3)-cyclohexanons-(2)*, F. 114— 115° , isolieren. Das Keton wird durch Schwefelsäure regeneriert u. über das *Semicarbazon*, F. 176— 177° gereinigt. Kp. $174,5^{\circ}$; D.²⁰ 0,9140; $n_D = 1,4476$; Mol.-Refr. 36,9 (vgl. KIPPING, Journ. Chem. Soc. London 67. 349; Kp. des Ketons 174— 176° ; Oxim, F. 114— 115° ; ZELINSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 781, Kp. des Ketons 173— 174° ; Oxim, F. 104— 105°). Auffallend sind der niedrige Kp. u. die höhere Dichte u. der Brechungsexponent gegenüber dem isomeren 1,3-Dimethylhexanon-(4), Kp. 179° ; D. 0,9066, $n_D = 1,4464$ und 1,3-Dimethylhexanon-(5), Kp. 182° , D. 0,8950, $n_D = 1,4425$; trotz der zu erwartenden sterischen Hinderung infolge der Stellung des O zwischen 2 Substituenten erfolgt die B. des Oxims sehr leicht. Da die Oximin- und Semicarbazonbildung bei verschiedenen Ketonen in augenfälliger Weise leichter oder schwerer vor sich geht, liegt es nahe, der Konstitution des Ketons eine ausschlaggebende Rolle hierbei zuzuschreiben u. umgekehrt vom Verlauf der Rkk. mit Hydroxylaminchlorhydrat und Semicarbazid Schlüsse auf die Konstitution zu erzielen. Vf. stellt eine Anzahl der gemachten Beobachtungen zusammen, doch sind einwandfreie Folgerungen daraus nicht zu entnehmen; Vf. schreibt vielmehr einen ausschlaggebenden Einfluß auf die Rkk. den Löslichkeitsverhältnissen der verschiedenen entstehenden Prodd. zu. 6. Δ^8 -Methyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexanon-(5), $C_8H_{14}O$ (mitbearbeitet von Louis Augspurger). Durch HCl-Abspaltung aus dem Nitrosochlorid des Δ^8 -Methyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexen (vgl. LIEBIGS Ann. 396. 264; C. 1913. I. 1601) erhält man das *Oxim* $C_8H_{14}ON$, F. 59 bis 60° , aus diesem durch Hydrolyse das Keton; über das *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}ON_3$, F. 152— 153° , gereinigt Kp. 203— 204° ; D.¹⁹ 0,9310, $n_D = 1,4759$, Mol.-Refr. 41,80. — 7. *Methyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexanon-(5)*, $C_8H_{16}O$ (mitbearbeitet von Louis Augspurger). 1. Aus dem entsprechenden ungesättigten Keton durch Reduktion nach PAAL; durch das *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}ON_3$, F. 178— 181° , gereinigt, Kp. 197° ; D.²⁰ 0,9000, $n_D = 1,4485$, Mol.-Refr. 41,68. *Oxim* bildet sich sehr leicht, F. 80° . 2. Aus dem Glykol (I.), F. 76— 77° , durch Wasserabspaltung mit H_2SO_4 . Daß der O in der Verb. im Kern sitzt, beweist die Oxydation mit Chromsäure zur *Ketonsäure*, $C_8H_8CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)CH_2CO_2H$; *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}O_3N_3$, F. 145° . Bei dem von HALLER durch Einw. von CH_3J auf 1,3-Methylcyclohexanon und $NaNH_2$ (vgl. C. 1905. I. 605) und von KÖTZ u. SCHWARTZ durch Spaltung von Methyläthylcyclohexanoncarbonester mit Alkali (vgl. LIEBIGS Ann. 357. 203; C. 1909. I. 253) dargestellten Methyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexanon-(5) handelt es sich wahrscheinlich um ein optisch-aktives Isomeres. F. des HALLERSchen Präparats 152— 154° . Vf. zieht die Konstanten des extracyclischen isomeren Ketons II. zum Vergleich heran; Kp. 195 bis 197° , D. 0,9055, $n_D = 1,4509$, Mol.-Refr. 41,62; *Oxim*, F. 57° ; *Semicarbazon*, F. 159° .

8. 1,4-Isopropylcyclohexanon, $C_8H_{16}O$ (vgl. LIEBIGS Ann. 359. 270; C. 1908. I. 2153) (mitbearbeitet von W. Ost). Durch Zerlegen des Semicarbazons des Sabinaketons mit H_2SO_4 erhält man ein Gemisch von Isopropylhexanon mit Sabinaketone, welches wieder in das Semicarbazon verwandelt, zum ungesättigten Keton führt, das mit kolloidalem Palladium in die gesättigte Verb. übergeführt wird. Kp. 214 bis $214,5^{\circ}$, D.¹⁹ 0,9175, $n_D^{10} = 1,4561$, Mol.-Refr. 41,49; der Geruch ist cuminaldehydartig. — *Dibenzylidenverb.*, $C_{23}H_{24}O$ (III.), entsteht sehr leicht, schwer l. in A., F. 105° . — 9. Δ^6 -Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclohexanon-(5), $C_8H_{16}O$, dargestellt nach KNOEVENAGEL (vgl. LIEBIGS Ann. 288. 328. 357; 297. 113; C. 97. II. 696) und über das *Semicarbazon*, F. 167° , durch Spalten mit Oxalsäure gereinigt; dabei erleidet die Verb. jedoch leicht Veränderungen. Kp. wenig konstant, bei 244° beginnend, steigt schnell höher. Der F. der Verb. von KNOEVENAGEL ist also nicht, wie früher ver-

mutet, zu hoch angegeben; es empfiehlt sich, das Keton unter vermindertem Druck zu destillieren. D_{20}^{21} 0,9340, $n_D^{21} = 1,4865$, Mol.-Gew. 46,695 in ziemlicher Übereinstimmung mit AUWERS. — 10. *Methyl-(1-isopropyl-(3)-cyclohexanon-(5))*, $C_{10}H_{18}O$ (bearbeitet von H. Schlubach) durch Reduktion des entsprechenden gesättigten Ketons nach PAAL. Gereinigt durch Destillation; Kp. 224—226°; D_{20}^{21} 0,899, $n_D = 1,4544$, Mol.-Refr. 46,42; gereinigt durch das Semicarbazon: Kp. 221—223°, D_{20}^{20} 0,8965, $n_D = 1,4541$, Mol.-Refr. 46,53. Nach KNOEVENAGEL Kp. 222°, D_{20}^{19} 0,9040; $n_D = 1,4536$, Mol.-Refr. 45,98. — 11. Über *Δ⁴-Methenon-(3)*, $C_{10}H_{18}O$. Das Keton fällt mit seinem Kp. 212° gegenüber dem *Δ'*-Menthenon-(3), Kp. 235—237°, u. dem Carvenon, Kp. 232—233° und Carvotanacetone, Kp. 228—229°, ganz aus der Reihe der 4 Isomeren heraus. — Der niedrige Kp. ist in der tertiären Stellung des Isopropyls zwischen Carbonyl und der Äthylenbindung (vgl. I. Teil der Abhandlung) begründet. Vf. stellt das Keton daher zu einwandfreier Charakterisierung nochmals dar. Vom käuflichen SCHIMMELschen Menthen ausgehend, wurden keine einheitlichen Resultate erhalten. — *Menthennitrosochlorid*, $C_{10}H_{18}NOCl$, vor dem Umkrystallisieren F. 127°, nach dem Umkrystallisieren aus Chlf. u. Lg. F. 142—143°; inaktiv, gibt bei der Umsetzung mit Natriummethylat *i*-Menthenoxim, $C_{10}H_{18}N \cdot OH$; das nicht umkrystallisierte Nitrosochlorid liefert ein schwach rechtsdrehendes Oxim. Aus absolut inakt. *Δ⁴-Menthen*, aufgebaut aus 1,4-Cyclohexanon (vgl. LIEBIGS Ann. 360. 70; C. 1908. I. 2158) gelangt man über das *Nitrosochlorid*, F. 143° und das daraus dargestellte *i*-*Δ⁴-Menthenoxim*, F. 66°, zum *Δ⁴-Menthenon*; über das *Semicarbazon*, F. 142°, gereinigt; F. 212—213°, D_{20}^{20} 0,9165, $n_D = 1,4726$, Mol.-Ref. 46,49. Aus d-Menthen, Kp. 166—168°, $[\alpha]_D = +116,38$ in Äther, dargestellt nach TSCHUGAEFF (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3333; C. 1900. I. 126) aus Menthol erhält man ein *Nitrosochlorid*, $[\alpha]_D = +187,64$ in Chlf.; nicht umkrystallisiert, F. 217°, umkrystallisiert F. 140°. Daraus entsteht *Δ⁴-Menthenoxim*, F. 62°. Das regenerierte Keton ist stark aktiv fl., gelb; Kp. 211—212°, D_{20}^{19} 0,919, $n_D = 1,4729$, Mol.-Refr. 46,39, $S = 1,0688$, L (Methylalkohol) 6,2400, $p = 14,62\%$, $t = 18^\circ$, $D = 0,8110$, $l = 1$ dem, $\alpha = -8^\circ$, $[\alpha]_D = -67,46$. — *Semicarbazon*, F. 170—171°; *Dibenzylidenverb.*, hellgelbe Nadeln, F. 140—141°, linksdrehend, $S = 0,3388$, L (Chloroform) 11,265, $p = 2,92$, $t = 20^\circ$, $D = 1,4660$, $l = 1$ dem, $\alpha = 2^\circ 30'$, $[\alpha]_D = -58,41$. Der Konstitutionsnachweis wird erbracht durch Reduktion der aktiven Modifikation nach PAAL zum Menthen und Reinigung desselben durch Überführung des gesättigten Ketons in das Oxim, F. 54—56° (l. Menthenoxim, F. 59°). Die Drehungsintensität, $[\alpha]_D = -17$, in 12% äth. Lsg. ist geringer als beim Menthenoxim. Das aus dem Oxim regenerierte Keton ergibt ein Semicarbazon vom F. 185° (Menthensemicarbazon F. 184°). Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton, mit Na zu Menthol reduziert, ist zum Teil fl. (*i*-Menthol); F. der festen Bestandteile 39—40° (gewöhnliches Menthol). Konstitutionsbeweis durch Aufbau des *Δ⁴-Menthenons*. Aus 1,4-Methylcyclohexanon durch Umsetzung mittels Magnesiumisopropyljodid zum tertiären Alkohol, Wasserabspaltung und Überführung in das Nitrosochlorid, F. 120 bis 121°; daraus durch HCl-Abspaltung das Oxim, F. 66°; Hydrolyse zum Keton; B. des Semicarbazons, F. 141—142°. Die Eigenschaften der Derivate entsprechen denen der Derivate des *i*-*Δ⁴-Menthenon-3* aus Menthen. Die Doppelbindung *Δ⁴* aktiviert die H-Atome an C₆ in ähnlicher Weise wie das Carbonyl die H-Atome an C₂ und ermöglicht die B. der Dibenzylidenverb. IV. — 12. Zur Kenntnis des inaktiven Menthons (mitbearbeitet von Fr. Henjes). Das durch Dehydratation des aus Terpinenol-1 erhältlichen Glycerols (1,3,4-Trioxymenthan) dargestellte *Δ'*-Menthenon gibt durch Schütteln in methylalkoh. Lsg. in einer Wasserstoffatmosphäre in Ggw. von Palladium reduziert *i*-Menthen, $C_{10}H_{18}O$; Kp. 210°, D_{20}^{20} 0,8975, $n_D = 1,4521$, Mol.-Refr. 46,29; *Semicarbazon*, $C_{10}H_{18}NNHCONH_2$, F. 212°; *Oxim*, $C_{10}H_{18}NOH$, F. 79—80°; *Benzoyloxim*, $C_{10}H_{18}NO \cdot COC_6H_5$, F. 69—70°. Durch Umlagerung mit

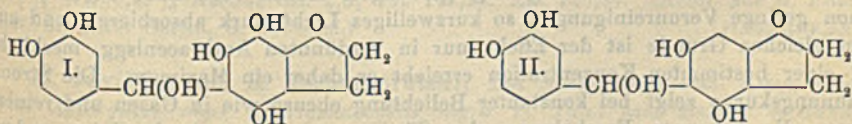
H_2SO_4 entsteht aus dem Oxim das *i-Isoxim*, $C_{10}H_{16}NO$, F. 87—88°; *Hydrochlorbenzylidenmenthon* durch Kondensation von *i-Menthon* und Benzaldehyd mit HCl (vgl. LIEBIGS Ann. 305. 261; C. 99. I. 1079), F. 119—120°. Aus dem durch Reduktion von *i-Menthon* in alkoh. Lsg. mit Na entstehenden, nicht einheitlichen Prod. kann ein bei 31—32° schmelzendes *i-Menthol* isoliert werden. — *i-Menthylamin*, Kp. 208° aus dem bei 80° schmelzenden *i-Menthonoxim*, *i-Menthylamin*, *Chlorhydrat*, schwer l. in Äther, F. oberhalb 250°. — *Carbamid*, $C_{10}H_{16}NH \cdot CONH_2$, F. 151—152°, *Phenylmenthylharnstoff*, F. 135—136°, *Phenylsulfoharnstoff*, F. 136—137°. *Benzylidenverb.*, $C_{10}H_{16}NCHC_6H_5$, F. 141—142°. Vf. schließt eine Tabelle an zum Vergleich der F.-Differenzen zwischen den Abkömmlingen von gewöhnlichem aktivem und *i-Menthon* (aus Δ' -Menthenon). (LIEBIGS Ann. 397. 181—219. 15/4. [31/1.] Göttingen. Univ.-Lab.) ELLMER.

G. Bargellini, *Hydrierung des Santonins in Gegenwart von Palladiumschwarz*. Läßt man unter den in der Überschrift genannten Bedingungen einen Wasserstoffstrom auf die alkoh. Lsg. des Santonins einwirken, so werden zuerst 2 Atome H aufgenommen, u. es entsteht ein *Dihydroderivat des Santonins*. Doch wird gleichzeitig ein Teil weiter zum Tetrahydrosantonin reduziert, während ein entsprechender Teil Santonin unangegriffen bleibt, so daß man ein schwer trennbares Gemenge von unangegriffenem Santonin und seiner verschiedenen Hydrierungsstufen erhält. Das Reaktionsprod. gibt mit alkoh. KOH Gelbfärbung mit grüner Fluorescenz. Bei weiterem Einleiten von H_2 entsteht schließlich *Tetrahydrosantonin*.

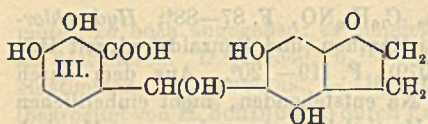
Experimenteller Teil. *Dihydrosantonin*, $C_{15}H_{20}O_3$, perlmutterglänzende Schuppen aus verd. A., F. 148—150°, $[\alpha]_D^{20} = +23^\circ$ (in 2,106% ig. alkoh. Lsg.). F. und $[\alpha]_D$ werden vom Vf. mit Vorbehalt angegeben, da Substanz (vgl. oben) vielleicht noch nicht absolut rein. Ll. in Chlf., Essigester und Bzl., in A. viel leichter l. als Santonin. — *Semicarbazon des Dihydrosantonins*, $C_{15}H_{23}O_3N_3$ (Santonin selbst reagiert unter diesen Bedingungen nicht). Mkr. Nadeln aus sd. Toluol, F. 238—239°; ll. in A., Aceton und Chlf., wl. in Bzl.

Tetrahydrosantonin, $C_{15}H_{22}O_3$. Entsteht auch durch erschöpfende Reduktion von Dihydrosantonin. Weiße Plättchen aus A. + W., F. 154—155°. Permanganatbeständig; wird nicht gelb am Licht; $[\alpha]_D^{17} = +61,5^\circ$ (in 2,234% ig. alkoh. Lsg.). Ll. in A., zll. in Bzl. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 443—47. 6/4. Rom. Chem. Inst. d. Kgl. Univ.) CZENSNY.

M. Nierenstein, *Über Oxycatechin und Catechincarbonsäure*. Vf. hat vor einiger Zeit (LIEBIGS Ann. 386. 324; C. 1912. I. 1377) auf die anscheinend abnorme Farbe des 1,2,7,8-Tetraoxydiphenylenoxyds u. seiner 4,5-Dicarbonsäure hingewiesen und dieselbe durch das zum Sauerstoff des Furfuranringes periständige Hydroxyl erklärt. Als weiteres Beispiel dafür, daß das periständige Hydroxyl die Farbe bedingt, führt Vf. das *Oxycatechin* (I.) an, das zum Unterschied vom farblosen Catechin (II.) strohgelb gefärbt ist. Von dem Gedanken ausgehend, daß das saure



Hydroxyl die basischen, bezw. auxochromen Eigenschaften des Furfuransauerstoffs zu wecken scheint, hat Vf. daran versucht, in die peri-Stellung im Catechin die noch stärker saure Carboxylgruppe einzuführen, hat aber hierbei nicht die gesuchte peri-Carbonsäure, sondern eine farblose S. von der Konstitution III. erhalten.



Experimentelles. *Oxycatechin*, $C_{15}H_{14}O_7$ (I.). Aus Catechon mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid und durch Verseifung des Reaktionsprod. mit verd. H_2SO_4 . Strohgelbe, stumpfe Nadeln aus

A., F. 284—285°. Färbt gebeizte Baumwolle. — *Hexamethyloxycatechin*, $C_{21}H_{26}O_7$ (analog I.). Aus vorstehender Verb. mit Diazomethan. Farblose Nadeln aus Bzl., F. 102°. [Auch Catechin läßt sich mit Diazomethan vollständig methylieren und liefert *Pentamethylcatechin*, $C_{20}H_{24}O_6$ (analog II.), Nadeln aus Bzl., F. 84—86°.] — *r-Catechincarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_6$ (III.). Auch Catechin mit Tetrachlorkohlenstoff und Kaliumhydroxyd. Nadeln aus W., F. 274—277° unter Zers. Bei 261—263°. Sinterung, ll. in A. und Eg., wl. in Bzl. — *r-Pentamethylcatechincarbonsäuremethylester*, $C_{23}H_{26}O_6$ (analog III.). Aus vorstehender S. mit Diazomethan. Säulen aus PAe., F. 92°. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Hemipinsäure. — *l-Catechincarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_6$ (III.). Aus der r-Säure mit Strychnin. Nadeln aus W., F. 270—273° unter Zers. $[\alpha]_D^{18} = -68,22^\circ$ (0,4274 g in 100 ccm A.). — *d-Catechincarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_6$ (III.). Nadeln aus Wasser, F. 273° unter Zers. $[\alpha]_D^{18} = +76,4^\circ$ (0,2824 g in 100 ccm A.). (LIEBIGS Ann. 396. 194—200. 19/3. [10/1.] Bristol. Biochem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Max Volmer, *Die verschiedenen lichtelektrischen Erscheinungen am Anthracen, ihre Beziehung zueinander, zur Fluorescenz und Dianthracenbildung*. Eine lichtelektrische Leitfähigkeitserhöhung einer Lsg. kann zwei Ursachen haben: Entweder eine direkte Ionisierung nach Art der Ionisierung der Gase oder einen photochemischen Prozeß, der zur B. eines stärker dissoziierten Stoffes führt. Der erste Effekt ist noch niemals nachgewiesen worden. So beruht z. B. nach BYK u. BORK (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 12. 631; C. 1910. II. 977) die Leitfähigkeitserhöhung von Anthracenlsgg. durch Licht auf der B. einer festen Schicht auf den Elektroden, die den Hallwacheffekt zeigt. Die ersten Verss. des Vf. bestätigen die Ergebnisse dieser Autoren. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, daß dieser Effekt nicht in einer Elektronenemission des festen Stoffes besteht, sondern in der Aussendung positiv und negativ geladener Ionen in die Lsg. hinein. Ähnliche Ergebnisse wurden mit dünnen Schichten von festem Schwefel erhalten, der in einer Hexanlsg. bestrahlt wurde. Hier konnte ganz scharf nachgewiesen werden, daß durch das wirksame Licht eine Auflsg. von festen Elektrizitätsträgern hervorgerufen wird.

Während dieser Leitfähigkeitseffekt des festen Anthracens unter einer Hexanlösung in relativ langwelligem Licht stattfindet, wird der eigentliche Hallwacheffekt in Luft bei Anthracen erst durch sehr kurzwelliges Licht hervorgerufen. Ebenso wurde durch die folgenden Verss. nachgewiesen, daß die gelösten Anthracenmolekeln einen Leitfähigkeitseffekt erst in sehr kurzwelligem Licht geben (bei 225 $\mu\mu$). Zum Nachweis mußte sehr sorgfältig gereinigtes Hexan verwendet werden, weil schon geringe Verunreinigungen so kurzwelliges Licht stark absorbieren, und aus dem gleichen Grunde nur in verdünnten Anthracenlsgg. merklich; bei einer bestimmten Konzentration erreicht er daher ein Maximum. Die Stromspannungskurve zeigt bei konstanter Belichtung ebenso wie in Gasen und reinem Hexan die bekannte Erscheinung des Sättigungsstromes. Auch einige andere Stoffe, die in festem Zustande den lichtelektrischen Effekt geben, zeigen ihn in verdünnter Hexanlsg., z. B. *Diphenylamin* und *Naphthylamin*. Für die Fluorescenz und die Dianthracenbildung ist diese Elektronenemission nicht erforderlich, da diese beiden Erscheinungen auch durch langwelligeres Licht hervorgerufen werden.

Dadurch wird auch die STARKSche Fluoreszenztheorie zweifelhaft gemacht. (Ann. der Physik [4] 40. 775—96. 15/4. [5/2.] Leipzig. Physik. Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

H. Decker, *Formaldehyd und Pflanzensynthesen*. (Berichtigung zur Abhandlung: *Über Tetrahydroisochinolinsynthesen von Decker und Becker*.) (S. 1205.) Vf. berichtet, daß die in der genannten Abhandlung enthaltenen Gedanken über den Zusammenhang von Formaldehyd und Pflanzensynthesen bereits früher von AMÉ PICTET ausgesprochen worden sind. (LIEBIGS Ann. 396. 336. 19/3.) POSNER.

Physiologische Chemie.

W. Lenz, *Das Öl von Euphorbia gregaria Marloth aus Deutsch-Südwestafrika*. Das durch Extraktion der Samen mit k. Ä. in einer Ausbeute von 40,84% gewonnene fette Öl zeigte bei 25° die Refraktometerzahl 71,5, die VZ. 179,49, die SZ. 0,79, die EZ. 179,21, die Jodzahl 98,8 nach 2 Stdn., 103,6 nach 18 Stdn. Durch k. Pressen wurde aus den Samen ein hellgelbes, fettes Öl in einer Ausbeute von 20,85% gewonnen, welches anfangs angenehm milde schmeckte, später aber einen kratzenden und brennenden Nachgeschmack hervortreten ließ. Das k. gepreßte Öl erstarrte bei -7 bis -8° zu einer weißen, salbenartigen M., die bei 6—7° wieder fl. wurde. D.¹⁵ 0,9378, HEHNERsche Zahl 95,90, F. der in W. unl. Fettsäuren 35—37°, E. 32—28°, Refraktometerzahl bei 25° 71,5, bei 40° 62,5, VZ. 186,0 SZ. 0,76, EZ. 185,24, REICHERT-MEISZLSche Zahl 2,69, POLENSKESche Zahl 0,26, Jodzahl 104,9 nach 2 Stdn. 107,9 nach 18 Stdn. Das Öl war nahezu opt.-inaktiv. (Arbb. aus d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin. 9. 227—28.) DÜSTERBEHN.

W. Lenz, *Über eine Ausschwitzung der Stengel von Euphorbia gregaria Marloth*. Die Stengel der genannten Pflanze zeigten einen wachsartigen, etwas harzigen Überzug von 2,44%; sie enthielten keinen Kautschuk. (Arbb. aus d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin. 9. 228—30.) DÜSTERBEHN.

W. Lenz und F. Herrmann, *Tropische Harze*. 1. Gummi von Commiphora pyracanthoides aus Tsumeb. Braungelbe, bröckelige M., die bei 96° sinterte und bei 120° unter Zers. schm., 6,255% W. und 1,428% Asche enthielt. Das Harz war in PAe. zu 4,25%, in A. zu 77,5% l.; SZ. 71,75, VZ. 142, EZ. 70,25. Es handelt sich um ein Gummiharz. — 2. Harz. Weiße, leichte, schwach klebende Stücke, die 1,86% W., 2,09% Asche enthielten und in PAe. zu 97,26% l. waren. Die PAe.-Lsg. schied auf Zusatz von A. 23,08% einer flockigen, nicht kautschukartigen Substanz aus. — 3. Baumharz, aus Deutsch-Südwestafrika. A. Rohes Baumharz, erweichte bei 75°, schm. bei 100—110°, enthielt 6,14% W., 1,375% Asche, war in PAe. zu 4,17%, in A. zu 80,09% l., SZ. 7,58, VZ. 132,89, EZ. 125,31, enthielt keinen Kautschuk. B. Gekochtes Baumharz, erweichte bei 79°, enthielt 5,71% W., 0,79% Asche; SZ. 2,8, VZ. 142,14, EZ. 139,34. (Arbb. aus d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin. 9. 230—32.) DÜSTERBEHN.

M. Javillier und H. Tschernorutzki, *Die Amygdalase und Amygdalinase beim Aspergillus niger (Sterigmatocystis nigra V. Tgh.) und einigen verwandten Hyphomyceten*. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war der, die günstigsten Bedingungen für die Entw. der beiden Enzyme, aus welchen das Aspergillusemulsin besteht, zu ermitteln, die B. der Enzyme in der Pflanze und ihren Übertritt in die Kulturflüssigkeit, bezw. in reines W. zu verfolgen. Außerdem wurden Unterss. über den Gehalt einiger verwandter Schimmelpilze an diesen beiden Enzymen an-

gestellt. Die Ergebnisse waren folgende. — Der *Sterigmatocystis nigra* enthält ungleiche Mengen von Amygdalase und Amygdalinase; das gleiche ist bei den meisten anderen Schimmelpilzen der Fall. Die Abwesenheit von Zn in der Kulturflüssigkeit bewirkt eine Verminderung des Enzymgehaltes des Mycelium. Die beiden genannten Enzyme des *Sterigmatocystis nigra* wirken am stärksten in gegenüber Helianthin neutraler oder sehr schwach saurer Fl. Das Temperaturoptimum liegt bei diesen beiden Schimmelpilzenzymen höher, als bei denselben Enzymen der Mandeln. Dieses Temperaturoptimum schwankt mit der Dauer der Einw., aber in sehr engen Grenzen.

Die beiden Enzyme sind in den Pilzen von Beginn der Kultur an enthalten; ihre Menge schwankt bei gleichem Myceliumgewicht mit dem Alter des Pilzes. Die größte Enzymmenge fällt mit dem Augenblick der Sporenbildung zusammen. Die beiden Enzyme treten in sehr ungleichem Maße in die Kulturflüssigkeit über; die Ausscheidung von Amygdalinase ist besonders gering. Beim Ersatz der Nährlösung durch destilliertes W. findet die Diffusion der Enzyme in dieses ebenfalls in ungleichem Maße statt; besonders reichlich ist sie gegen das Ende des Pilzwachstums. Eine ausschließliche Sekretion von Amygdalinase wurde bei keinem der untersuchten Schimmelpilze beobachtet. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 132 bis 140. März.)

DÜSTERBEHN.

Hooper Albert Dickinson Jowett und Frank Lee Pyman, *Die Alkaloide von Xanthoxylum brachyacanthum*. Die beim Perkolieren der zerkleinerten Rinde von *Xanthoxylum brachyacanthum* mit 0,25%ig. wss. Weinsäure erhaltene Lsg. wurde mit HgCl_2 gefällt u. der entstandene Nd. in wss. Suspension mit H_2S zers.; das eingeeengte Filtrat wurde mit NaOH alkal. gemacht, mit Chlf. ausgezogen und der Extrakt wieder mit verd. HCl ausgezogen. Nach Zusatz von Na_2CO_3 zur wss. Lsg. entzieht Ä. derselben γ -Homochelidonin, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$, farblose Nadeln mit $\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ aus A., F. 170—171° (korr.) nach dem Trocknen bei 100°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in Chlf. , h. A., opt. inakt.; tertiäre Base; enthält eine Methylendioxy-, zwei CH_3O - und eine $\text{N}(\text{CH}_3)$ -Gruppe. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{HCl}$, mkr. Nadeln mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus W., sintert nach dem Trocknen unter Gelbwerden bei ca. 165° und zers. sich bei ca. 175° (korr.). $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{HAuCl}_4$, rote Körner aus A., zers. sich bei 192° (korr.), swl. in W., k. A., zl. in h. A. — Der Mutterlauge entzieht nach Zusatz von NaOH Chlf. *l*- α -Canadinmethochlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NCl}$, farblose Nadeln mit H_2O aus A., F. 262° (korr.) unter Zers., sll. in W., h. A., unl. in Aceton, $[\alpha]_D = -137,0^\circ$ ($c = 4,197$ in W.); kommt in der Rinde zu 1,85% vor. Jodid, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NJ}$, Prismen aus W., F. 220° (korr.) bei schnellem Erhitzen, erstarrt wieder u. schm. dann erst bei ca. 250° (korr.) unter Zers., wl. in sd. W.

Aus *l*-Canadin erhält man bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit CH_3J und Methylalkohol ein Gemisch von *l*- α - und β -Canadinmethojodid, die mittels AgCl in die Chloride verwandelt werden, aus deren konz. wss. Lsg. die in größerer Menge entstandene β -Verb. krystallisiert. *l*- β -Canadinmethochlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NCl}$, Prismen mit $6\text{H}_2\text{O}$ aus W., sintert bei ca. 75°, verliert bei 100° $5\text{H}_2\text{O}$, das sechste bei ca. 200°, F. 262° (korr.), schm. nach dem Trocknen bei 100° bei schnellem Erhitzen bei ca. 200°, wl. in k. W., sll. in h. W., $[\alpha]_D = -153,8^\circ$ ($c = 3,233$ in W.). Jodid, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NJ}$, Prismen aus W., zers. sich bei 264° (korr.), swl. in W., A. — Die α -Form lagert sich bei 230° in die β -Form um. — Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}$ (Anhydrobase), aus *l*- α -Canadinmethojodid in W. beim Kochen mit AgOH , bis die Lsg. jodfrei ist, u. Eindampfen der wss. Lag., farblose Nadeln aus A., F. 111—112° (korr.), unl. in W., wl. in k. A., $[\alpha]_D = -25,2^\circ$ (die Drehung nimmt bei wiederholtem Krystallisieren ab), ungesättigt gegen Br und KMnO_4 . — Nach Verss. von P. P. LAIDLAW ist die Curarewrgk. des *l*- β -Canadinmethochlorids zehnmal so groß wie die der α -Verb.

(Journ. Chem. Soc. London 103. 290—300. Februar. Dartford, Kent. The WELLCOME Chem. Works.) FRANZ.

W. Lenz, Balata. Das aus dem Milchsafte eines „Pendave“ oder „Purguillo“ genannten Baumes stammende Prod. bildete eine schwärzliche, guttaperchaartige M. ohne bestimmten F., die in h. W. erweichte, 1,5% W. und 9,36% Asche enthielt. In PAe. war die Substanz zu 58% l.; aus der Lsg. wurde durch A. ein pulveriger Nd. in einer Menge von 2% gefällt. SZ. 2,9, VZ. 88,2, EZ. 85,3. Kautschuk war nicht vorhanden. (Arbb. aus d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin. 9. 232—33.) DÜSTERBEHN.

G. Petit und R. Ancelin, Über den Einfluß der Radioaktivität auf die Keimung. Vff. untersuchten den Einfluß von emanationshaltigem W. auf die Keimung der Körner von Raygras, Getreide und Mais. Es konnte eine die Keimung beschleunigende Wrkg. konstatiert werden, die im Durchschnitt nach ca. 12 Tagen offensichtlich wurde. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß die Körner zwischen Löschpapier gebracht wurden, welches mit dem emanationshaltigen W. (0,098 mg-Min. pro Liter) (in den Vergleichsverss. mit inaktivem W.) alle 2 Tage getränkt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 903—5. [17/3.*].) BUGGE.

Stefan von Bogdányi, Quantitative Bestimmung der Pepsinwirkung. Die Methode stützt sich auf die Best. des Drehungsvermögens der Abbauprod. von gepulvertem Casein, die bei Einw. von Pepsin gebildet werden. Das verwandte Casein enthielt 7,3% W.; die getrocknete Substanz enthielt 1,08% Asche und 15,34% Stickstoff. Es wurde eine 3,5%ig. Lsg. verwandt. Zur Fällung des unverdauten Caseins wurde eine Lsg. gebraucht, die durch Lösen von 150 g Na₂SO₄, 50 g MgSO₄ und 100 cem 96%ig. A. in dest. W. zum Gesamtvolumen von 1 l hergestellt wurde. Nach Zusatz einer Lsg. von GRÜBLERSchem Pepsin in 0,2%iger Salzsäure konnte nach der entsprechenden Zeit ein wasserklares, selbst in 600 mm-Röhren tadellos polarisierbares Filtrat erhalten werden, wenn der Nd. das Filter vollständig überzog, und die erste trübe Portion des Filtrates nochmals filtriert wurde.

Zur Kontrolle wurde neben dem Drehungsvermögen der Stickstoffgehalt der Filtrate bestimmt und untersucht, inwiefern die gefundenen Resultate die beobachteten Gesetzmäßigkeiten der Dynamik der Pepsinwrkg. bestätigen. Die beiden verschiedenen Verff. gaben nahezu übereinstimmende Resultate. Die Dynamik der Pepsinwrkg. wurde nach der SCHÜTZschen Formel: $x = \kappa a \sqrt{pt}$ und nach der ARRHENIUSschen: $\kappa = \frac{1}{pt} (a \ln \frac{a}{a-x} - x)$ berechnet. x bedeutet die verdaute Eiweißmenge pro 100 cem Lsg. in mg, a die Caseinmenge in mg N und p die zugesetzte Pepsinmenge in mg. Die nach ARRHENIUS berechneten Werte lagen den tatsächlich beobachteten, besonders bei vorgeschrittener Verdauung, im allgemeinen näher als die nach SCHÜTZ berechneten. Es wurde bestätigt gefunden, daß gleichen Produkten aus Verdauungszeit und Pepsinkonzentration gleich starke Verdauungswrkgg. entsprechen. Bei großem Substratüberschuß wurde mit variierten Caseinkonzentrationen eine nahezu vollständige Unabhängigkeit von der Caseinkonz. beobachtet; wurde jedoch die Caseinkonz. im Verhältnis zu der des Pepsins kleiner gewählt, so zeigte sich Abhängigkeit der Verdauungsgröße von der Caseinkonz. Die Proteolyse nimmt anfangs mit der Säurekonz. zu, bleibt zwischen 0,15 u. 0,35% HCl ungefähr konstant, um dann wieder zu sinken. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 18—28. 18/3. [27/1.] Budapest. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

A. Weil, Die Chemie des Gehirns. Sammelreferat. Es werden besprochen: Geschichte der Gehirnchemie, Wassergehalt und spez. Gewicht, Asche u. anorgan. Bestandteile, Lipide, Fette und Cholesterin, Kohlenhydrate, Stickstoff- u. Eiweißgehalt, Reaktion, Stoffwechsel, Bedeutung der chemischen Bestandteile, Fermente, pathologische Chemie etc. — Bezüglich der chemischen Zus. kommt der Vf. zu folgenden Ergebnissen: Graue und weiße Substanz unterscheiden sich hauptsächlich durch ihren Wassergehalt u. durch den Gehalt an alkohol- und ätherlöslichen schwefelhaltigen Substanzen. Der bisher angenommene höhere Eiweißgehalt der grauen Substanz besteht nicht, auch Stickstoff- und Aschegehalt ist bei grau und weiß nahezu gleich; die Differenz bei letzterem beruht auf dem größeren Schwefelgehalt. — Das Gehirn verbraucht bei seiner Funktion, wie jedes andere Organ des Körpers, Energie und hat einen intensiven Gasstoffwechsel; es ist neben dem Herzen das Organ mit der größten Sauerstoffspannung. — Mit zunehmendem Alter und gesteigerter Funktion nimmt die Differenz im Wasser- und Lipoidgehalt der grauen und weißen Substanz zu. Wasser u. schwefel- u. phosphorhaltige, alkohol- und ätherlösliche Substanzen sind also anscheinend die Träger der funktionellen Verschiedenheiten zwischen Rinde und Leitungsbahnen des Gehirns. Die Frage nach dem „Wie“ ist vorläufig noch in tiefes Dunkel gehüllt. (Ztschr. f. d. gesamte Neurologie und Psychiatrie 1913. 21 SS. Sep. vom Vf. Halle.) BLOCH.

E. Grafe, Über Stickstoffansatz bei Fütterung kleiner Eiweißgaben und größerer Mengen von Ammoniaksalzen und Harnstoff. Es wurde untersucht, ob u. unter welchen Umständen sich mit Ammoniumsalsen oder Harnstoff ein N-Ansatz erreichen läßt, der ohne diese Zugabe ausbleibt. Es gelang, durch Zulage reichlicher Stickstoffmengen in Form von Harnstoff mit einer Kost, deren Eiweißgehalt unterhalb der Abnutzungsquote lag, und die allein zu erheblichen Stickstoffverlusten führte, in einer 12-tägigen Periode einen deutlichen Stickstoffansatz zu erzielen. Beim Schwein wird der Stickstoffansatz nur dann erreicht, wenn bei gleichzeitiger Verfütterung sehr großer Mengen von Ammoniumsalsen und Harnstoff die Menge des Nahrungseiweißes mindestens $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ der Abnutzungsquote beträgt. Die Verss. lassen nicht entscheiden, ob der N nur retiniert oder direkt zum Ansatz gekommen ist. Das Verhältnis des angesetzten N zum verfütterten Eiweißstickstoff erscheint abhängig vom Verhältnis des verfütterten Eiweißes zur Abnutzungsquote. Je mehr beide Werte einander sich nähern, desto höher werden die N-Ansätze.

Im Anhang wird in einer Polemik gegen ABDERHALDEN der außerordentlich günstige Einfluß abundanter Kohlenhydratfütterung bei ähnlichen Stoffwechselverss. hervorgehoben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 69—96. 4/4. [31/1.] Heidelberg. Mediz. Klinik.) FÖRSTER.

Emil Aberdalden und Paul Hirsch, Weiterer Beitrag zur Kenntnis der synthetischen Fähigkeiten der tierischen Zelle. Die Wirkung des Salpeters (Natriumnitrat) auf den Stickstoffstoffwechsel. Da bei allen Verss. der in Form von Salpeter zugeführte Stickstoff im Harn quantitativ wiedergefunden wurde, ist eine direkte Anteilnahme desselben am Stoffwechsel ausgeschlossen. Trotzdem kam es in zwei Verss. zu Stickstoffretentionen bei Bezugnahme auf den nicht in Form von Salpeter zu- und ausgeführten Stickstoff. Es geht hieraus hervor, daß N-Retentionen eintreten können, ohne daß Stoffe zugeführt werden, die zum Eiweißstoffwechsel in irgendwelche direkte Beziehung treten. Die Versuchstiere gingen alle unzweifelhaft an den Folgen der Salpeterfütterung zugrunde.

Da sich der oxydierte N mit der KJELDAHLschen Methode nicht direkt feststellen läßt, kann er im Harn bequem neben dem übrigen Stickstoff bestimmt

werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 189—206. 4/4. [21/2.] Halle a/S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Emil Abderhalden, Arno Ed. Lampé und E. S. London, Weitere Untersuchung über das Schicksal der im Darmkanal sich bildenden Eiweißabbaustufen. Um den Gehalt der Lymphe an resorbierten stickstoffhaltigen Bestandteilen festzustellen, wurde eine vergleichende Unters. über den Gesamt-N, Amin-N und Ammoniak-N von Lymphe durchgeführt, die während vollständigem Hunger und nach Fleischfütterung aus einer Fistel des Ductus thoracicus beim Hunde erhalten wurde. Die Verss. ergaben, daß in der Lymphe der Gesamtstickstoffgehalt niedriger, der Aminostickstoffgehalt höher ist als in der Fleischlymphe, während der Ammoniakgehalt in beiden Fällen der gleiche ist. Auch bei Bezugnahme des Aminostickstoffs auf 100 g Gesamtstickstoff zeigt die Hungerlymphe einen größeren Wert für Aminostickstoff. Nach erfolgter Hydrolyse ist die Vermehrung an Aminostickstoff bei der Fleischlymphe beträchtlicher als bei der Hungerlymphe. Es ist demnach anzunehmen, daß einfachere Eiweißabbaustufen den Lymphweg nicht einschlagen, daß aber der Eiweißgehalt der Lymphe während der Fleischverdauung ansteigt. — Die Lymphe gab nach erfolgter Koagulation der Proteine im Filtrat des Koagulums keine Biuretrk., wohl aber Blaufärbung mit Triketohydrinhydrat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 213—17. 4/4. [26/2.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

Emil Abderhalden und Arno Ed. Lampé, Über den Einfluß von per os verabreichtem Harnstoff auf den N-Stoffwechsel beim Schwein. Eine Sparwrkg. des Harnstoffs in bezug auf den N-Stoffwechsel konnte nicht festgestellt werden. Auf eine eventuell geringere Stickstoffausscheidung erfolgte bald eine vermehrte Stickstoffausfuhr. — Bei Stoffwechselverss. mit Fütterung von Gelatine ist darauf zu sehen, daß möglichst gleichwertige Präparate zu verwenden sind, da besonders der Tyrosingehalt der Gelatine stark wechselt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 218 bis 222. 4/4. [18/2.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

Ernst Laqueur, Die Wirkung der Kohlensäure auf den Stoffwechsel. Autolyse und Stoffwechsel. VI. Mitteilung. Die Verss. wurden mit Kaninchen ausgeführt, deren N-Stoffwechsel während 185 Tagen teils bei Mischkost, teils bei Hunger untersucht wurde. Die Ergebnisse sind folgende: Die Atmung wird durch CO₂-Anreicherung tiefer und langsamer, aber auch recht regelmäßig. Bis zu einem Gehalt der Luft von ca. 17% CO₂ konnte weder Dyspnoe, noch narkotische Wrkg. beobachtet werden. Bei einem Gehalte von 7% CO₂ wird die N-Ausscheidung nicht merklich beeinflusst. Übersteigt der CO₂-Gehalt 10%, so tritt erhöhte N-Ausscheidung ein, die besonders bei einem Gehalte von mehr als 13% sehr ausgesprochen ist. Sie ist auf eine vermehrte Gewebseiweißzers. zurückzuführen, die durch die erhöhte CO₂-Spannung bedingt ist. Zum Teil wurde gleichzeitig Wasserretention und Gewichtsabnahme beobachtet. Durch Kontrollverss. zeigte sich, daß die vermehrte N-Ausscheidung nicht durch den mit der CO₂-Anreicherung verbundenen geringen Sauerstoffmangel bedingt ist.

Die vermehrte Eiweißzers. bei erhöhter CO₂-Spannung findet ihre Analogie in den Resultaten der früheren Autolysenverss., nach denen durch Kohlensäure die Autolyse gefördert wird, so daß sie vielleicht auf die vermehrte Tätigkeit autolytischer Fermente zurückzuführen ist. Besonders auffallend sind die Analogien im Verhalten des postmortalen autolytischen Abbaues und des intravitales N-Stoffwechsels. — Da in vielen pathologischen Fällen, in denen ein vermehrter Eiweißabbau gefunden wird, mit CO₂-Stauung in den Geweben zu rechnen ist, ist zu ihrer Erklärung die beobachtete Wrkg. der CO₂ auf den N-Umsatz in Betracht zu

ziehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 117—60. 4/4. [14/2.] Groningen. Physiol. Inst. d. Univ.)
FÖRSTER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. C. Thomlinson, *Die antiseptische Wirkung von Piperidinguajacolat in Milch.* Der Vf. weist auf die konservierende Wrkg. von Piperidinguajacolat in Milch hin. (Chem. News 107. 179. 11/4.)
JUNG.

John Sebelien, *Die Zusammensetzung eines alten ranzigen Butterfettes.* Einige ca. 22 Jahre alte Butterproben wurden auf die Zus. namentlich der vorhandenen flüchtigen SS. geprüft. Für die Verseifungszahl nach KÖTTSTORFER ergab sich der normale Wert 229,2. Die REICHERTSche Zahl hatte den Wert 23,1, die POLENSKESche Zahl 2,57. Diese Zahlen beziehen sich auf ein ausgeschmolzenes Butterfett. Das Verhältnis Buttersäure : Capronsäure hatte den Wert 1,6, war also nicht wesentlich verschieden von dem frischer Butter. Eine andere Probe, bei der das Fett nicht ausgeschmolzen war, gab die REICHERT-MEISZLSche Zahl 20,9, die POLENSKESche Zahl 3,8. Das Verhältnis Buttersäure : Capronsäure war hier ca. 1,3, also wesentlich kleiner als in unveränderter Butter. Ameisensäure, die nach DUCLAUX (Le Lait, Paris 1887. 49) als Oxydationsprod. der flüchtigen SS. des Butterfettes auftreten soll, ließ sich in beiden Proben nicht nachweisen. Während für normale frische Butter die Jodzahl des Totalfettes kleiner ist als die der freigemachten unl. und nicht flüchtigen SS., wurde für alte veränderte Butter das Umgekehrte gefunden. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 389—98. Aas, Norwegen. Chem. Lab. d. Landw. Hochschule.)
KEMPE.

P. Schindler, *Vorkommen größerer Mengen Blei in Speiseöl.* Einige Öle zeigten weiße, beim Erwärmen bleibende Trübungen. Bei einem Öle betrug der Aschengehalt 0,72%; er bestand aus PbO. Das klar filtrierte Öl war frei von Pb. Das fragliche Öl war in Behältern aus Eisenblech versandt worden, die innen mit einer Bleiantimonlegierung überzogen waren. Es konnte durch einen Vers. nachgewiesen werden, daß gutes Sesamöl, das einige Tage über granuliertem Pb stand, eine weiße Trübung zeigte. Sb nahm das Öl nicht auf. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 132. 15/4. [24/2.] Wetzlar.)
RÜHLE.

Em. Perrot, *Über einige Fragen bezüglich der Geschichte und Bereitung des Kakaos.* Überblick über die Geschichte des Kakaos, die gebräuchlichen Arten u. die Kultur der Kakaopflanze, das Trocknen und Waschen des Kakaos, die Produktion und den Verbrauch an letzterem. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 157 bis 172. März.)
DÜSTERBEHN.

Franz Tangl und Stephan Weiser, *Über die chemische Zusammensetzung grober und feiner Weizenkleien.* Die aus ungarischen Mühlen stammenden Weizenkleien schwankten nur wenig in ihrer Zus. Feine Kleie unterschied sich von der groben durch größeren Fettgehalt, verursacht durch beigemischte Weizenkeime. Auch der Stärkegehalt der feinen Kleie war etwas höher als der der groben. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 323—28. Budapest. Tierphysiol. Vers.-Station.)
KEMPE.

Analytische Chemie.

R. Nasini und C. Porlezza, *Untersuchungen über die Radioaktivität der Quellwässer des Monte Amiata und Versuche über die atmosphärische Zersetzung in dieser Gegend.* (Gazz. chim. ital. 43. I. 258—73. — C. 1912. I. 1587.) БУК.

G. Bredemann, *Beiträge zur Futtermitteluntersuchung. Salzsäure-Chloralhydrat als praktisches Hilfsreagens.* Das früher vom Vf. (Landw. Vers.-Stat. 75. 135; C. 1911. II. 642) für Unterss. auf Tilletiasporen vorgeschlagene HCl-Chloralhydrat-Glyceringemisch hat sich bei der mkr. Unters. einer Reihe von Futtermitteln, besonders bei Müllereiabfällen, Lein- und Rapskuchen, als Ergänzung der üblichen Aufhellungsmethoden durch Cl oder S. + Lauge bewährt. An Hand von mikrographischen Aufnahmen wird die praktische Anwendbarkeit der neuen Methode erläutert. (Landw. Vers.-Stat. 79. u. 80. 329—37. Cassel. Landw. Vers.-Station Harleshausen.) КЕМРЕ.

Charles Morris Johnson, *Die Bestimmung von Sauerstoff in Wolframmetallpulver und Mitteilungen über die Bestimmung von Sauerstoff in Stahl.* Vf. hat den von ihm früher beschriebenen elektrischen Widerstandsofen (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 773; C. 1908. I. 199) zur Best. von O in Wolframmetall benutzt, unter Glühen des letzteren in einem H-Strome, der vorher mit KOH und alkal. Pyrogallolsg. gewaschen und durch Überleiten über CaCl_2 , P_2O_5 und festes KOH getrocknet war. Aus der Menge des gebildeten W. läßt sich der Gehalt an O leicht berechnen. Weitere Verss. ergaben, daß ein Gehalt an C den Ausfall der Analyse nicht beeinflußt. — Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß beim Glühen von Stahl im H-Strome eine Decarbonisierung stattfindet. Exakte Verss. mit 3 Stahlproben ergaben, daß nach $3\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen der C-Gehalt von 1,04% auf 0,90%, resp. 1,08% auf 0,83%, resp. 0,83% auf 0,70% gefallen war. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 295—97. April. [22/1.] Pittsburgh, Pa. Lab. of the PARK Works der Crucible Steel Co.) GRIMME.

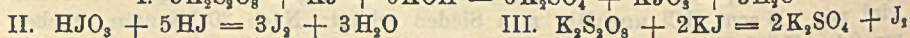
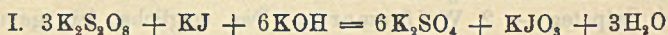
Charles Morris Johnson, *Die Bestimmung von Phosphor in Ferrowolfram, Wolframpulver, Wolframoxyd und Wolframsäure durch direkte Lösung.* 1. Ferrowolfram. Eine Mischung von 1 g der gepulverten Probe mit 30 ccm konz. HNO_3 wird in einer Platinschale mit 3 ccm HF versetzt und unter Bedecken mit einem Uhrglase bis zur Lsg. erwärmt. In einer Porzellanschale zur Trockne verdampfen, Rückstand in 50 ccm konz. HCl lösen, abdampfen und in 20 ccm HCl lösen. Lsg. mit 50 ccm W. verd., heiß filtrieren und ungel. mit einer Mischung von 1 Teil konz. HCl + 20 Teilen W. auswaschen. Filtrat auf 10 ccm einengen, mit 20 ccm W. verd. und abermals filtrieren. Auf 10 ccm einengen, mit 75 ccm konz. HNO_3 versetzen und unter Bedecken bis zur Beendigung der Rk. erhitzen, auf 20 ccm einengen, nochmals mit 50 ccm HNO_3 versetzen und auf 15 ccm abdampfen. Nach Versetzen mit 20 ccm W. heiß filtrieren, Rückstand mit einer Mischung von 2 ccm HCl + 100 ccm W. auswaschen, auf 40 ccm einengen, unter Bedecken mit 5%ig. KMnO_4 -Lsg. in geringem Überschuß 3—4 Minuten kochen, abgeschiedenes MnO_2 durch wenig FeSO_4 lösen und P_2O_5 mit Molybdätlag. fällen. Diese Methode gibt viel höhere, untereinander ausgezeichnet stimmende Werte, wie die Schmelzmethode mit Soda + Salpeter. — 2. Wolframerze. Das möglichst fein gepulverte Erz wird mit 100 ccm HCl ungefähr zum Sieden erhitzt. Nach 30 Minuten zugeben von 0,1 g KClO_3 und unter Umrühren mit einem Glasstabe erhitzen. Nach Beendigung der Rk. abermals KClO_3 zugeben. Der Zusatz von KClO_3 wird so oft

wiederholt, bis bei hochprozentigen Erzen die Farbe des Erzes von Braun in Gelb übergegangen ist, oder bei Scheelit in Hellgelb. Zur Trockne verdampfen, Rückstand unter Bedecken mit 50 ccm konz. HCl zwecks Lsg. von Fe und Mn 10 Min. erhitzen, mit 50 ccm W. versetzen und zwecks Abscheidung der Wolframsäure 15 Minuten kochen. Fl. nach dem Erkalten mit angeschlammtem Filtrierpapier mischen und abfiltrieren. Wie bei 1. mit verd. HCl auswaschen und weiter arbeiten. — 3. Wolframpulver, Wolframoxyd und Wolframsäure. Wolframpulver wird unter öfterem Umrühren bei Rotglut bis zur Überführung in gelbes Oxyd erhitzt, sodann wie bei 2. extrahieren und weiterverarbeiten. Oxyd und S. werden nach 2. gleich mit KClO_3 behandelt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 297—98. April. [7/2.] Pittsburgh, Pa. Lab. of the PARK Works der Crucible Steel Co.)

GRIMME.

Douglas McCandlish und John Arthur Wilson, *Die Bestimmung von Alkalisulfiden*. (Vgl. BLOCKEY und MEHD, Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 369; Collegium 1912. 300; C. 1912. II. 454.) Verd. Natriumsulfidlgg. sind einigermaßen unbeständig und verlieren beim Stehen H_2S . Es ist deshalb notwendig, solche Lsgg. häufiger einzustellen. — Die von BLOCKEY und MEHD vorgeschlagene ammoniumchloridhaltige Lsg. hat zwei Nachteile: Sie ist nicht genügend alkal., um einen von der Hydrolyse des Natriumsulfids in wss. Lsg. herrührenden Verlust an H_2S zu verhindern, und sie enthält nicht genügend Ammoniak, um die Fällung des Zinks als Hydroxyd in Kalklgg. hintanzuhalten. Die zweite Schwierigkeit kann überwunden werden durch Anwendung einer genügend stark, aber nicht übermäßig alkal. Lsg. Als solche empfiehlt sich ammoniakal. Zinksulfatlsg., welche einerseits mit genügend Ammoniak hergestellt ist, um das Ausfallen von Zinkhydroxyd durch die Kalklgg. zu verhindern, andererseits mit nicht so viel, daß durch das Verschwinden der freien Zinkionen infolge des Überganges in das komplexe Amminsalz die Fällung des Zinksulfids beeinträchtigt würde. Eine solche Lsg. gibt richtige und übereinstimmende Werte bei wss. Sulfidlgg. mit weit verschiedenen Konzentrationen an Calciumhydroxyd, während eine NH_4Cl enthaltende Lsg. hierbei stark differierende Resultate ergibt. — In starken Sulfidlgg. besteht noch eine weitere Schwierigkeit. Durch Einw. von Zinksulfid auf Nitroprussidnatrium bildet sich eine gefärbte Verb., deren Farbe bei einem genügenden Überschuß der Zinklgg. verschwindet. Bei Lsgg., welche stärker sind als $\frac{1}{80}$ -n., werden 25 ccm der Lsg. zu Ende titriert, andere 25 ccm mit dem 5-fachen der bei der ersten Titration gebrauchten $\frac{1}{10}$ -n. Zinklgg. an W. verd.; diese verd. Lsg. gibt bei der Titration keinen merklichen Fehler. — Länger dauernd, aber besser ist es, 25 ccm der starken Lsg. zu Ende zu titrieren, zu anderen 25 ccm $\frac{3}{4}$ der zur Titration verbrauchten Zinklgg. hinzuzufügen, auf 100 ccm zu verd., zu filtrieren, eine Titration mit 25 ccm des Filtrats vorzunehmen, das letzte Resultat mit 4 zu multiplizieren u. es zu dem mit den ersten $\frac{3}{4}$ der Lsg. erhaltenen Resultat zu addieren. (Collegium 1912. 80 bis 84. 1/3.; Journ. Americ. Leather Chem. Assoc. 1913. Januar.) BLOCH.

Erich Müller, *Jodometrische Bestimmung der Überschweifelsäure*. Es wurde eine weitere, noch einfachere und weniger Jodkalium benötigende Methode gefunden, als die früher beschriebene (vgl. E. MÜLLER, v. FERBER, S. 1137). — Wenn man zu einer wss. Lsg. von Natronlauge, in welcher eine hinreichende Menge Jodkalium gelöst ist, Überschweifelsäure oder ein Salz derselben gibt, derart, daß die Lsg. alkal. bleibt, so färbt sie sich bald hellgelb von unterjodiger Säure. Diese



Gelbfärbung verschwindet bei gewöhnlicher Temp. langsam, bei höherer schneller,

und die Fl. enthält Jodat (vgl. I.). Säuert man nun mit verd. Schwefelsäure an, so reagiert in bekannter Weise die Jodsäure mit der Jodwasserstoffsäure (vgl. II.), und wenn die Rk. I. vollständig verlaufen ist, wird eine der Bruttogleichung III. entsprechende Menge Jod in Freiheit gesetzt, die man mit Thiosulfat titrieren kann.

Man braucht eine Lsg. von 2-n. NaOH; sie darf mit KJ und verd. Schwefelsäure keine Jodausscheidung veranlassen (Natronhydrat e natrio). Zu 25 ccm derselben gibt man 2 g KJ und nach dessen Lsg. die auf ihren Gehalt an Persulfat zu untersuchende Fl. oder feste Substanz; die Lsg. muß dabei alkal. bleiben (keine Jodausscheidung!); sie färbt sich dann langsam gelblich. Man erhitzt nun auf der Asbestplatte, hält 3 Min. unter Umschwenken in gelindem Sieden, kühlt unter der Wasserleitung ab, fügt 30 ccm 2-n. H_2SO_4 hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat bis zur Farblosigkeit. Man nimmt nicht mehr Substanz als 50 ccm Thiosulfat entspricht, das ist ca. 0,67 g $K_2S_2O_8$.

Diese alkal.-jodometrische Methode der Persulfatbest. wird durch CAROSCHE S. nicht beeinträchtigt, versagt dagegen bei Ggw. von Wasserstoffsuperoxyd, da dieses das gebildete Hypojodit sofort wieder zerstört. Die Methode eignet sich deshalb weniger für die Unters. saurer Persulfatlgg., als vielmehr zu derjenigen neutraler oder des festen Salzes auf seinen Gehalt. Hier gewährt sie den Vorteil, daß sie nur einer Titration benötigt, während man bei der Ferrosulfat-Permanganatmethode immer erst die Ferrosulfatlg. gegen Permanganat einstellen muß. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 299—303. 15/3.)

BLOCH.

Frank Garratt, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Chrom in Stahl*. Eine Anwendung des KOENIGSchen Chromreagens (Dinatriumsalz der 1,8-Dioxynaphthalin-2,6-disulfosäure) (Chem.-Ztg. 35. 277; C. 1911. I. 1654) zum Nachw. von Chrom im Stahl. 0,2—0,4 g Stahl (je nach Chromgehalt) werden in 10 ccm verd. H_2SO_4 (1:3) in einem 400 ccm Erlenmeyerkolben gel., Lsg. mit 0,5 ccm konz. HNO_3 versetzen und fast zur Trockne verdampfen, 50 ccm NaOH (10%) und 1 g Natriumsuperoxyd zugeben und 5 Minuten kochen. Nach dem Abkühlen mit W. auf 200 ccm verdünnen, 100 ccm abfiltrieren und mit 2 ccm H_3PO_4 (85%ig.) und 8 ccm konz. H_2SO_4 ansäuern. Warme Fl. sofort mit 2 ccm einer $\frac{1}{10}$ ig. Lsg. des Reagens versetzen. Je nach Cr-Gehalt entsteht dunkel- bis cherryrote Färbung. 15 Minuten stehen lassen und mit einer Standardlg. colorimetrisch vergleichen. — Das Reagens gibt mit Ferrisalzlsg. eine grünrote Färbung, die jedoch durch Zusatz von H_3PO_4 und H_2SO_4 verschwindet. Anwesenheit von Wo, Mo, Ti, V im Stahl beeinträchtigt den Ausfall der Rk. nur unwesentlich. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 298—300. April. [6/1.] Mc Keesport, Pa. FIRTH-STERLING STEEL Co.)

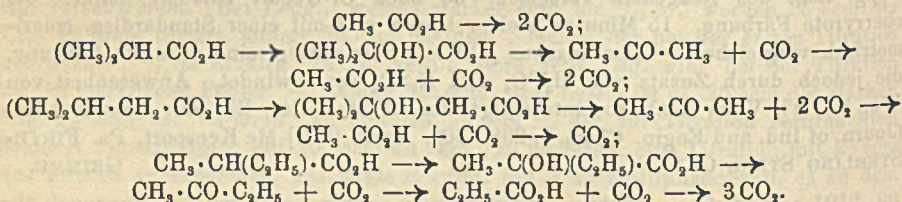
GRIMME.

H. Williams, *Der Einfluß von Blei auf die Ferrocyanidtitration des Zinks*. Vf. hält es für unvorteilhaft, nach LENSER und MELOCHE (S. 1305) das Blei bei Zinkbestimmungen mittels Ferrocyanid nicht zu entfernen. Die Best. sollte unter Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte ausgeführt werden. Oxydationsmittel sind zu vermeiden, weil etwas Ferrocyanid in Ferricyanid umgewandelt wird. Als Oxydationsmittel für das Eisen eignet sich am besten H_2O_2 , weil der Überschub durch Kochen zerstört wird. Die Titration sollte bei 100°, nie unter 80° ausgeführt werden. Der Überschub an HCl sollte nicht vor dem Herunternehmen des Gefäßes vom Heizkörper zugefügt werden, da beim Kochen Zinkchlorid leicht zersetzend auf HCl einwirkt, und das entstandene Chlor dann oxydierend wirken kann. (Chem. News 107. 191. 5/4. [18/4.] Middlesbrough. Borough Road (East) 1, Rockingham Terrace.)

STEINHORST.

D. J. Demorest, *Bestimmung von Zink in Erzen*. 1 g Erz werden in einem 250 ccm-Bechergläse einige Minuten mit 5 ccm HCl (D. 1,2) erhitzt, 20 ccm konz. HNO₃ zugeben und unter Bedecken bis zum Verschwinden der braunen Dämpfe kochen. Nach Zusatz von 1 g KClO₃ zur Trockne verdampfen. Rückstand mit 50 ccm W. + 0,5 g KOH durcharbeiten u. nach Zusatz von 6 g Ammoniumcarbonat einige Minuten kochen. Nd. nach dem Absitzen abfiltrieren und mit heißer 5%ig. Ammoniumcarbonatlsg. auswaschen. Nd. in 3 ccm konz. HCl + etwas KNO₃ lösen, Lsg. mit KOH-Lsg. neutralisieren, mit 5 g Ammoniumcarbonat einige Minuten kochen und Nd. durch dasselbe Filter abfiltrieren. Auswaschen wie vorher. Vereinigte Filtrate (nicht mehr wie 200 ccm) mit HCl eben ansäuern und mit 20 ccm konz. HCl versetzen. Auf 70° erhitzen und einige Minuten H₂S einleiten. Wenn alles Cu ausgefällt ist, 20 ccm NH₃ (1:1) zugeben und noch einige Minuten H₂S einleiten. Auf 70° erwärmen und mit der unten beschriebenen Kaliumferrocyanid-lsg. titrieren, indem zunächst 200 ccm der Lsg. zur Titration benutzt werden, sodann gibt man den Rest dazu und titriert vorsichtig zu Ende. — Einstellung der Ferrocyanidlsg.: 22 g reines Kaliumferrocyanid werden in W. zu 1 l gelöst. 1 ccm der Lsg. soll ungefähr 0,005 g Zn fällen. Zur Titerstellung löst man 0,2 g reines Zn in 10 ccm HCl + 20 ccm W., gibt 10 g NH₄Cl hinzu, verd. auf 250 ccm, erhitzt auf 70° und titriert unter beständigem Umrühren, bis ein Tropfen auf einer weißen Platte mit einem Tropfen 5%ig. Uranyl-nitratlsg. eine braune Färbung gibt, die 1 Minute bestehen bleibt. Es ist darauf zu achten, daß die Titerstellung unter denselben Verhältnissen stattfindet (Temp., Säuregehalt, Volumen und Zeit), wie die Titration der Erzlsg. (Journ. of Ind. and Engin Chem. 5. 302—4. April 1913. [14/10. 1912.] Columbus. Dep. of Metallurgy der Ohio State Univ.) GRIMME.

K. Langheld und A. Zeileis, *Zur Analyse von Gemischen niederer Fettsäuren*. Die Vff. haben ein Verf. zur Best. von niederen Fettsäuren in Gemischen auf der Grundlage des stufenweisen oxydativen Abbaus ausgearbeitet und hiernach Gemische von Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure und Methyläthyllessigsäure untersucht. Diese SS. werden einzeln oder im Gemisch von Oxydationsmitteln unter Umständen vollständig verbrannt. Aber nur bei der Essigsäure wird direkt CO₂ gebildet. Die anderen SS. werden bekanntlich stufenweise abgebaut:



Es hat sich nun gezeigt, daß der Oxydationsverlauf auffallend wenig durch die Konzentrationsverhältnisse, dagegen sehr stark durch die Temp. beeinflußt wird. Wie die Vff. gefunden haben, erfolgt die Oxydation bei der Isobuttersäure, der Isovaleriansäure und bei der Methyläthyllessigsäure bei der Verwendung von CrO₃ in konz. H₂SO₄ als Oxydationsmittel in drei scharf begrenzten Phasen, nämlich bei 65°, bei 100° und bei 170°. Die in den einzelnen Abschnitten entwickelten Moleküle CO₂ stimmen, wie die folgende Tabelle auf S. 1895 zeigt, vollständig mit den nach dem obigem Schema zu erwartenden überein.

Die bei der Chromsäureoxydation beobachteten drei Phasen sind mit den schon früher festgestellten Reaktionszwischenstufen identisch. Bezüglich der Verwertung der gemachten Beobachtungen zur Analyse eines Gemisches von Essig-, Isobutter-, Isovalerian- und Methyläthyllessigsäure ergibt sich, daß die stufenweise Oxydation

| | bei 65° | bei 100° | bei 170° |
|----------------------------------|---------|----------|----------|
| Essigsäure | — | — | 2 |
| Isobuttersäure | 1 | 1 | 2 |
| Isovaleriansäure | 2 | 1 | 2 |
| Methyläthyllessigsäure | 1 | 1 | 3 |

mit CrO_3 durch die in drei Perioden vor sich gehenden CO_2 -Entw. drei Werte liefert. Sie gestatten dementsprechend nur die restlose Aufklärung eines Gemenges der drei SS. mit verzweigter Kohlenstoffkette. Für jede ferner hinzutretende S. ist noch ein neuer analytischer Wert zu ermitteln, vorausgesetzt daß ihr Verhalten bei der Oxydation bekannt ist. Als leicht zu bestimmende Größe empfiehlt sich hier die titrimetrische Feststellung der Gesamtacidität. Wenn man die drei CO_2 -Werte der Reihe nach mit a , b u. c u. die zur Neutralisation des Säuregemisches erforderlichen Kubikzentimeterzahl von $\frac{1}{10}$ -n. KOH mit t bezeichnet, so sind in dem Gemisch auf Grund der für den Abbau gültigen Gesetzmäßigkeiten vorhanden:

Essigsäure $\left(t - \frac{10\,000 \cdot b}{44}\right) \cdot 0,006$ g, Isobuttersäure $\frac{88}{44} \cdot \left(2b - a - c + 2 \cdot \frac{44 \cdot t}{10\,000}\right)$ g,

Isovaleriansäure $\frac{102}{44} \cdot (a - b)$ g u. Methyläthyllessigsäure $\frac{102}{44} \cdot \left(c - 2 \cdot \frac{44 \cdot t}{10\,000}\right)$ g. Wie

die praktische Anwendung zeigt, gibt das Verf. nur Annäherungswerte. — Auch bei dem oxydativen Abbau mittels KMnO_4 lassen sich leidliche Resultate erzielen. Dieses führt bei 70° die SS. mit verzweigter Seitenkette in die entsprechenden Oxysäuren über; die Ausbeute kann bis zu 90% betragen, ist aber wechselnd. Die Menge der entstandenen Oxysäuren kann durch die Spaltung mittels konz. H_2SO_4 und Titration des gebildeten Ketons mit J bestimmt werden.

Die stufenweise Oxydation der Fettsäuren mittels $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ wird in dem von MESSINGER beschriebenen App. für nasse Verbrennung vorgenommen. Das Säuregemisch wird zunächst genau mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge titriert. Von der Salzlsg. wird für die Best. so viel benutzt, wie 60–70 ccm Lauge entspricht. Man engt diesen Teil auf ca. 25 ccm ein und bringt ihn in die Zersetzungszelle, fügt dann unter Kühlung mit Kältemischung 100 ccm konz. H_2SO_4 , bringt auf Zimmertemp. und läßt nach dem Einleiten von kohlenstofffreier Luft eine Lsg. von 7 g CrO_3 in 25 ccm W., versetzt mit 100 ccm konz. H_2SO_4 , hinzufließen. Beim Erwärmen auf 65° erfolgt die erste Abspaltung von CO_2 . Nach beendigter Gasentw. wird die im App. befindliche CO_2 durch einen Luftstrom in die Absorptionsgefäße übergeführt und gewogen. Die gleichen Manipulationen sind bei 100° und 170° zu wiederholen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1171–77. 12/4. [28/3.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

R. Delaunay und O. Bailly, *Über den Wert, eine Prüfungsmethode für die medizinischen Papaine aufzustellen. Beitrag zur Kenntnis dieser Methode.* Das Papain verhält sich bei 6 stdg. Einwirkungsdauer wie ein peptonisierendes u. nur sehr schwach peptolysierendes Enzym; es löst und hydrolysiert die koagulierten Proteinstoffe, wie z. B. Fibrin, unter B. von Fll., welche durch HNO_3 nicht mehr gefällt werden, und in denen die Menge an durch Formol titrierbarem N stets relativ gering ist. In dieser Beziehung gleicht das Papain dem Pepsin, unterscheidet sich aber von diesem durch die Bedingungen, unter denen es wirkt, so durch sein Temperaturoptimum, welches bei etwa 80° liegt, u. die Rk. des Milieus, die neutral oder schwach alkal. sein muß. Vom Pankreatin unterscheidet sich das Papain vor allem durch sein geringes Peptolysierungsvermögen. Um den Wert eines Papains festzustellen, muß man die Menge des unter den günstigsten Versuchsbedingungen in einer gegebenen Zeit in Lsg. gegangenen Fibrins bestimmen

und darf sich nicht darauf beschränken, das Verschwinden der Salpetersäurefällung oder die Menge an freigewordenem Amino-N festzustellen. Interessant dürfte es sein, außerdem die Stärke der Labwrkg. oder diejenige einer anderen Papainwrkg. zu ermitteln, wobei jedoch zu beachten ist, daß ein Parallelismus zwischen den verschiedenen Wrkgg. nicht bestehen wird. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 141—47. März. Gentilly. Untersuchungslab. der Byla-Werke.) DÜSTERBEHN.

Ch. Tanret, *Über den Nachweis des Albumins und der Glucose im Harn*. Vf. verteidigt die Brauchbarkeit des TANRETSchen Reagenses zum Nachw. des Albumins im Harn und die Zuverlässigkeit des Glucosennachweises mittels FEHLINGscher Lsg. gegen die Kritik von IS. MARANNE. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 129—31. März.) DÜSTERBEHN.

Charles S. Reeve und Richard H. Lewis, *Die Anwendung der Dimethylsulfatprobe zum Nachweis kleiner Mengen von Petroleum oder Asphaltprodukten in Teer*. Die Vff. haben die Dimethylsulfatprobe mit Mischungen von Steinkohlenteer mit Ölasphalt und Petroleumrückständen ausgeführt und kommen zu dem Resultat, daß noch 3% Asphalt oder Petroleum einwandfrei nachgewiesen werden können. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 293—95. April 1913. [September 1912.]* Washington D. C. U. S. Office of Public Roads.) GRIMME.

Eugen Schmidt, *Zum Nachweis von Leim bei Appreturanalysen*. Die Biuretreaktion und die Fällung mit Gerbsäure sind zum Nachweis sehr kleiner Mengen von Leim nicht mehr genügend empfindlich. Bei ersterer sind eiweißfreie Untersuchungsobjekte erforderlich, bei der Gerbsäurefällung müssen die Lsgg. frei von Stärke, Dextrin, Pflanzenschleimen, Gummi und Eiweiß sein. — Ein empfindliches Reagens auf Leim ist Ammoniummolybdat (vgl. Chem.-Ztg. 34. 839; C. 1910. II. 920), das mit Leimlsgg. einen flockigen, weißen, beim Erhitzen zum Teil löslichen, beim Erkalten wieder auftretenden Nd. gibt. Eine weitere empfindliche u., mit Ausnahme der Eiweißkörper, für Leim charakteristische Rk. ist die B. einer intensiven, weißen, beim Erhitzen nicht verschwindenden Trübung mit NESSLERS Reagens beim Ansäuern. Zweckmäßig versetzt man das NESSLERSche Reagens vorsichtig mit H_2SO_4 bis zur schwach sauren Rk. und filtriert vom roten Nd. ab; die so erhaltene gelbe Lsg. läßt sich auch zum Nachweis von Leim bei Ggw. von Ammoniumsalzen verwenden. Alkal. Lsgg. müssen erst mit S. neutralisiert werden, da die mit dem Reagens entstehende weiße Fällung in Alkali l. ist. — Die Biuretreaktion wird schon bei einem Gehalt von 0,0005 g Leim in 5 ccm W. negativ, die Rk. mit Gerbsäure bei 0,00005—0,00001 g, während die Rkk. mit Ammoniummolybdat und NESSLERS Reagens + H_2SO_4 noch bei 0,00001 g Leim in 5 ccm deutlich auftreten. Zu ihrer Anwendung auf Appreturmittel befreit man diese zunächst von Fett, fällt Norgine und Eiweißkörper mit verd. HNO_3 und untersucht das Filtrat. (Färber-Ztg. 24. 97—98. 1/3. Lodz.) HÖHN.

A. C. Fieldner, *Genauigkeit und Fehlergrenzen bei Kohleanalysen*. Die Bestandteile der Steinkohle können in 3 Klassen gruppiert werden: 1. W. oder Feuchtigkeit. — 2. Mineralische Verunreinigungen, welche als Asche beim Verbrennen zurückbleiben. — 3. Organische oder brennbare Substanzen, herstammend aus der kohlebildenden pflanzlichen Substanz und hauptsächlich zusammengesetzt aus den Elementen C, H, O und N. — Analysenmethoden. I. Feuchtigkeit: Das Durchschnittsmuster wird grob gepulvert und an der Luft bei 30—35° getrocknet. Gewichtsverlust = oberflächliche Feuchtigkeit + eventuell etwas lose gebundenes W. Die lufttrockene M. wird in geschlossenem App., zwecks Ver-

meidung von Verlusten an W. fein gepulvert und 1 g 1 Stde. bei 105° unter Überleiten von trockener Luft getrocknet. Erlaubte Latitude zwischen 2 Analysen 0,15%. — II. Asche: Die Aschenkonstituenten lassen sich in 2 Gruppen trennen: 1. Mineralische Substanzen, die aus den verkohlten Vegetabilien stammen, und solche, die von dem Standorte der Vegetabilien stammen und den Verkohlungsprozeß mit durchgemacht haben. Beide sind innigst mit der Kohlensubstanz verbunden. — 2. Mineralische Beimengungen, stammend aus den die Kohle begleitenden Gesteinen. — Die Bestandteile der ersten Klasse lassen sich nicht durch Auswaschen oder Schlämmen von der Kohle trennen, sie bilden die eigentliche Asche, die der zweiten Klasse werden unter dem Namen fremde Asche zusammengefaßt. Letztere wird im Laboratorium mit der Schwemmprobe bestimmt. Kohle hat eine durchschnittliche D. von unter 1,35. Die feingepulverte M. wird mit einer CaCl_2 - oder ZnCl_2 -Lsg. von D. 1,35 geschüttelt. Echte Kohle wird schwimmen, während Schiefer, Pyrite etc. untersinken u. leicht gewonnen werden können. Die Best. der Asche wird dadurch erschwert, daß die Kohle fast stets CaCO_3 und Eisenpyrite enthält. Beim Glühen wird die CO_2 entweichen, während der Schwefel der Pyrite, die in Fe_2O_3 übergehen, mit dem Ca sich zu CaSO_4 verbindet. Da diese BB. stets von der Höhe der Temp. abhängen, soll bei Aschenbest. stets die Temp. annähernd angegeben werden, z. B. ob dunkle oder helle Rotglut. Latitude 0,2%. — III. Flüchtige Substanzen und fixe Kohle. Zur Best. der flüchtigen Substanzen wird die fein gepulverte M. in einem bedeckten Platintiegel unter Anwendung eines Bunsen- oder Mékerbrenners genau 7 Minuten lang erhitzt. Vom Resultat ist das bei 105° flüchtige W. in Abzug zu bringen. Wird das Glühen in einem elektrischen Ofen ausgeführt, so wird letzterer auf 950 bis 1000° reguliert. Der Glührückstand bildet die fixe Kohle. Latitude 0,5%. — IV. Schwefel wird bestimmt nach der Methode von ESCHKA. Latitude 0,05%. — V. Schlußanalyse. Berücksichtigt die Konstituenten der Kohle, also die Elemente C, H, O, S und N. Sie werden nach den üblichen Methoden bestimmt. Latitude für C 0,3%, H 0,05%, N 0,03%. Für die Best. des O gibt es zurzeit noch keine exakte Methode. Er wird meistens als Differenz bestimmt, wodurch natürlich große Fehlerquellen entstehen, die Vf. an zahlreichen Beispielen belegt. — VI. Heizwert. Wird bestimmt mit der calorimetrischen Bombe u. wird ausgedrückt in Cal. oder in „British Termal Unit“ (B. t. u.). B. t. u. $\times 1,8 = \text{Cal.}$ Latitude 0,3% = 50 B. t. u. — VII. Berechnung des Heizwertes nach der DULONGSchen Formel. 1. Für cal. = $8080 \text{ C} + 34460 \left(\text{H} - \frac{\text{O}}{8} \right) + 2250 \text{ S.}$ — 2. Für B. t. u. = $14544 \text{ C} + 62028 \left(\text{H} - \frac{\text{O}}{8} \right) + 4050 \text{ S.}$ C, H, O und S sind die analytisch ermittelten Mengen der betreffenden Elemente. — Für ganz genaue Analysen wird der Heizwert der wasser- und aschenfreien Kohle angegeben. Er wird berechnet nach der Formel: $\frac{\text{Bestimmter Heizwert}}{1 - (\text{W.} + \text{Asche})}$. Vf. macht sodann genaue Angaben über die Probenziehung in der Grube und im Laboratorium u. über den Einfluß des Feinheitsgrades der Vermahlung auf den Ausfall der Aschenbest. Dieserhalb muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 270—82. April. [22/1.] Pittsburgh. U. S. Bureau of Mines.) GRIMME.

Technische Chemie.

C. Richard Böhm, *Die Verwendung der seltenen Erden.* Der Vf. bespricht die Zusammensetzung des Thorits und des Monazitsandes, die Kosten der Darst.

seltener Erden u. die physiologische Wrkg. der Ceriterden, sowie ihre Verwendung in der Therapie u. in der Technik u. gibt einen Überblick über die Entwicklung der Chemie und Industrie der seltenen Erden. (Chem. Ind. 36. 120—30. 1/3., 153 bis 160. 15/3., 189—201. 1/4. u. 232—42. 15/4.) JUNG.

A. Berge, *Über die Wirkungen der Titansäure in Unterglasurfarben*. Titansäure bringt in Verb. mit den im Scharffeuer bezüglich ihrer Färbekraft einigermaßen beständigen Metalloxyden auf Weichporzellan mit einem Garpunkt von SK 9—10 tiefgraue bis schwarze Farbtöne hervor. Sie könnte deshalb in Form des eisenoxydhaltigen Rutils bis zu einem gewissen Grad als Ersatz für die teuren Metalle der Platingruppe dienen. Auch als Unterglasurfarbe für Steinzeug und auf Steingut vermag sie olivgrüne, braune und gelbe Töne hervorzubringen. (Sprechsaal 46. 206—8. 3/4. Bunzlau.) BLOCH.

Alfred H. Cowles, *Tonerde und Aluminium aus Mineralsilicaten*. Bericht über maschinelle Einrichtungen zur Verarbeitung von Al-haltigen Mineralsilicaten auf Tonerde, Aluminium und ihre Nebenprodukte. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 331—35. April. [7/2.]* New York.) GRIMME.

Richard Jaffé, *Untersuchungen über die Möglichkeit eines neuen Aufbereitungsprinzips unter Verwendung von Schäumen*. (Vgl. S. 471.) Vf. teilt seine Verss. ausführlicher mit. Es wurden Fallverss. mit einigen typischen Mineralien in ruhenden, sowie in bewegten Schaumschichten ausgeführt; bei den letzteren ist außer den für ruhende Schichten geltenden Sätzen auch die Geschwindigkeit, mit der das Mineralkorn den Schaum erreicht u. durchdringt, von Bedeutung. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 315—26. 8/3. 349—62. 22/3. Breslau. Metallhüttenm. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

H. Wölbling, *Zum Rostprozeß der Guß- und Mannesmannröhren. II.* (Mitteilung I. vgl. Metallurgie 8. 613; C. 1911. II. 1890.) Vf. hat seine Rostverss. weiter fortgesetzt und zum Teil auf über ein Jahr ausgedehnt. Die hohen Zahlen von ARNDT sind wahrscheinlich so zu erklären, daß entweder die Rohroberfläche stark durch Risse beschädigt war, oder sich Feuchtigkeit auf derselben niedergeschlagen hatte. Von einem stärkeren Rosten der gewalzten Röhren gegenüber den Gußröhren kann keine Rede sein. Die Rostneigung ist zweifellos bei Gußeisen größer als bei Flußeisen und Flußstahl. Die Rostschutzwirkung der natürlichen Oxydhaut ist bei der glatten Walzhaut größer als bei der rauhen Gußhaut. Dagegen scheint es bei Gußröhren schneller zu einer rostschützenden Rostschicht zu kommen, so daß nach einiger Zeit ein Ausgleich eintritt. Der starke Rückgang der Rostgeschwindigkeit bei allen Verss. läßt darauf schließen, daß der Rostprozeß bei Ausschluß von mechanischen und chemischen Angriffen in verhältnismäßig kurzer Zeit aufhört. In feuchter Luft zeigten die Gußröhren einen etwas geringeren Sauerstoffverbrauch als die gewalzten Röhren; die Rostgeschwindigkeit ist so klein, daß zu einem brauchbaren Urteil jahrelange Beobachtungen erforderlich sind. In feuchtem Sande besitzen die Walzröhren im ersten Halbjahr entschieden eine größere Widerstandsfähigkeit als die Gußröhren; der Sauerstoffverbrauch ist dann noch so groß, daß mit einem längeren Fortgang des Rostprozesses gerechnet werden muß. Bei Bedeckung mit feuchtem Mull ist der Rostprozeß der Gußröhren nach 5 Monaten scheinbar beendet, während die Mannesmannröhren noch etwas länger rosten, dabei aber in derselben Zeit weniger Sauerstoff als die Gußröhren verbrauchen. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 161—67. 8/3. Berlin. Bergakademie.) GROSCHUFF.

Lindt, *Zur Aufbereitung der Zinkmuffelrückstände*. Die Rückstände aus den Zinkmuffeln lassen sich infolge ihres Eisengehaltes vorteilhaft elektromagnetisch aufbereiten. Mit dem Eisen wird ein erheblicher Teil des Silbers u. ein Teil des Zinks und des Schwefels gewonnen, während Blei größtenteils im unmagnetischen Anteil zurückbleibt. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 347—48. 22/3.)
GROSCHUFF.

Rudolf Schenck und Ernst Hempelmann, *Experimentelle und theoretische Studie über die Grundlagen der Kupferhüttenprozesse*. Es wird untersucht, ob ähnliche Verhältnisse wie beim Blei (vgl. SCHENCK, RASZBACH, Metallurgie 4. 455; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2185. 2947; C. 1907. II. 209. 520) auch beim Kupfer bestehen, ob ähnliche Gleichgewichte auch zwischen dem Kupfersulfür, seinen Oxydationsprodd. u. dem Metall beobachtbar sind, ob es Bedingungen gibt, unter denen das metallische Kupfer durch Schwefeldioxyd in Kupfersulfür u. irgendein sauerstoffhaltiges Prod. übergeführt werden kann. Es werden die wissenschaftlichen Grundlagen des „Reaktionsschmelzens“ u. Schwarzkupferraffinationsprozesses, des „Oxydationsschmelzens“ entwickelt. Das Reaktionsschmelzen besteht darin, daß man Luft bei Temp. oberhalb 1100 Grad auf geschmolzenen Kupferstein einwirken läßt. Dabei bildet sich Kupferoxydul, welches sich mit überschüss. Sulfür zu geschmolzenem Metall u. Schwefeldioxyd umsetzt. Man kann es definieren als die Umsetzung zwischen gelöstem Oxydul u. Sulfür bei gleichzeitiger Anwesenheit der beiden fl. Mischungsphasen von Metall u. Sulfür. Das Oxydationsschmelzen ist das Gegenstück des Reaktionsschmelzens. Man kann es definieren als die Umsetzung zwischen gelöstem Oxydul und Sulfür bei gleichzeitiger Anwesenheit von festem Oxydul u. metallischer, kleine Sulfidmengen enthaltender Schmelze. — Es wird eine graphische Darstellung der Gleichgewichtsverhältnisse für eine konstante Temp. gegeben.

Dann werden das System $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{Cu} + \text{SO}_2$, die Gleichgewichte bei Kupfersulfat enthaltenden Systemen, Sulfür, Sulfat u. Oxydul, u. Metall und Sulfat behandelt. Auch im festen Zustande vermögen die Stoffe Kupfersulfür, Oxydul u. Metall miteinander, bezw. mit Schwefeldioxyd zu reagieren, entgegen SIEVERTS u. KRUMBHAR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 895; C. 1910. I. 1680). Gerade diese Rk. ist eines der schönsten Beispiele für Umkehrbarkeit einer Rk. zwischen festen Stoffen. — Das metallische Kupfer wurde durch Reduktion von Kupferoxydpulver mit Wasserstoff dargestellt. Das Kupfersulfür wurde durch Erhitzen im Vakuum auf ungefähr 500° gereinigt. — Kupfersulfür und Kupferoxydul wirken aufeinander unter Gasentw., welche zuerst etwas oberhalb 500° wahrnehmbar ist. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt sehr exakt und geschwind. Sulfür u. Kupfersulfat geben schon bei 160° meßbare Mengen von Schwefeldioxyd ab, Kupfermetall reagiert mit Sulfat von etwa 250° an. Das Reaktionsgebiet der Sulfat enthaltenden Systeme liegt also sehr viel tiefer als das der Mischungen von Sulfür u. Oxydul. Das metallische Kupfer muß also bei Temp. unterhalb 500° in Ggw. von SO_2 als instabil betrachtet werden.

Beim Erwärmen eines Gemisches von Kupfersulfat und Sulfür erhält man für die verschiedenen Temp. charakteristische u. von beiden Seiten erreichbare Gleichgewichtsdrucke. Die Rk. setzt bei 160° ein und verläuft bis 300° durchaus regelmäßig, wenn auch langsam. Die Rk.: $2\text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ist also umkehrbar zu schreiben. Bei etwa 200° traten komplizierte Gleichgewichtserscheinungen auf. Bei 300° u. 295 mm Gasdruck erhält man einen Umwandlungspunkt. Es wurden daher Mischungen von wasserfreiem Sulfat u. Sulfür in schwer schmelzbaren Reagenzgläsern vorsichtig über der Bunsenflamme erhitzt. Oberhalb 300° bildete sich eine Schmelze, deren Existenzgebiet zwischen 300 u. 400° liegt und welche aus einer fl. Mischung von *Cuprosulfat* und Kupfersulfür bestehen dürfte:

$4\text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{S} = 3\text{Cu}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2$. — Die weiteren Einzelheiten der Unters. entziehen sich der Wiedergabe im Referat. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 283—99. 22/3. Inst. f. physik. Chemie. Techn. Hochschule Breslau.)

BLOCH.

H. Pealing, *Über eine anomale Änderung der Härte von Phosphorbronze*. Wenn die Phosphorbronze sehr hart ist, wie sie gewöhnlich aus der Fabrik kommt, so zeigt sie eine anomale *Veränderlichkeit des Härteeffizienten*, indem die Härte bei geringer Beanspruchung viel kleiner als bei großer ist. Diese Verschiedenheit ist am größten für dünne Streifen, sehr klein für dicke Streifen und fehlt den Phosphorbronzedrähten gänzlich. Durch Ausglühen verschwindet diese Anomalität gänzlich, durch Strecken und Biegen teilweise. Die Erklärung liegt wohl darin, daß die Phosphorbronzestreifen in der Fabrik in ihrer Oberfläche durch starke Beanspruchung etwas verändert worden sind. (Philos. Magazine [6] 25. 418—27. März 1913. [7/12. 1912.] Physik. GEORGE HOLT Lab. Univ. Liverpool.) MEYER.

Hanriot, *Über das Härten*. (Ann. Chim. et Phys. 28. 414—33. März. — C. 1913. I. 75. 664.) DÜSTERBEHN.

David L. Davoll jr., *Technische Berechnungen und chemische Kontrolle in der Zuckerfabrikation*. Eine zusammenfassende Schilderung der Tätigkeiten des Chemikers in der Zuckerfabrik. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 231—34. März. 313—19. April. Brooklyn, N. Y. 765 Westminster Road.) GRIMME.

E. W. Boughton, *Der Einfluß gewisser Farbpigmente auf Leinöl; mit einer Mitteilung über den Mangengehalt von rohem Leinöl*. Leinöl wurde mit den gebräuchlichsten Pigmenten gemischt und die Mischungen 1 resp. 2 Jahre stehen gelassen. Dann wurde eine gute Mittelprobe gezogen, die M. in Ä. gel., das Pigment durch Zentrifugieren und Filtrieren von der äther. Lsg. getrennt und der Ä. vom Öl unter Überleiten von CO_2 (bei den 1-jährigen Proben), resp. H (bei den 2-jährigen Proben) abdestilliert. Die Öle wurden in bezug auf D., Jodzahl, Asche u. Farbe geprüft. Die erhaltenen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt. Es ergab sich, daß die Pigmente die Jodzahl so gut wie gar nicht beeinflußt hatten; mit Ausnahme der mit Bleiweiß behandelten Probe war der Aschengehalt normal geblieben. Es wird angenommen, daß Bleiweiß in Leinöl etwas l. ist. Die D. war nur wenig beeinflußt, Bleiweiß, Kaolin, Indischrot, Chromgelb und Chromgrün hatten bleichend auf das Öl gewirkt. — Die Best. von Mn, ausgeführt bei 16 Proben rohen Leinöls nach der Bismutatmethode, ergab in allen Fällen ein positives Resultat. Die erhaltenen Werte schwankten von Spuren bis 0,0008% Mn. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 282—85. April. [19/2.] Washington D. C. Bureau of Chemistry. Contracts Laboratories.) GRIMME.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, *Über eine neue Art von Lagerunechtheit*. In einer Reihe von Fällen, wo wollene, baumwollene und halbwollene Waren, die mit durchschnittlich echten Farbstoffen gefärbt waren, beim Lagern von den Stirnseiten der Wickel ausgehend verschossen waren, wurde als Ursache die Einw. von gasförmiger, durch die Beleuchtungskörper der Lager gebildeter *salpetriger Säure* nachgewiesen. Besonders reich an salpetriger S. und nitrosen Gasen sind die Abgase der sog. Flammenbogenlampen; auch bei gewöhnlichen Bogenlampen konnte die B. von salpetriger S. nachgewiesen werden, wenn auch in bedeutend geringerem Maße. Ferner liefert Auerlicht salpetrige S., und zwar hängendes Glühlicht in der gleichen Zeit und bei gleichem Gasverbrauch

etwa 4-mal mehr als stehendes. Der Auerstrumpf wirkt also als Kontaktmasse bei der *Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs* zu salpetriger S.; der Ammoniakgehalt des Leuchtgases spielt dabei keine Rolle. — Die „*Salpetrigsäure-Unechtheit*“ wurde bei einzelnen Stücken besonders stark beobachtet; derartige lagerunechte Stücke zeigten dann auch ein bedeutend stärkeres Reduktionsvermögen gegen Permanganat u. FEHLINGSche Lsg. Die Menge der anorganischen Bestandteile war in den Stoffen, bis auf den Gehalt an Schwefelsäure, ziemlich übereinstimmend, u. zwar enthielten die schlechten Stücke etwa doppelt soviel H_2SO_4 als die unveränderten (0,79 : 0,36%). Daß die größere Säuremenge die Ursache der gesteigerten Reaktionsfähigkeit war, ergab sich daraus, daß die lagerechteren Stücke nach dem Tränken mit einer entsprechenden Säuremenge das gleiche Verhalten gegen salpetrige S., bezw. die Abgase von Gasglühlampen und auch erhöhtes Reduktionsvermögen zeigten. — Die Gefahr der Zerstörung sonst guter u. haltbarer Färbungen durch die bei der Beleuchtung entstehenden geringen Mengen von salpetriger S. in Verbindung mit einem zu hohen Säuregehalt der Ware besteht namentlich im Winter bei höherem Gasverbrauch und schlechterer Lüftung.

Anschließend an diese Unterss. wurde noch das Verhalten verschiedener Farbstoffe und Farbstoffgruppen gegen salpetrige Säure geprüft. Dabei zeigte sich, daß diese auf Färbungen von Resorcin-, Beizen- und Chromentwicklungsfarbstoffen von geringem, teilweise ohne jeden Einfluß ist, während die basischen und direktziehenden, Säure- u. Azofarbstoffe bei der Einw. von salpetriger S. starken Farbenveränderungen unterworfen sind und häufig einen vollständigen Nuancenumschlag erleiden. Gerade Farbstoffe, die wegen ihrer sonstigen guten Eigenschaften, wie Licht-, Alkali- und Schweißechtheit, als die besten Prodd. in der Sauerbadstückfärberei bekannt sind, ferner die zumeist benutzten direktziehenden und basischen Farbstoffe sind es, die von salpetriger S. am leichtesten zerstört werden. In erster Linie scheinen daher Farbstoffe mit freien oder substituierten Aminogruppen dieser Einw. unterworfen zu sein. — Nach dem jetzigen Stand der Farbenchemie kann die auf der Einw. von salpetriger S. beruhende Lagerunbeständigkeit von Färbungen nicht durch geeignete Auswahl der benutzten Farbstoffe vermieden werden, sondern die Verhütung dieses Übelstandes ist dadurch zu erstreben, daß die Entstehung der salpetrigen S. verhindert oder durch gute Lüftung der Lageräume ihrer schädlichen Wrkg. vorgebeugt wird. Die Forderung, daß ein Säuregehalt der gefärbten Ware zu vermeiden ist, läßt sich nur bis zu einem gewissen Grad erfüllen, denn bei sauer gefärbten Wollwaren muß ein gewisser Säuregehalt in der Ware verbleiben, da sonst die übrigen Echtheitseigenschaften der Färbungen stark nleiden. (Färber-Ztg. 24. 93—96. 1/3. Lab. der Versuchsfärberei.)

HÖHN.

Ed. Justin-Mueller, *Einfluß höherer Temperatur und des Dämpfens auf die Affinität von Baumwolle zu Farbstoffen, kolloidchemisch betrachtet*. Durch hohe Temp., bezw. Dämpfen unter Druck wird der Baumwolle das Kolloidwasser entzogen und dementsprechend die Aufnahme und Fixierung von Farbstoffen vermittelnde Kolloidaktivität erniedrigt und event. ganz aufgehoben. Bei Ggw. genügender Mengen des hygroskopischen Glycerins wird dagegen beim Dämpfen unter Druck vermöge der verbleibenden Feuchtigkeit die Quellungsaffinität und dementsprechend die Farbstoffadsorption der Baumwolle gesteigert. (Färber-Ztg. 24. 98. 1/3.)

HÖHN.

A. Guiller, *Die Alizarin- und Türkischrotfärberei*. Nach kurzer Besprechung der anwendbaren Beizen geht Vf. auf die verschiedenen Theorien und Phasen der

Türkischrotfärberei ein und berichtet dann über den gegenwärtigen Stand. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 97—103. 30/3.) HÖHN.

Patente.

Kl. 6a. Nr. 259484 vom 24/8. 1910. [8/5. 1913].

Max Strauch, Neisse, *Verfahren und Vorrichtung zum Niederschlagen des Schaumes in Flüssigkeiten, besonders in gärender Lufthefewürze*, dadurch gekennzeichnet, daß nicht die ganze, sondern nur ein z. B. von einem eingehängten trichterförmigen Gefäß eingeschlossener Teil der Flüssigkeitsoberfläche mit einer Fettschicht bedeckt wird, durch welche ständig ein Teil des Schaums hindurchsinkt, der dabei verflüssigt wird.

Kl. 12a. Nr. 259570 vom 15/10. 1912. [8/5. 1913].

Antoine Bourgoin und Jean Bourgoin, Brüssel, *Filter zum raschen Filtrieren von Getränken (z. B. Kaffee) ohne Druckanwendung*, dadurch gekennzeichnet, daß als Filtermaterial Korundum von schichtenweise abgestufter Körnung dient, u. die die Korundumschichten stützenden Siebe aus einem von organischen Verb. nicht angreifbaren Materiale bestehen und gewölbt sind.

Kl. 12a. Nr. 259571 vom 9/8. 1912. [8/5. 1913].

Constant Louis Charles Dousinelle, Paris, *Taschenfilter für Wein und andere Flüssigkeiten*. Als Abschluß für die beim Zusammenbau des Filters offenen, bei seinem Arbeiten aber geschlossenen Seiten der Filtertaschen (oder Säcke) ist ein geschlitztes Rohr mit hakenförmigen Klauen an seinen beiden Enden angeordnet.

Kl. 12a. Nr. 259910 vom 13/7. 1912. [5/5. 1913].

Sand- und Steinzeugwerke C. Grosspeter, G. m. b. H., Großkönigsdorf bei Cöln, *Verfahren zur Herstellung eines Tridymitfilters*. Es wird auf einem Steinzeug-, Ton- oder Porzellangerippe von bestimmter Brennschwindigkeit vor dem zweiten Brand eine Tridymitfiltermasse von gleicher Brennschwindigkeit aufgetragen u. beide Teile (Gerippe und Filtermasse) werden durch Brennen zu einem festen Körper vereint.

Kl. 12i. Nr. 259433 vom 21/6. 1911. [5/5. 1913].

Hooker Electrochemical Company, Niagara Falls, V. St. A., *Chlorkalkkammernanlage, bestehend aus einer Reihe von durch Gaskanäle miteinander verbundenen Kammern, deren Wandungen aus armiertem Beton bestehen*. Die einzelnen Kammern der Reihe oder ein Teil derselben wird mit Gaszirkulationsvorrichtungen mit zugeordneten Temperaturreglern versehen, welche die Erzeugung einer lokalen Gaszirkulation durch die einzelnen Kammern ermöglichen, ohne daß der Gashauptstrom durch die Kammerreihe selbst unterbrochen wird, zu dem Zweck, in den einzelnen Kammern ständig die erforderlichen Temperaturbedingungen aufrechtzuerhalten.

Kl. 12i. Nr. 259434 vom 18/2. 1912. [3/5. 1913].

Fernand Hombach, Hulst, Niederlande, *Rohrförmiger Apparat zur Erzeugung von Ozon mittels dunkler elektrischer Entladungen*, gekennzeichnet durch die Anwendung eines unten geschlossenen Glasrohres, das in umgebender Fl. schwimmend sich durch den Auftrieb selbsttätig zentrisch zu den Elektroden einstellt.

Kl. 12i. Nr. 259576 vom 2/12. 1911. [6/5. 1913].

A. Burkhardt, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure durch Einwirkenlassen von Röstgasen auf nitrose Säure*, dadurch gekennzeichnet, daß die h. Röstgase erst die erforderliche Menge W. aufnehmen, bevor sie mit der äquivalenten Menge Nitrose in einem besonderen Raum zwangsläufig im Gleichstrom zusammengebracht werden.

Kl. 12k. Nr. 259431 vom 9/6. 1911. [5/5. 1913].

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Verfahren zum Fördern heißer Lösungen mittels eines Strahlsaugers*, der mit einem Dampf Luftgemisch betrieben wird, gekennzeichnet durch die Mischung von Dampf in derartigem Verhältnis mit Luft, daß der Kondensationspunkt des Gemisches auf oder unter die Temp. der zu fördernden Lsg. herabgesetzt wird. Das Verf. dient besonders zum Heben der Laugen aus den Sättigungskästen für schwefelsaures Ammoniak.

Kl. 12k. Nr. 259702 vom 20/10. 1911. [8/5. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 247852; früheres Zus.-Pat. 256855; C. 1913. I. 1075.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur katalytischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen unter Verwendung reinen Eisens als Kontaktsubstanz*. Es wurde gefunden, daß es, wenn das reine Eisen oder die reinen Eisenverb. zunächst hoch erhitzt oder geschmolzen sind, nicht erforderlich ist, die Reduktion bei relativ niedrigen, zweckmäßig nicht über 600° liegenden Temp. vorzunehmen, sondern daß in diesem Falle auch bei Verwendung höherer Reduktionstemp. wirksame Eisenkontakte erhalten werden. Zweckmäßig führt man die Reduktion in diesem Falle tunlichst rasch aus.

Kl. 12k. Nr. 259870 vom 24/5. 1911. [3/5. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur katalytischen Herstellung von Ammoniak aus seinen gasförmigen Elementen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die für die Inbetriebsetzung erforderliche und die für die Aufrechthaltung der Reaktionstemp. gegebenenfalls zuzuführende Wärme durch Verbrennung eines Teils des Wasserstoffs mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen im Kontaktp. erzeugt. Das Verf. bietet besondere Vorteile bei der Ammoniaksynthese unter Druck, weil in diesem Falle die sonstigen Methoden zur Zufuhr der Wärme besondere Schwierigkeiten machen.

Kl. 12k. Nr. 259871 vom 20/10. 1911. [3/5. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus den Elementen unter Verwendung von Metallen, deren Oxyde durch Wasserstoff reduzierbar sind, als Katalysatoren bei Temperaturen von etwa 600° und darunter*. Das Gasgemisch wird vor der Überleitung über den Katalysator von W. u. wasserbildenden Beimengungen befreit. Eine zweckmäßige Form der Gasbehandlung besteht darin, daß man das betreffende Gas bei gewöhnlichem Druck oder in komprimiertem Zustande über erwärmten Palladiumasbest und hierauf über gebrannten Kalk o. dgl. leitet.

Kl. 12k. Nr. 259872 vom 20/10. 1911. [3/5. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur synthetischen Herstellung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff bei erhöhter Temperatur mittels Katalysatoren der Gruppe der seltenen Erden*. Es wurde gefunden, daß statt dieser Metalle sich ihre Carbide, die wohlfeiler und leichter zugänglich sind als die betreffenden Metalle, oder die aus den Carbiden bei der

Einw. von Stickstoff und Wasserstoff entstehenden Umwandlungsprodd. vorteilhaft verwenden lassen. Die Wirksamkeit der Carbide kann durch Zusatz geeigneter Aktivatoren zum Carbid (bezw. zu dessen Bildungsgemisch) noch weiter gesteigert werden. Als solche Aktivatoren sind beispielsweise die Oxyde, Hydroxyde, Salze oder sonstige Verbb. der Alkalien oder alkal. Erden oder Erdmetalle geeignet.

Kl. 12k. Nr. 259996 vom 4/2. 1911. [8/5. 1913].

Fritz Haber, Berlin-Dahlem, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak durch katalytische Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff*. Es wurde gefunden, daß Wolfram ein wertvoller Katalysator für die synthetische Darst. von Ammoniak aus den Elementen ist, wenn man ein Wolfram, bezw. Wolframstickstoffverbb. verwendet, welche aus reinen Wolframverbb., wie Oxyden, Halogenverbb. u. dgl., bei nicht zu hoher Temp., d. h. bei 600° nicht wesentlich übersteigenden Temp., hergestellt sind. Man kann auch Wolframsäure, Ammoniumwolframat u. dgl. direkt im Kontaktofen mit dem Stickstoff-Wasserstoffgemisch reduzieren und die Ammoniakkatalyse unmittelbar anschließen. Das Wolfram läßt sich unter der angegebenen Bedingung auch auf Träger, z. B. Kieselsäure, Asbest usw. niederschlagen oder auftragen oder im Gemisch oder in Legierung mit indifferenten Stoffen oder anderen Katalysatoren verwenden.

Kl. 12p. Nr. 259873 vom 28/11. 1911. [8/5. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241136; C. 1912. I. 176.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von Hydrastinin aus Berberin*, darin bestehend, daß man die quaternären Verbb. der α -Aryltetrahydroberberine mit reduzierenden Mitteln behandelt und die so erhaltenen Basen oxydiert. *Phenyltetrahydroberberin* liefert mit Jodmethyl das in A. swl., gut krystallisierende *Jodmethylat*, $C_{27}H_{38}NO_4J$, F. 243°. Während bei der Reduktion des *Phenyldihydroberberins* mit Zinn und Salzsäure nur das schon bekannte *Tetrahydroderivat*, F. 222 bis 223°, sich bildet, entsteht bei der elektrolytischen Reduktion ein zweites stereoisomeres Derivat, das *Pseudophenyltetrahydroberberin*, F. 202—204°. Da dieses im Gegensatz zum α -*Phenyltetrahydroberberin* selbst, dessen Sulfat schnell auskrystallisiert, ein ll. Sulfat bildet, so lassen sich die beiden Isomeren leicht trennen. Das *Jodmethylat* dieser Base schm. bei 247°. *Phenyltetrahydroberberin*jodmethylat oder *Pseudotetrahydroberberin*jodmethylat geben mit Chlorsilber ein Chlormethylat, das bei der Reduktion mit Natriumamalgam eine Base $C_{27}H_{39}NO_4$, Krystalle aus A., F. 112—113°, liefert. Jodhydrat, Krystalle aus A., F. 218°. Bei der Oxydation dieser Base mit $Na_2Cr_2O_7$ in Essigsäure erhält man Hydrastinin.

Kl. 45i. Nr. 259767 vom 26/11. 1909. [29/4. 1913].

Zacharias Böcker, Söhlde in Hann., *Verfahren zur Herstellung eines zur Vertilgung von Unkraut und Parasiten geeigneten wasserlöslichen Mittels*. Es wird Eisenvitriol in calcinierter Form mit konz. Schwefelsäure versetzt.

Kl. 75c. Nr. 259620 vom 29/3. 1912. [28/4. 1913].

Heinrich Oettinger, Berlin-Friedenau, *Verfahren zur galvanischen Herstellung von Blechen in bestimmter Form durch Niederschlagen von Metall auf metallische oder nicht metallische, leitend gemachte Kathoden*. Auf eine glatte, eventuell polierte Kathode von beliebigem Metall wird mittels Schablone der Umriß der herzustellenden Bleche mit einer nicht leitenden schmalen Schicht strichförmig aufgetragen.