

Apparate.

V. Grignard, *Über ein neues mechanisches Schüttelwerk für das Laboratorium.* Der neue, im Original abgebildete App. ermöglicht es, Fl., bei denen der Zutritt der Luft und Feuchtigkeit vermieden werden muß, in offenen Gefäßen von außen her zu bewegen. Er besteht in der Hauptsache aus einer runden, horizontalen Metallscheibe, welche um eine vertikale Achse beweglich ist, die sich in einer fest-sitzenden Pfanne zu drehen vermag. Diese Scheibe von ca. 30 cm Durchmesser besitzt in s. Anordnung 3 Löcher von 10 cm Durchmesser und ist mit einer Lage von Asbestpappe, welche die Ränder der 3 Löcher umkleidet, bedeckt. Die Scheibe wird durch eine Turbine in Bewegung gesetzt. Man setzt den Kolben mit der zu schüttelnden Fl. in eines der Löcher der Scheibe, befestigt auf dem Kolben mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens eine Glasröhre oder einen Glasstab und führt diesen durch einen an einem Stativ befindlichen, mit Kautschuk ausgekleideten Ring. In der gleichen Weise wird ein mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehener Kolben montiert. Hierauf setzt man die Turbine in Tätigkeit. Verschlossene Flaschen oder Kolben können auch mit Hilfe von Metallbügeln auf der Scheibe befestigt werden. — Zu beziehen ist der App. von der Firma LEQUEUX, Paris, rue Gay-Lussac 64. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 952—55. 20/9.—5/10.)

DÜSTERBEHN.

Niegemann & Kayser, *Becherfaltenfilter.* Gutachten über ein *Becherfaltenfilter*, bei welchem ein Mangel des Faltenfilters, die Empfindlichkeit der Spitze, vermieden wird. Das Filter wird von der Firma MACHÉREY, NAGEL & Co., Düren in den Handel gebracht. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 536. 26/9. [13/8.] Köln.) JUNG.

Karl Retter, *Kulturschalen statt Uhrgläser.* Der Vf. schlägt vor, zum *Abwägen voluminöser Substanzen* statt Uhrgläsern leichte Kulturschalen (Petri- oder Esmarschalen), bei *flüchtigen* oder *hygroskopischen* Substanzen zusammengesetzte Petrischalen oder dünnwandige Krystallisierschalen mit flachem Boden u. niedrigem Rande anzuwenden. (Chem.-Ztg. 37. 1223. 7/10.)

BLOCH.

Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, *Flüssigkeitsheber.* Der *Heber* (Fig. 36) ist mit einem abschließbaren Raum verbunden, welcher an beliebiger Stelle, z. B. im Laboratorium an der Vakuumleitung, luftleer gemacht und dann an irgendeiner anderen Stelle benutzt werden kann. Insbesondere bei der Abfüllung ätzender oder stark saurer Chemikalien leistet der Heber gute Dienste. Der mantelförmige Raum *a* wird durch Hahn *b* bei geschlossenem Hahn *e* luftleer gemacht und darauf Hahn *b* wieder verschlossen. Will man den Heber nun benutzen, so wird der Schenkel *c* in die Fl. getaucht, Hahn *d* geschlossen u. Hahn *e* kurze Zeit geöffnet; die Fl. füllt jetzt den ganzen Heber; durch Schließen des Hahnes *e* und Öffnen des Hahnes *d* wird dann der Heber zum Laufen gebracht. Statt der zwei Hähne *d* und *e* kann man auch einen Dreiweghahn anbringen. —

Der Heber, D.R.P. 266549, wird von WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin, hergestellt. (Chem.-Ztg. 37. 1223. 7/10. Höchst a. M.) BLOCH.

Schönemann, *Ein neuer Destillationsaufsatz zur Bestimmung der schwefligen Säure*. Den neuen Aufsatz, welcher auf dem gleichen Prinzip beruht wie die bisher gebräuchliche Anordnung, zeigt Fig. 37. Durch Einschmelzen des zur Kohlensäurezuführung dienenden Rohres in das zur Aufnahme der Destillationsgase und -dämpfe bestimmte wird eine zweite Durchbohrung des Stopfens überflüssig. Der Aufsatz dient besonders für den Nachweis der schwefligen S. in Bier, Wein, Fleisch und Wurstwaren, getrockneten Früchten, Walnüssen und Fruchtsäften. (Chem.-Ztg. 37. 1223. 7/10. Meerane i. S.) BLOCH.

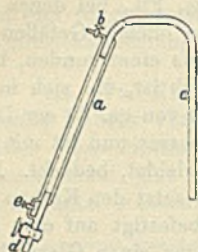


Fig. 36.

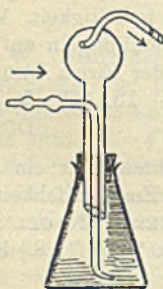


Fig. 37.

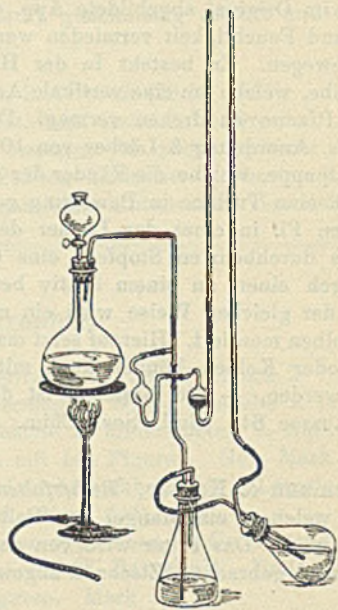


Fig. 38.

Hanns Fischer, *Eine Abänderung des Schulteschen Schwefelbestimmungsapparates für Roheisen und Stahl*. Das Verf. wird in folgender Weise abgeändert: 8 g Eisen oder Stahl werden mit etwa 80 cem der durch einen Hahnrichter zufließenden HCl (1,19) zusammengebracht (vgl. Fig. 38). Das sich entwickelnde Gas geht in die mit dest. W. beschickte zweite Flasche von 300 cem Inhalt und tritt sodann über in die mit der Cadmiumzinkacetatlg. beschickte Absorptionsflasche. Nachdem die Gasentw. aufgehört hat, wird mit kleiner leuchtender Flamme der Inhalt des ersten Kolbens in 20 bis 25 Minuten (bei Stahl dauert es oft bedeutend länger) unter steigender Vergrößerung der Flamme zum Sd. erhitzt, bis auch das in der nächsten Flasche befindliche dest. W. auf etwa 100° gelangt ist. Damit ist aller Schwefel übergegangen, in der zweiten Flasche eine genügende Menge HCl vorhanden und die Best. zum Abkühlen für die Titration fertig. — Um ein Zurücksteigen der Lagg. bei starkem Luftzug (in den Tropen etc.) zu verhüten, ist die aus der Figur ersichtliche Sicherheitsvorrichtung angebracht. Die zweite Sicherheitsröhre ist bis zu etwa $\frac{1}{4}$ der Kugelhöhe mit gefärbtem W. gefüllt.

(Chem.-Ztg. 37. 1223. 7/10. Lab. der Tata Eisen- u. Stahlwerke, Sakchi, Brit. Indien.)

BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Smits, *Das Gesetz der Umwandlungsstufen Ostwalds im Lichte der Theorie der Allotropie.* (Vgl. S. 1007.) Nach der Theorie der Allotropie des Vf. scheidet sich bei plötzlicher Abkühlung des Dampfes einer stabilen Modifikation eine Fl. oder diejenige der möglichen festen Phasen ab, welche hinsichtlich ihrer Zus. der des Dampfes am nächsten liegt, bei plötzlicher Fällung aus einer Lösung diejenige, welche dem innerlichen Gleichgewicht in der Lsg. entspricht. Liegt dieses Gleichgewicht stark an der Seite derjenigen Pseudokomponente, welche in der metastabilen Modifikation vorherrscht, so wird der gefällte feste Stoff in der metastabilen Form erscheinen. Die Erscheinungen, welche bei langsamem Operieren auftreten, sind weniger einfach. Vf. stellt zur Erklärung die Hypothese auf, daß jede Phase sich auf die B. neuer Phasen (durch B. von Molekelgruppen oder Scheinassoziationen) vorbereitet. Mit Hilfe dieser Hypothese ergibt die Allotropietheorie folgende Schlüsse. Liegen die verschiedenen Modifikationen eines Stoffes bezüglich ihrer Zus. weit auseinander, dann wird sich aus der unterkühlten Fl. diejenige Modifikation zuerst spontan abscheiden, deren Zus. derjenigen der Fl. am nächsten liegt. Analoges gilt für den Dampf. Bei kleineren Unterschieden in der Zus. werden jedoch Abweichungen auftreten können. Bei spontaner Krystallisation einer übersättigten Lsg. eines allotropen Stoffes wird das Auftreten der metastabilen oder stabilen Modifikation ausschließlich von dem innerlichen Gleichgewicht in der Lsg. bestimmt. Das Gesetz der Umwandlungsstufen hat, soweit es gültig ist, in der Theorie der Allotropie zum ersten Male eine rationelle Erklärung gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 385—409. 26/8. [20/5.] Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. der Univ.)

GROSCHUFF.

Hermann Lantz, *Über die Beziehung instabiler Formen zu stabilen.* Untersucht wurde u. a. das spontane Bildungsvermögen der Formen des *Resorcins*; der Umwandlungspunkt der zwei stabilen Formen I \rightarrow II wurde bestimmt und liegt etwas unterhalb $70,8^{\circ}$. Für die Kontraktion beim Übergang II \rightarrow I bei $70,8^{\circ}$ ergibt sich aus Dilatometersvers.: $\Delta v = 0,0239 \pm 0,0033$ ccm/g, nach der Schwebemethode, aber wohl weniger richtig, $0,013$ ccm/g. Ferner wurden die Krystallisations- und die Umwandlungsgeschwindigkeiten der Resorcinformen I und II bestimmt. Ähnlich werden auch das *Triphenylguanidin* und das *Tristearin* untersucht. Die D. des amorphen Triphenylguanidins ist $1,158 \pm 0,005$, der stabilen Form $1,163$, der instabilen Form $1,146 \pm 0,005$, das spezifische Volumen entsprechend $0,863 \pm 0,003$, $0,860$, $0,872 \pm 0,004$. Eine ganze Reihe von Verss. werden über die Krystallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeiten der Triphenylguanidininformen mit und ohne Zusatz von Phthalid, sowie umgekehrt über die Krystallisationsgeschwindigkeit der Formen des *Phthalids* mit und ohne Zusatz von Triphenylguanidin gemacht. *Tristearin* kann man ganz nach Belieben in der stabilen oder in der instabilen Form auskrystallisieren lassen. Aus einer Temp. zwischen den FF. der beiden Formen, also zwischen $54,6$ und $70,8^{\circ}$, erhält man stets die stabile Form; die instabile Form erhält man, wenn man die Schmelze rasch unter den F. der instabilen Form abkühlt.

Weitere Beobachtungen betreffen das Verhalten total instabiler Formen in binären Gemischen, wie Acetamid-Triphenylguanidin, Acetamid-Phthalid, Triphenylguanidin-Triphenylmethan, Triphenylguanidin-Phthalid. Alle weiteren Einzelheiten

im Original. (Ztschr. f. physik. Ch. 34. 611—41. 19/9. [21/4.] Göttingen. Inst. f. physikal. Chemie.) LEIMBACH.

L. Gay und F. Ducelliez, *Über die chemische Bedeutung der singulären Punkte. II. Antwort an Herrn Nicolas von Kolosowski.* Die Vff. stimmen KOLOSOWSKI (vgl. S. 640) darin bei, daß die Dichte- und die Kontraktionskurve eines binären Gemisches nur dann die Maxima bei denselben Konzentrationen aufweisen, wenn die Bestandteile dieselbe D. haben. Indessen wollten sie in ihrer ersten Abhandlung (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 320; C. 1913. I. 1905) darauf hinweisen, daß man aus der *Lage eines Maximums in einer Konzentrationskurve* noch nicht auf das Auftreten einer Verb. schließen darf, da die Lage dieser Maxima von der Art der graphischen Darst. abhängig ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 783—84. 20/8. [14/7.] Faculté des Sciences, Montpellier.) MEYER.

Paul Pascal und Léon Normand, *Einfluß der Konstitution auf die thermischen Eigenschaften der binären Gemische.* (III. Mitteilung.) (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 207; C. 1913. I. 1486.) Bei der Unters. der binären Gemische der aromatischen Derivate des Typus C_6H_5 - α , α - C_6H_5 und C_6H_5 - α , β - C_6H_5 , wo α und β C- oder N-Atome mit oder ohne H bedeuten, wurde gefunden, daß die Symmetrie des Mol. der beiden Bestandteile die Existenz einer fortlaufenden Reihe von Mischkrystallen zur Folge hat, welche stets ausbleibt, sobald einer der beiden Bestandteile des binären Gemisches eine a. aliphatische Kette besitzt. Der zentrale Teil des Mol. spielt also eine wichtige Rolle bei der Fähigkeit der Synkrystallisation. Um zu erfahren, welche Rolle den Kernen selbst zukommt, haben Vff. den ringförmigen Anteil der erwähnten Moleküle entweder durch Substitution, welche die Struktur des Ringes nicht beeinflusste, oder durch eine Modifikation dieser Struktur verändert, die zentrale aliphatische Kette aber unberührt gelassen. Studiert wurden in der l. c. angegebenen Weise Gemische von *Stilben* und *p-Dimethoxystilben*, von *Azobenzol* und *p-Azotoluol*, von *Stilben* und *p-Azotoluol*, von *Azobenzol* und *p-Dimethoxystilben*, von *Stilben* und *p-Aminoazobenzol*, von *Azobenzol* und β -*Azonaphthalin*, von *Stilben* und β -*Azonaphthalin*, von *Azobenzol* und *Benzolazo- β -naphthalin*, von α - und β -*Benzalnaphthylamin*.

Aus den Ergebnissen der bisherigen Unters. lassen sich die thermischen Eigenschaften der binären Gemische von Körpern, bei denen 2 Kerne mit Hilfe von einer aliphatischen Kette mit 2 Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Sauerstoffelementen verbunden sind, in folgende ziemlich allgemein gültige Regeln zusammenfassen. — 1. Die Gemische zweier Körper, welche jeder für sich s. sind, zeigen stets die Eigenschaft, Mischkrystalle in jedem Mengenverhältnis zu bilden, wenn die Struktur des Kernes bei beiden Verb. die gleiche ist. Symm. Substitutionen an den Kernen vernichten im allgemeinen diese Eigenschaft nicht. — 2. Zwei Körper, von denen jeder für sich s. ist, zeigen stets Isodimorphismus, wenn die Natur der Kerne nicht die gleiche ist. — 3. Die Asymmetrie in dem zentralen, nicht ringförmigen Teil des Mol. hat stets ein Verschwinden des Isomorphismus zur Folge. Es tritt unabhängig von dem ringförmigen Teil des Mol. Isodimorphismus auf. — 4. Die Asymmetrie der Struktur des Kernes ruft dieselben Erscheinungen wie diejenige der zentralen aliphatischen Kette hervor. Das gleiche gilt auch fast stets für die Asymmetrie der Substitution an den aromatischen Kernen. — 5. In dem Maße, wie sich die Verschiedenheiten der Konstitution und der wechselseitigen Asymmetrie der Bestandteile eines binären Gemisches verstärken, erleiden der Isomorphismus und die korrespondierenden Spindelkurven eine regelmäßige Einrollung. Der Isodimorphismus nimmt zu, und die Lücken der Synkrystallisation werden größer.

Da in den s. Körpern des Typus R- α , α -R die Gruppen α stets von geringer M. im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Mol. sind und in ihrem Gewicht nur wenig von einem Körper zum anderen schwanken, so könnte man geneigt sein, an die Mitwirkung des Einflusses einer Art von Massenisomorphismus zu glauben. Die zur Aufklärung dieser Frage unternommene Unters. der binären Gemische von *Tetraphenyläthyl*en und *Tetraphenylsilicium* ergab indessen, daß diese beiden Verbb. nicht nur keine fortlaufende Reihe von Mischkrystallen bilden, sondern in fl. Zustände nicht einmal in jedem Verhältnis mischbar sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 878—89. 20/9.—5/10. Lille. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

N. Kurnakow und S. Shemtschushny, *Der Fließdruck und die Härte plastischer Stoffe*. In der vorliegenden großen Abhandlung versuchen die Vff. zu zeigen, daß die „mechanischen Eigenschaften“ fester, speziell plastischer Stoffe sich am besten dazu eignen, um die kleinsten Veränderungen dieser Stoffe bei physikalisch-chemischen Umwandlungen zu charakterisieren.

1. *Härte und Fließdruck*. Es wird eine ausführliche Literaturangabe diesbezüglicher Arbeiten gegeben. Die bisher üblichen Methoden der Best. der Härte und des Fließdruckes werden angeführt, u. es wird darauf hingewiesen, daß hierbei noch ein wichtiger Faktor zu berücksichtigen ist, nämlich die „Geschwindigkeit der plastischen Deformationen“. 2. *Arbeitsmethode. Messungen des Fließdruckes*. Um den Zusammenhang zwischen der Härte und der Fließbarkeit aufzuklären, bestimmten Vff. den Fließdruck, wobei bei einer ganzen Serie von Bestst. dieselbe Ausflußgeschwindigkeit eingehalten wurde. Die zu untersuchenden Stoffe wurden unter einem in einem Stahlzylinder verschiebbaren Kolben zusammengepreßt. Der Zylinder war in einen zweiten Stahlzylinder hereingeschraubt, an dessen unterem Ende sich ein konischer Stahlpfropfen mit einem zylindrischen Kanal (Durchmesser 2,81 mm und 10 mm Länge) befand. Der Druck auf den Kolben wurde durch eine Presse des Fürsten GAGARIN (Artillerie-Journal 1901. 627; in russischer Sprache) mit automatischer Registriervorrichtung bewirkt. Mittels dieses App. gelingt es, eine beliebige Ausflußgeschwindigkeit des zu untersuchenden Stoffes zu erhalten, indem man 1. die Geschwindigkeit der Druckerhöhung bei konstantem

$$\frac{D \cdot \text{Durchmesser des Kolbens}}{d \cdot \text{Durchmesser der Kanalöffnung}}$$

variiert, und 2. indem man verschieden $\frac{D}{d}$ wählt und die Geschwindigkeit der Druckerhöhung konstant hält. Die erhaltenen Resultate sind hauptsächlich nach der zweiten Methode bestimmt worden. Zur Charakteristik der Resultate, welche erhalten werden, wenn mit Zylindern und Ausflußöffnungen von verschiedenem Durchmesser gearbeitet wird, sind Messungen an Blei angeführt. Die angeführten Drucke variieren in ziemlich weiten Grenzen in Abhängigkeit von der Art der Kristallisation und der vorhergehenden mechanischen Bearbeitung. So konnte durch wiederholtes Zusammenpressen eines und desselben Metallstückes der *Fließdruck* von 8,8—17,4 kg pro qmm erhöht werden. Analog den anderen plastischen Deformationen muß auch das Fließen eines festen Stoffes durch eine Öffnung dem *Gesetz der proportionalen Widerstände* folgen, was an dem Beispiel des Rb geprüft wird. 3. *Die Kurven der Fließdrucke*. Bei konstanten Temp., Durchmessern der Kolben, Ausflußöffnungen und der Geschwindigkeit der Druckerhöhung werden Diagramme erhalten (Ordinaten-Drucke auf den Kolben des App., Abszissen, die Zeiten des Zusammenpressens), welche in vier Typen eingeteilt werden können. Dieselben sind bei den Messungen an mehr wie 100 Stoffen beobachtet worden. I. Typus. Der Druck steigt zuerst und bleibt dann konstant. II. Typus. Der

Druck steigt bis zu einem gewissen Maximum, fällt dann allmählich bis zu einem Grenzwert und bleibt dann konstant, oder aber der Druck sinkt nach Überschreitung des Maximums beständig, ohne einen konstanten Wert zu erreichen. III. Typus. Die aufsteigende Kurve zeigt eine Biegung entsprechend dem beginnenden Fließen, und der Fließdruck selbst liegt oberhalb der Drucke, welche der verwendete App. anzuzeigen vermag. Diese letzteren Diagramme wurden erhalten für Kupfer, Aluminium und Gold bei Zimmertemp. und großen Ausfließgeschwindigkeiten. Diese drei Typen der Diagramme sind den plastischen Stoffen eigentümlich, welche in Form eines Strahles bei gegebener Temp. und Ausfließgeschwindigkeit zu fließen vermögen. IV. Typus charakterisiert die bei den Versuchsbedingungen spröden Stoffe. Die Kurve steigt zuerst rasch und zeigt dann eine Reihe zickzackförmiger Züge, welche von den plötzlichen Druckerhöhungen u. -erniedrigungen im Inneren des Zylinders zeugen. Das Sinken des Druckes ist begleitet durch ein Herausschleudern von feinem Pulver aus der Ausflußöffnung und ein starkes an Pistolenschüsse erinnerndes Geknatter. Zwischen den vier Haupttypen der Diagramme existieren eine Menge Übergangsformen. Durch Veränderungen der Deformationsgeschwindigkeiten und der Temperatur gelingt es, an einem und demselben Stoff alle oben angeführten Typen der Diagramme zu realisieren, was an dem Beispiel des NH_4CNS dargetan wird. Desgleichen konnte gezeigt werden, daß der Fließdruck für alle Typen der Diagramme erhöht wird durch Vergrößerung der Deformationsgeschwindigkeit, und daß diese Erhöhung langsamer verläuft als die Vergrößerung der Geschwindigkeit. 4. Die Erscheinungen der Relaxation. Aus der Form der Diagramme vom Typus II. ist zu ersehen, daß bei konstanter Deformationsgeschwindigkeit das Sinken des Fließdruckes durch Verminderung des Widerstandes des Stoffes mit der Zeit bedingt ist, eine Erscheinung, welche bereits von POISSON vorhergesagt und von MAXWELL mathematisch formuliert worden ist. Bisher konnten die Relaxationserscheinungen nur mittels der optischen Methode untersucht werden, welche jedoch auf durchsichtige, isotrope Stoffe (Gelatine, Canadabalsam, Kollodium usw.) sich beschränkte. Das Studium der Fließdruckkurven ergibt eine „mechanische Methode“ zur Best. der Relaxationszeit. Aus den Ausführungen der Vff. folgt, daß die Relaxationszeit T als ein Maß der Sprödigkeit fester Stoffe betrachtet werden kann. Je größer T ist, um so spröder ist der betreffende Stoff. $1/T$ bildet die Charakteristik der Plastizität. Auf die mathematischen Ableitungen der Vff. kann nur hingewiesen werden.

5. Resultate der Messungen. Der Fließdruck bildet eine der wichtigsten Größen für die Charakterisierung plastischer Stoffe. In der folgenden Zusammenstellung sind die Fließdrucke der von Vff. untersuchten Stoffe angegeben (D = Durchmesser des Kolbens, F = Fließdruck in kg pro qmm): *Rb*, D 15,25, F 0,19; *K*, D 8,66, F 0,22; *K*, D 15,25, F 0,30; *Na*, D 8,66, F 0,28; *Na*, D 15,25, F 0,38; *Li*, D 8,66, F 1,70; *In*, D 8,66, F 3,06; *Tl*, D 8,66, F 5,8; *Tl*, D 15,25, F 7,5; *Pb* (KAHLBAUM), D 8,66, F 6,6; *Sn*, D 8,6, F 10,5; *Bi*, D 8,66, F 21,0; *Cd*, D 8,66, F 31,0; *Zn*, D 8,66, F 75; *J*, D 8,66, F 11,2; *NaCl*, D 8,66, F 72,0; *NaCl*, Geschwindigkeit des Strahles 0,00036 cm/sec., D 8,66, F 60,8; *NaJ*, D 8,66, F 37,1; *KI*, D 8,66, F 122,8; *KCl*, D 8,66, F 33,5; *KBr*, D 8,66, F 28,2; *KJ*, D 8,66, F 25,7; *RbCl*, D 8,66, F 70,5; *RbBr*, D 8,66, F 35,3; *NaCNS*, D 8,66, F 83,5; *KCNS*, D 8,66, F 25,3; *RbCNS*, D 8,66, F 39,0; *NH₄Cl*, D 8,66, F 30,0; *NH₄OCl*, D 8,66, F 35,0; *NH₄Br*, D 8,66, F 23,7; *NH₄J*, D 8,66, F 9,0; *AgCl*, geschmolzen, D 8,66, F 17,2; *AgCl*, gefälltes Pulver, D 8,66, F 65,2; *AgCl*, gefällt und gepreßt, D 8,66, F 34,7; *AgBr*, geschmolzen, D 8,66, F 18,6; *AgJ*, geschmolzen, D 8,66, F 26,3; *CuCl*, gefällt, D 8,66, F 62,7; *HgJ₂*, gefällt, D 8,66, F 67,8; *NH₄NO₃*, D 8,66, F 11,0; *KNO₃*, D 8,66, F 3,2; *AgNO₃*, D 8,66, F 46,6; *Na₂CO₃ · 10 H₂O*,

D 8,66, F 15,2; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, D 8,66, F 9,2; $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, D 8,66, F 15,6. Alle diese Messungen, sowie die folgenden an organischen Stoffen sind bei Temp. von 15–20° und mit einer Ausflußöffnung von 2,86 mm ausgeführt worden. *Organische Stoffe*: *Dibenzyl*, D 8,66, F 13,7; *Anthracen*, D 8,66, F 41,5; *Phenanthren*, D 8,66, F 26,3; *Naphthalin*, D 8,66, F 17,3; *Camphen*, D 8,66, F 0,03–0,05; *Camphen*, D 15,25, F 0,10; *Pinenchlorhydrat*, D 8,66, F 0,5; *Pinenchlorhydrat*, D 15,25, F 1,18; *p-C₆H₄Cl₂*, D 15,25, F 5,0; *p-C₆H₄Br₂*, D 15,25, F 16,6; *p-C₆H₄Br₂*, D 8,66, F 13,5; *p-C₆H₄J₂*, D 15,25, F 36,7; *p-C₆H₄ClBr*, D 15,25, F 10,0; *p-C₆H₄BrJ*, D 8,66, F 21,0; *p-C₆H₄ClJ*, D 15,25, F 17,0; *Paraffin*, D 8,66, F 0,7; *Paraffin*, D 15,25, F 1,0; *Phenol*, D 8,66, F 1,8; *Thymol*, D 8,66, F 24,3; *Phenylammoniumphenolat*, D 8,66, F 5,2; *p-Tolylammoniumphenolat*, D 8,66, F 4,7; *d-Campher*, D 8,66, F 1,68; *d-Campher*, D 15,25, F 2,11; *l-Campher*, D 15,25, F 2,23; *d,l-Campher*, D 15,25, F 2,24; *d-Borneol*, D 8,66, F 2,7; *Menthol*, D 8,66, F 5,1; *Bromcampher*, D 8,66, F 20,38; *p-Toluidin*, D 8,66, F 8,4; *Harnstoff*, D 8,66, F 18,0; *Thioharnstoff*, D 8,66, F 33,1; *Methylensöl*, D 8,66, F 0,93; *Palmitinsäure*, D 8,66, F 5,3; *Stearinsäure*, D 8,66, F 10,5; *Eleidinsäure*, D 8,6, F 2,9; *Benzoessäure*, D 8,6, F 25,1; *Monochlor-essigsäure*, D 8,66, F 16,0; *Tripalmitin* (umkrystallisiert), D 8,66, F 3,0; *Tripalmitin* (geschmolzen), D 8,66, F 4,4; *Tristearin* (umkrystallisiert), D 8,66, F. 8,1; *Tristearin* (geschmolzen), D 8,66, F 2,7. Von großem Einfluß auf den Fließdruck ist auch die Geschwindigkeit der Abkühlung der geschmolzenen Stoffe: so wurde für KCl beim raschen Erkalten der Fließdruck 28,0, während für langsam erkaltetes 50,5 erhalten. Dieses bemerkenswerte Resultat deutet auf die Existenz verschiedener Zustände dieses Stoffes, worauf schon SPRING hingewiesen hat. Die Ansammlung von Sauerstoff im Molekül erhöht den Fließdruck und die Sprödigkeit des Stoffes. In einer besonderen Tabelle werden die Werte der Härte nach BRINELL und die Fließdrucke einer Reihe von Metallen zusammengestellt, auf die jedoch nur hingewiesen werden kann, desgleichen auf die Diskussion der in der oben angegebenen Zusammenstellung erhaltenen Resultate.

6. *Binäre Systeme*. In noch größerem Umfange verändern sich der Fließdruck und die Härte plastischer Stoffe bei chemischen Veränderungen, z. B. in binären Systemen. An der Hand des von den Vff. früher ermittelten Zusammenhanges zwischen der Härte und anderen Eigenschaften, wie Leitfähigkeit usw., werden allgemeine Schlußfolgerungen gemacht und die theoretisch möglichen Diagramme diskutiert. Ausführlicher wird die B. von 7. *festen Lösungen* und 8. *bestimmter chemischer Verbb.* diskutiert. Für feste Lösungen ist charakteristisch, daß die Härte und die Fließdrucke derselben höher sind als diejenigen der Komponenten. Metalle sind um so weicher, je weniger Beimengungen dieselben enthalten. An dem Beispiel des Pb wird gezeigt, daß durch geringe Beimengungen die Härte bedeutend erhöht wird, während die Leitfähigkeit fast unverändert bleibt. Die Unterss. des Fließdruckes und der Härte können als empfindliche Methode dazu benutzt werden, um den Zerfall von festen Lsgg. darzutun. Des weiteren wird dargetan, daß „die Erhöhung der Härte und des *Koeffizienten der inneren Reibung* derjenigen festen Lsgg., welche ein Maximum der Härte besitzen, nicht von einer Vergrößerung des *Elastizitätsmoduls E* in der Gleichung: $\eta = E T$ abhängt, sondern auf die Verlängerung der Relaxationszeit *T* zurückzuführen ist“. Hieraus folgt, daß die Sprödigkeit solcher Systeme erhöht werden muß, was an den Beispielen der Systeme Cu-Ni und AgCl-AgBr experimentell geprüft wird. 9. *Bestimmte chemische Verbb.* Im Gegensatz zu den festen Lsgg. ist das Steigen der Härte u. Fließdrucke bei der B. chemischer Verbb., welche unter Wärmeentbindung erfolgen, auf die Verlängerung der Relaxationszeit *T* und des *Elastizitätsmoduls* zurückzuführen. Die Best. des *Elastizitätsmoduls* kann dazu dienen, um bestimmte chemische Verbb. von festen Lsgg. zu unterscheiden, denn für letztere ist derselbe größer als das

arithmetische Mittel der Komponenten. Auf Grund früherer Messungen der Härte einer Reihe von Verb. und binärer Systeme werden die angeführten Folgerungen geprüft. Die Resultate der Arbeit erlauben vorausszusehen, daß bei näherer Unters. der Härte und der inneren Reibung plastischer Stoffe ein neues Kapitel der physikalisch-chemischen Analyse entstehen wird, und zwar die „*Viscosimetrie*“ (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1004—76. 20/8. [5/3.] St. Petersburg. Polytechn. Inst. Chem. Lab.)

FISCHER.

Eugène Fouard, *Die Differentialtonometrie der Lösungen und die Arrheniussche Theorie* (vgl. S. 405). Um die vom Vf. bei der osmotischen Unters. von Elektrolyt- u. Nichtelektrolytlsgg. beobachteten Widersprüche mit der Theorie von ARRHENIUS weiter zu erforschen, hat er sich ein *Tonometer* konstruiert, das aus zwei Glaskugeln von 200 ccm Inhalt besteht, die durch ein Differentialmanometer miteinander verbunden sind und evakuiert werden können. Die Unterschiede der Dampfdrucke der in den Kugeln befindlichen Lsgg. und Lösungsmittel können am Manometer abgelesen werden.

Es wurde die eine Kugel mit reinem W., die andere mit einer 1-n. *Kaliumchlorid-* oder *Rohrzuckerlsg.* beschickt. Die *Dampfdruckverminderung* war in beiden Fällen fast dieselbe, obwohl nach ARRHENIUS im ersten Falle eine doppelt so große Verminderung beobachtet werden sollte. Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich der Dissoziationsgrad des gel. Kaliumchlorids zu $\alpha = 0,67$; für Rohrzucker ergibt sich, daß die Lsg. 68% Ionen enthalten muß. Es wird dann eine Erklärung für dieses überraschende Ergebnis gesucht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 784—91. 20/8. [7/7.]

MEYER.

W. F. G. Swann, *Ein Fall von anormaler Leitfähigkeit in einem festen Dielektricum*. Die Ermittlung der Strom-Potentialkurve für *Paraffinwachs* ergab bei Anwendung von Potentialgradienten von der Größenordnung 50000 Volt/cm Resultate, die im Widerspruch zum OHMSchen Gesetz stehen. Die für diese Abweichung möglichen Erklärungen werden diskutiert. (Philos. Magazine [6] 26. 678—93. Okt. [21/4.] Sheffield. Univ. Physic. Lab.)

BUGGE.

M. Wolfke, *Über die spontane Ionisierung der Gase im geschlossenen Gefäß*. Nach LANGEVIN und REY (vgl. S. 210) kann die spontane *Ionisation* im Innern eines geschlossenen Gefäßes nicht durch die Annahme von „außergewöhnlichen Stößen“ der Gasmoleküle erklärt werden. Vf. zeigt, daß eine derartige Erklärung doch unter gewissen Voraussetzungen zulässig ist. (Le Radium 10. 265—67. August. [3/7.] Zürich. Techn. Hochschule. Physik. Inst.)

BUGGE.

H. B. Keene, *Über den Durchgang von X-Strahlen durch Metalle*. Vf. untersuchte photographisch *X-Strahlen* nach ihrem Durchgang durch dünne *Metallbleche* (Eisen, Kobalt, Nickel, Platin etc.). In einigen Fällen wurden Bilder erhalten, die mehr oder weniger regelmäßige Anordnungen von Streifen und Flecken (nach Art der beim Durchgang von X-Strahlen durch Krystalle beobachteten Bilder) zeigten. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um die Wrkg. von Mikrokrystallen in den betreffenden Metallen. Frisch gewalzte Bleche (aus Ni und Al) gaben Bilder, die sich wesentlich von den eben erwähnten Fleckenanordnungen unterschieden. Doch konnten Bilder des ersten Typs mit diesen frisch gewalzten Blechen erzielt werden, wenn man letztere hoch erhitze und dann abkühlte. (Vgl. auch HUPKA, S. 1019, und KEENE, S. 1544.) (Philos. Magazine [6] 26. 712—17. Oktober. Birmingham. Univ.)

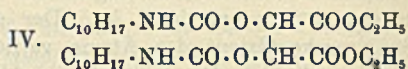
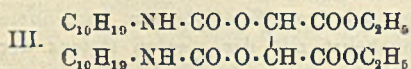
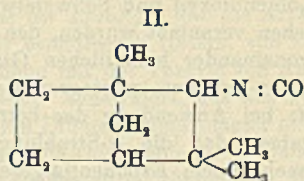
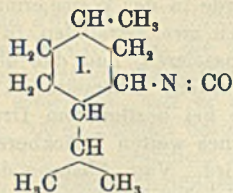
BUGGE.

M. de Broglie, *Untersuchungen über die Beugung der Röntgenstrahlen durch Krystallmedien*. Fortsetzung der gleichnamigen Arbeit auf S. 842. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Resultate beider Veröffentlichungen findet sich C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1011; C. 1913. I. 2082. (Le Radium 10. 245—49. August.) [17/8.] BUGGE.

E. Rutherford und J. M. Nuttall, *Streuung von α -Teilchen durch Gase*. Die Streuung der α -Teilchen aus Radium C durch Gase (Luft, Wasserstoff, Helium, Methan, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff) wurde in der Weise ermittelt, daß die α -Teilchen veranlaßt wurden, den Raum zwischen zwei parallelen, in geringem Abstand voneinander befindlichen Glasplatten zu passieren, und daß die herauskommenden α -Teilchen photographisch gezählt wurden, einerseits im Vakuum, andererseits bei Anwendung der betreffenden Gase bei bestimmtem Druck. Die Verss. ergaben, daß die α -Strahlung innerhalb eines weiten Druckbereiches annähernd nach einem Exponentialgesetz gestreut wird. Vom Abstand der beiden Glasplatten d ist die Streuung in der Weise abhängig, daß der Streuungskoeffizient nahezu $d^{-2/3}$ proportional ist. Der aus den relativen Koeffizienten berechnete Streuungskoeffizient der Atome variiert umgekehrt mit der vierten Potenz der Geschwindigkeit der α -Teilchen. Alle Resultate stehen im Einklang mit der Theorie, daß „einfache Streuung“ vorliegt, d. h. daß die Streuung in der Hauptsache durch Einzelatome bewirkt wird, indem das α -Teilchen das intensive Feld des positiven Kernes und der Elektronen dieser Einzelatome passiert. Für das Atom des Wasserstoffs bestätigen die vorliegenden Resultate die Annahme, daß es aus einem Kern in Verbindung mit einer Ladungseinheit besteht. Das Heliumatom folgt als nächstes einfach konstituiertes Atom; es enthält einen Kern mit zwei Ladungseinheiten. (Philos. Magazine [6] 26. 702—12. Oktober. [Juli.] Manchester. Univ.) BUGGE.

L. Tschugajew und A. Glebko, *Zur Kenntnis der optischen Superposition*. Vf. hat vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2023; C. 1911. II. 832) auf einen eigentümlichen Typus der anomalen Rotationsdispersion aufmerksam gemacht, bei welchem der optischen Superposition eine entscheidende Rolle beizumessen ist. Bei näherer Unters. dieses Falles wurden Vf. in die Lage versetzt, Verss. über den Gültigkeitsbereich des VANT HOFFSchen Superpositionsprinzips anzustellen. Als Untersuchungsobjekt dienten die drei isomeren Weinsäuren; man ging aus von den Äthylestern der d-, l- und Mesoweinsäure und kombinierte sie mit dem l-Menthyl-, bzw. d-l-Fenchylisocyanat (aus d-Fenchon) (I. u. II.) zu den entsprechenden Urethanen (III. u. IV.). Falls das Superpositionsprinzip richtig ist, muß die Drehung des Mesoweinsäureurethans die Hälfte ausmachen von der Summe der Drehungen der entsprechenden d- u. l-Weinsäureurethane. Die Resultate der polarimetrischen Messungen sind im Original in Tabellen zusammengestellt. In Acetonlsg. wurden gemessen die l-Menthylurethane, in Aceton- und Chlf.-Lsg. die d-l-Fenchylurethane der d-l- und meso-Weinsäure. Um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten führte man die Messungen in verd. Lsg. aus. Wie sofort ersichtlich, kommen die unmittelbaren Messungsergebnisse den theoretisch berechneten $[\alpha]$ -Werten ziemlich nahe, und zwar in allen Regionen des sichtbaren Spektrums. Im Original sind die Ergebnisse durch Kurven veranschaulicht. Vollkommene Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist allerdings nicht vorhanden, doch sind die Unterschiede so gering, daß man auf die Gültigkeit des Prinzips der optischen Superposition, wenigstens in erster Annäherung, schließen darf. Das Vorzeichen der Differenz Δ in einer und derselben Reihe (der Fenchylurethane) kann durch die Natur des verwendeten Lösungsmittels bedingt sein. Für

die *meso*-Weinsäureurethane stimmen die berechneten Werte der Dispersionskoeffizienten mit den gefundenen vollkommen überein. Es tritt deutlich hervor, daß die abnorm hohen Werte der Dispersionskoeffizienten, welche beim Fenchylurethan des *l*-Weinsäureäthylesters auftreten, gerade durch die Superposition der einzelnen optischen Effekte verursacht werden. Sonst liegt hier eine unmittelbare Bestätigung vor für die Ansicht TSCHUGAJEWS über die Existenz eines kausalen Zusammenhanges zwischen anomaler Rotationsdispersion und der optischen Superposition der partiellen Drehungen, welche einzelnen Aktivitätszentren entsprechen.



Die verwendete *meso*-Weinsäure wurde durch katalytische Isomerisierung der *d*-Weinsäure gewonnen; *l*-Weinsäure bereitete man (nach W. MARCKWALD) aus Traubensäure. Die Darst. der Äthylester der drei isomeren Weinsäuren geschah nach den von A. PICTET und R. ANSCHÜTZ und von FREUNDLER ausgearbeiteten Verf.; die durch wiederholte Dest. unter vermindertem Druck gereinigten Ester der *d*- u. *l*-Weinsäure zeigten $K_{p,19}$ 162° u. $D_{19,7}^{19,7}$ 1,2054. Für den *d*-Ester ergab sich $[\alpha]_D^{19,7} = +7,57^\circ$, für den *l*-Ester $[\alpha]_D^{19,7} = 7,55^\circ$. Der durch Dest. gereinigte *Meso*weinsäureäthylester erwies sich als vollkommen inaktiv; er erstarrte alsbald zu einer aus Nadelchen bestehenden Krystallmasse vom F. 55°. — Das zur Darst. der beiden Isocyanate nötige *l*-Methylamin u. Fenchylamin wurde gewonnen durch Reduktion der entsprechenden Oxime mit Na in A.; Reinigung durch Umkrystallisieren der Chlorhydrate aus h. W. *l*-Menthylaminchlorhydrat, $[\alpha]_D^{20,2} = -36,20^\circ$ (W., c = 4,834); *d*-*l*-Fenchylaminchlorhydrat, $[\alpha]_D^{20,2} = -4,80^\circ$ (W., c = 10,211). — Aus diesen Chlorhydraten erhielt man die dem *l*-Methylamin u. dem Fenchylamin entsprechenden Isocyanate durch 3-stünd. Erhitzen mit Phosgen in 20%ig. Toluollsg. im Rohr auf 140—150°. — *l*-Menthylisocyanat, $\text{C}_{10}\text{H}_{19} \cdot \text{NCO}$, $D_{15,4}^{15,4} = 0,9355$; *Fenchylisocyanat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{NCO}$, $D_{10,7}^{10,7} = 0,9860$.

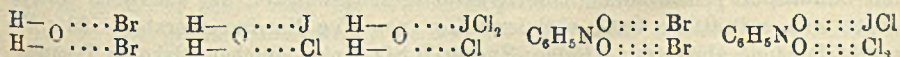
Die Reindarst. der Menthyl- u. Fenchylurethane der drei isomeren Weinsäureäthylester gestaltete sich teilweise schwierig. Um die sehr träge verlaufende Anlagerung der Isocyanate zu beschleunigen, bediente man sich der katalytischen Einw. von metallischem Na. Es genügt dann ein 15—30 Min. langes Erwärmen von Ester und Isocyanat + $\frac{1}{2}$ —1% Na in Bzl. auf dem Wasserbade; beim *meso*-Weinsäurederivat darf nicht erwärmt werden. — *l*-Menthylurethan des *d*-Weinsäureäthylesters, Krystalle aus stark verd. A.; F. 160°; $[\alpha]_D^{22} = -74,34^\circ$ (Aceton, c = 7,80). — *l*-Weinsäureverbindung, Krystalle aus verd. A.; F. 168°; $[\alpha]_D^{22} = -38,76^\circ$ (Aceton, c = 6,48). — *meso*-Weinsäureverb., Krystalle aus Hexan + wenig Aceton; F. 97°; $[\alpha]_D^{22} = -57,78^\circ$ (Aceton, c = 7,75). — *d*-*l*-Fenchylurethan des *d*-Weinsäureäthylesters, Krystalle aus Hexan-Aceton; F. 132°; $[\alpha]_D^{21} = -35,29^\circ$ (Aceton, c = 5,58); $[\alpha]_D^{21} = -45,40^\circ$ (Chlf.; c = 4,23). — *l*-Weinsäureverb.; F. 131°; $[\alpha]_D^{21} = +7,80^\circ$ (Aceton, c = 4,809); $[\alpha]_D^{21} = +1,91^\circ$ (Chlf., c = 3,397). — *meso*-Weinsäureverb., Krystalle aus Hexan-Aceton; F. 154°; $[\alpha]_D^{21} = -14,35^\circ$ (Aceton, c = 5,159); $[\alpha]_D^{21} = -20,61^\circ$ (Chlf., c = 3,64). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2752 bis 2762. 27/9. [7/8.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

T. W. Richards und A. W. Rowe, *Eine verbesserte Methode zur Bestimmung von spezifischen Wärmen und von Verdünnungswärme von Flüssigkeiten, mit Angaben über verdünnte Salz-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Salpeter- und Perchlorsäure und Lithium-, Natrium- und Kaliumhydroxyd.* Die früher (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 187; C. 1908. II. 1667) beschriebene Methode zur Best. von spezifischen Wärmen von Fl. ist weiter ausgebildet worden. Insbesondere wurde ein App. konstruiert, der erlaubt, auch die zur Wärmezeugung durch Neutralisation benutzte Natronlauge vor ihrer Mischung mit der H_2SO_4 auf die Calorimetertemp. zu bringen. Die Genauigkeit dieses App. ist so groß, daß mit 5–6 Vers. der wahrscheinliche Fehler der mittleren spezifischen Wärme in der Regel weniger als 0,0001 beträgt. Es wurden die spezifischen Wärmen einer Reihe von Lsgg. des Typus $MX \cdot 100H_2O$ bestimmt und ihre molekulare Wärme berechnet. Die erhaltenen Werte sind für HCl 0,9634, bezw. 1771, HBr 0,9434, bezw. 1776, HJ 0,9213, bezw. 1778, HNO_3 0,9584, bezw. 1787, $HClO_4$ 0,9466, bezw. 1801, $LiOH$ 0,9813, bezw. 1791, $NaOH$ 0,9665, bezw. 1780, KOH 0,9568, bezw. 1777. Daraus ergibt sich, daß bei den Halogensäuren die Molarwärme mit dem Molekulargewicht ansteigt, desgleichen auch, wie die HNO_3 u. $HClO_4$ zeigen, daß sie mit der Komplexität des Moleküls ansteigt. Bei den Alkalien nehmen die molekularen Wärmen ab, wenn das Atomgewicht des Metalles steigt. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 585 bis 610. 19/9. [10/6].) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

L. Bruner und A. Galecki, *Über die Elektrochemie der Halogene (Chlor, Brom, Jod, Chlorjod, Bromjod und Jodtrichlorid) in Nitrobenzol.* (Vorläufige Mitteilung vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 16. 204; C. 1910. I. 1329.) Es werden Leitfähigkeitsmessungen an Lsgg. von Brom, Jod, Jodtrichlorid, HBr in trockenem, von Br_2 , J_2 , JCl_3 , JBr in feuchtem Nitrobenzol vorgenommen, die Elektrolyse von Jodbromid, Jodechlorid, JCl , u. Jodtrichlorid, JCl_3 , wird untersucht, schließlich aber wird noch die Beweglichkeit der Halogene und ihrer Verbb. JCl , JBr , JCl_3 im elektrischen Potentialgefälle bestimmt: Durch weitgehende Trocknung des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes lassen sich nichtleitende Brom- und Jodlsgg. herstellen. Jodtrichlorid im Jodbromid gaben trotz peinlichster Trocknung immer leitende Lsgg. Chlor leitet auch in feuchten Lsgg. nicht. In feuchter Lsg. zeigen Jod, Brom, Bromjod und Jodtrichlorid der Reihe nach steigende Leitfähigkeit; die Äquivalentleitfähigkeitswerte Λ wachsen mit der Verdünnung. Bei der Elektrolyse sowohl in feuchter als auch in trockener Lsg. wird immer ein Äquivalent Halogen auf 1 F an Silberelektroden als $AgCl$, $AgBr$, AgJ abgeschieden. Kathodisch wird nichts abgeschieden und an mit Silberhalogen bedeckten Kathoden sind Spuren von Reduktionswirkung sichtbar. Durch fortgesetzte Elektrolyse ist es möglich, das ganze Halogen an der Anode abzuscheiden. Im Stromgefälle wandern alle leitenden Halogene zur Anode. Die der Anode zugeführte Halogenmenge beträgt rund zwei Äquivalente auf 1 F . Eine Ausnahme bildet vielleicht das Brom, wo das Verhältnis sichtbar kleiner ist und zwischen 1,5 und 1,7 schwankt.

Die beobachteten Leitfähigkeiten können nicht von gebildeter Halogenwasserstoffsäure herrühren, auch nicht von einer Ionenspaltung der Halogene, etwa wie $JBr \rightleftharpoons J^+ + Br^-$. Viel eher scheinen sie durch die Annahme lockerer Additionsprodd. wie:



erklärt, welche dann in ein Wasserstoffion und das übrigbleibende Anion oder in geladene Halogenmoleküle (Br_2' , JCl_2') und geladene Moleküle des Lösungsmittels zerfallen sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 513—57. 19/9. [9/5.] Krakau. Physik.-chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

L. Bruner und J. Sahbill, *Über die Faktoren der Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeit von nitrobenzolisichen Bromlösungen.* In Fortsetzung der Verss. von BRUNER u. GALECKI (s. voransteh. Ref.) wurden die zahlreichen Einflüsse untersucht, durch welche die Leitfähigkeit einer nitrobenzolisichen Bromlsg. verändert wird. Insbesondere wird beobachtet, daß die verschiedenen Teile eines Destillates der Lsg. stark verschiedene Leitfähigkeiten zeigen. Durch Gefrierenlassen der Lsgg. wird die Leitfähigkeit stark vergrößert. Zusatz mancher fester Stoffe, insbesondere Ag_2O , Al_2O_3 , CdO vermindert die Leitfähigkeit der Bromlsg. außerordentlich, andere Stoffe, wie SiO_2 , BaSO_4 etc. bleiben unwirksam. Lsgg. von Brom in Tetraäthylammoniumjodid zeigen sich viel unempfindlicher. Die beobachteten Erscheinungen werden durch die Annahme der B. leitender Additionsverb. und der Adsorption der gebildeten Elektrizitätsträger durch den zugesetzten festen Stoff erklärt. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 558—69. 19/9. [9/5.] Krakau. Physik.-chem. Univ.-Lab.) LEIMB.

L. Bruner und E. Bekier, *Über die elektrische Leitfähigkeit und Elektrolyse von Brom, Jodbromid, Jodchlorid und Jodtrichlorid in flüssigem SO_2 .* Die Ergebnisse hier sind ganz analog denen, welche BRUNER und GALECKI (s. voransteh. Ref.) für Lsg. in Nitrobenzol gefunden haben. Eine nichtleitende Bromlsg. konnte durch weitgehende Reinigung erhalten werden. Für Lsgg. von JCl , JCl_2 , JBr konnten die Leitfähigkeitswerte nur stark heruntergetrieben werden. Die von den Vf. erhaltenen Λ -Werte sind bis zu 100 mal kleiner als diejenigen von WALDEN, was mit der größeren Reinheit des von ihnen benutzten SO_2 zusammenhängt. Auch hier werden die Erscheinungen durch die Annahme der B. von Additionsprod. mit der noch anwesenden Feuchtigkeit oder mit dem Lösungsmittel selbst zu erklären versucht. Jedenfalls ist nachgewiesen, daß nicht die Halogenmoleküle allein die Leitfähigkeit bedingen, und daß Halogenkationen in SO_2 nicht existieren. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 570—84. 19/9. [9/5.] Krakau. Physik.-chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

K. A. Hofmann, K. Schumpelt und K. Ritter, *Über die Oxydierbarkeit der Kohle bei mittleren Temperaturen.* Durch eine mit Osmiumtetroxyd aktivierte Chloratlsg. läßt sich amorphe Kohle schon bei Wasserbadtemp. zu CO_2 , Mellogen und Mellitsäure oxydieren, wobei die Kohle eine deutliche Potentialdifferenz gegen die Fl. annimmt (S. 231). Calciumhypochlorit wirkt selbst in verd., wss. Lsg. auf gewisse Kohlen derart lebhaft ein, daß unter schäumender CO_2 -Entw. in wenigen Sekunden die Oxydationsenergie des Systems verfügbar wird. Wie bei der langsamen Verbrennung, liefert auch hier die Kohle neben CO_2 Kohlenoxyd bis zu 9%. Diamantpulver gibt bei längerem Verweilen unter Hypochloritlsg. ein weißes Suspensoid. — Setzt man amorphe, schwarze Kohle in Ggw. von Alkalien während längerer Zeit bei 120—150° der Luft aus, so geht sie in die dunkelbraunen bis roten Kolloide über, liefert dann Formiat und Oxalat und schließlich als Endprod. Carbonat. — Abgesehen von der anfänglich verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit, verhalten sich die verschiedenen Sorten amorpher Kohle so ähnlich, daß eine wesentliche chemische Strukturverschiedenheit nicht anzunehmen ist.

Einw. von aktivierter Chloratlsg. auf amorphe Kohlen. (Gemeinsam mit Schumpelt) Die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit der amorphen Kohlen gegen eine mit 0,05 g OsO_4 aktivierte Lsg. von 25 g Natriumchlorat in 100 g W. ergibt folgende absteigende Reihe: Zucker- H_2SO_4 -Kohle, Buchenholzkohle, Lampen-

ruß, gereinigte Knochenkohle, geglühte Zuckerkohle, Kienruß, Lindenkohle, Acetylenruß. Durch Anätzen mit NaOH bei 120° unter Luftzutritt oder mit Hypochloritlsg. werden die Unterschiede fast aufgehoben. Es kommt also nur darauf an, der Kohle eine den Katalysator gut adsorbierende Oberfläche zu geben. Ein Zusatz von 1%ig. Essigsäure oder 1%ig. primärem Natriumphosphat wirkt beschleunigend auf die Rk. Ruthenchlorür und in geringem Grade auch MnSO₄ erhöhen die katalysierende Wrkg. des Osmiumoxyds. Soll ein schneller Verlauf der Rk. erzielt werden, so muß Buchenholzkohle mit H₂SO₄ befeuchtet und dann bei 500° geglüht werden. Noch wirksamere Kohle wird erhalten, wenn man Robrzucker mit H₂SO₄ verkohlt, auf 500° erhitzt, mit NH₃-W. auswäscht und bei 250° trocknet. Solche Kohle löst sich rasch auf und liefert gegen 70% der theoretisch zu erwartenden CO₂, außerdem ca. 35% des C-Gewichts mellogenartige, rotbraune Prodd. *Ameisensäure* destilliert fort. Unverbrautes *Kaliumchlorat* krystallisiert aus der Rk.-Lsg. in haarfeinen, seideglänzenden, monoklinen Krystallen. — Zur Gewinnung von *Mellogen* geht man zweckmäßig von frisch geglühtem Lampenruß aus, der mit der aktivierten Chloratlsg. unter Rückfluß gekocht wird; glänzend schwarz; l. in NH₃-W. mit tief schwarzbrauner Farbe; in W. langsam l. (gelbbraun); kaum l. in A. u. Ä. Wird als typisches Kolloid durch saure Elektrolyte ausgefällt. Die Zus. ist annähernd C₁₀H₂O₃; Mol.-Gew. viel größer. Sehr geeignet zur Darst. von Mellitsäure.

Einw. von Calciumhypochlorit auf amorphe Kohle u. auf Diamant. (Gemeinsam mit Ritter.) Verwendet wurde ein Calciumhypochlorit der Griesheimer Elektronwerke, das große Vorteile dem Chlorkalk gegenüber bietet; dauerhafte Lsgg. mit 0,053 O₂ pro ccm lassen sich nur mit diesem Präparat darstellen. Die anfängliche Reaktionsfähigkeit der Kohlen gegen Ca-Hypochloritlsgg. fällt nach der Reihe: Buchenholzkohle, Lampenruß, Acetylen schwarz, Kienruß, Lindenkohle, Rohrzuckerkohle, CO₂-Mg-Kohle. Behandelt man die Kohlen nach erfolgter Einw. mit HCl, dann mit NH₃, so verhalten sich bei erneuter Einw. alle Sorten ziemlich gleich. — Ganz anders ist das Verhalten der krystallisierten Kohlen. *Achesongraphit* wurde bei mehrtägiger Einw. nicht wesentlich verändert. Gepulverter *Diamant* war nach 14-tägigem Behandeln deutlich angegriffen worden. Der Rückstand enthielt nur etwas Chlorat und Carbonat. Wäscht man das Diamantpulver nun mit HCl aus u. behandelt mit NH₃-W., so ergibt sich eine sehr starke, helle, milchige Trübung, die durch Ansäuern als fast weiße, amorphe Fällung abgeschieden wird. Ausbeute ca. 1% des verwendeten Diamantpulvers; enthält 86,74% C und 10,33% H₂O. Bei erneuter Behandlung zeigte das Diamantpulver die gleichen Erscheinungen. — Die Calciumhypochloritlsg. wird durch die Kohle nicht zu Chlorid und gasförmigem O₂ katalysiert, sondern es erfolgt eine vollkommene Ausnutzung des O₂. Auffallend ist das beständige Auftreten von CO neben CO₂. Wahrscheinlich geht der endgültigen Oxydation der Kohle die B. labiler Carbonylkomplexe voran, die bei weiterer Oxydation zu CO₂ u. CO zerfallen. Bei Buchenholzkohle zeigte die Best., daß etwa die eine Hälfte O als CO₂ entwickelt, die andere zur B. von Mellogen und Mellitsäure verbraucht wird. — Aus 3 g Buchenholzkohle, 30 ccm W. und 5 ccm Hypochloritlsg. entwickelten sich in 35 Sekunden ca. 368 cal. Vielleicht wird sich diese Wärmemenge zweckmäßig zur Dampferzeugung für motorische Zwecke verwerten lassen; die Wrkg. wird durch die entwickelte CO₂ erhöht.

Einw. von NaOH auf amorphe Kohlen bei mittleren Temp. (Gemeinsam mit Schumpelt.) Wird durch heftiges Glühen bereitete Zuckerkohle mit NaOH in W. 40 Stdn. lang bei 160° in CO₂-freier Luft erhitzt, so ist die Lsg. braunrot mit grüner Fluoreszenz; sie enthält das saure kolloide Oxyd C₁₁H₅O₇. Daneben entstehen *Oxalsäure* u. kleine Mengen Mellitsäure. Durch längere Einw.

wirkungsdauer der Luft steigt die Menge des gebildeten Carbonats. Das Oxalat ist eine Vorstufe für das schließlich entstehende Carbonat. Ein Zusatz von Sauerstoffüberträgern (z. B. NH_4 -Vanadinat) wirkt beschleunigend auf die Carbonatbildung. Von 220° aufwärts überwiegt die Geschwindigkeit der Carbonatbildung mehr und mehr. Neben dem Oxalat findet sich in den bei 120 — 150° dargestellten Schmelzen stets ein wenig *Formiat*, und bei Luftabschluß in N_2 -Atmosphäre ist dieses neben kleinen Mengen Carbonat das einzige Rk.-Prod. Als wesentliches Ergebnis der Verss. ist zu betrachten, daß amorphe Kohle durch den Luftsauerstoff in Ggw. von Alkali schon bei 120 — 130° oxydiert wird, und daß dabei neben den dunkelbraun bis rot gefärbten Kolloiden Formiat und relativ viel Oxalat als Vorstufen der Carbonatbildung auftreten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2854—64. 27/9. [9/8.] Berlin. Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

D. N. Artemjew und D. Th. Muraschew, *Über Krystallform und einige physikalische Eigenschaften von Kobaltiaminchlorodimethylglyoximin*. Die von Tschugajew (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2692; C. 1906. II. 1390) dargestellte Verb. $\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{H}_2$ krystallisierte aus einer 5% Essigsäure enthaltenden Lsg. bei 20° in dunkelroten rhombischen Krystallen. Nach {101} vollkommene Spaltbarkeit. Optisch negativ, pleochroitisch (grünlichblaßgelb—rötlichblaßgelb). (Annales de l'Institut des Mines etc. Pétersbourg 2. 272—74; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 627—28. 2/9. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

D. N. Artemjew, „*Änigmatische Flächen*“ einiger Krystalle. Bei langsamer Krystallisation von Kobaltiaminchlorodimethylglyoximin (vgl. vorst. Ref.) entstehen an einigen Krystallen besondere Flächen, die ziemlich groß sind, gute Reflexe geben, aber der Lage nach dem Komplex nicht angehören und sehr komplizierte, beinahe irrationale Indices besitzen. Neben Krystallen mit solchen rätselhaften Flächen entstehen im gleichen Krystallisator auch vollkommen normale Krystalle ohne eine Spur jener vom Vf. als änigmatische bezeichneten Flächen, die von ihm als Vicinalflächen der Flächen des Komplexes mit sehr komplizierten Indices betrachtet werden. Zur Aufklärung des Charakters der änigmatischen Flächen wurde die Methode der Krystallisation an einer Halbkugel angewendet. Es ergab sich, daß sie wirklich Flächen mit komplizierten Symbolen sind: bei Krystallisation isolierter Krystalle in einer gesättigten Lsg. wachsen die änigmatischen Flächen nicht fort, sondern werden mit kleinen Kryställchen überwachsen. Bei Kontaktkrystallisation einer änigmatischen Fläche mit einer Fläche einfachen Symbols bemerkt man dieselben Erscheinungen, wie beim Kontakt einer rationalen Fläche mit einer irrationalen. Die änigmatischen Flächen lösen sich weniger leicht, als die mit einfachen Symbolen. Tabellen über Winkelmessungen der rätselhaften Flächen der oben genannten Verb. und der Verb. $3\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{CO}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 4\text{MoO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ sind beigegeben. (Annales de l'Institut des Mines etc. Pétersbourg 2. 275—78; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 628—29. 2/9. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

D. N. Artemjew, *Krystalle von Chlorokobaltidiamindimethylglyoximin* $\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{Cl} + 5\text{H}_2\text{O}$. (Vgl. Tschugajew, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2692; C. 1906. II. 1390.) Aus wss. Lsg. bei 20° tetragonale Tafeln nach der Basis. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100} u. {010}, wenig vollkommene nach {001}. — Artemjew und W. M. Lomborg, *Kobaltinitroaquodimethylglyoximin*, $\text{CoNO}_2\text{D}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, scheidet sich aus wss. Lsg. mit 5% Essigsäure bei 20° in Krystallen der rhombopyramidalen Klasse der rhombischen Syngonie von kubischem Typus aus. Die besten Krystalle sind Nadeln nach {010}. (Annales de l'Institut des Mines 2. 352—56; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 632—33. 2/9. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

Tadeusz Godlewski, *Über die Lösungen der radioaktiven Produkte*. Wie Vf. früher gefunden hat (vgl. Die Naturwissenschaften 89. 86), werden unter bestimmten Versuchsbedingungen die Prodd. des aktiven *Aktiniumbeschlags* bei der Elektrolyse von reinem W. von der Anode zur Kathode transportiert. Ähnliche Verss. wurden mit wss. Lsgg. von *Radiumemanation* u. ihren nächsten Zersetzungsprodd. angestellt. Bei der Elektrolyse derartiger Lsgg. beobachtet man sowohl eine Aktivierung der Kathode als auch eine solche der Anode, und zwar ist im allgemeinen die an der Anode auftretende Aktivität größer als die Kathodenaktivität. Die Analyse der für die Änderung der Aktivitäten mit der Zeit erhaltenen Kurven ergab, daß an der Anode *Radium A* und ca. $\frac{1}{3}$ der Gleichgewichtsmenge *Radium C* niedergeschlagen wird, während an der Kathode *Radium B* und $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ der Gleichgewichtsmenge Radium C auftritt. Die Menge der an beiden Elektroden abgeschiedenen Prodd. ist kleiner als die in der Lsg. insgesamt vorhandene Menge, auch bei längerer Dauer der Elektrolyse. Die Größe der EMK. beeinflußt die Geschwindigkeit der elektrolytischen Abscheidung, aber nicht die relativen Mengen der an der Anode u. Kathode niedergeschlagenen aktiven Prodd. In gleicher Weise erfolgt die Elektrolyse von W., aus dem durch Auskochen die Emanation entfernt worden ist, in dem also nur die Atome des aktiven Nd. suspendiert enthalten sind. Nach Ansicht des Vfs. handelt es sich bei den beschriebenen Vorgängen um Erscheinungen, die nicht auf Ionen zurückzuführen sind, sondern auf *kolloidale Hydrosole*. Der Transport der aktiven Prodd. im W. durch den elektrischen Strom ist also eigentlich kein elektrolytischer Vorgang, sondern ist als Elektrophorese zu bezeichnen. Auch der Einfluß, den H-, OH- und mehrwertige Ionen auf die Erscheinung ausüben, erfolgt in dem Sinne, wie ihn die Theorie der Kolloide erwarten läßt. (Le Radium 10. 250—64. August [17/5.] Lemberg. Polytechn. Phys. Lab.)

BUGGE.

M. K. Eliaschewitsch, *Untersuchung zweier Doppelsalze der Molybdänsäure*. Das Kaliumsalz $3K_2MoO_4 \cdot CO_2(MoO_4)_3 \cdot 4MoO_3 + 10H_2O$ und das Ammoniumsalz $3[(NH_4)_2MoO_4]CO_2(MoO_4)_3 \cdot 4MoO_3 + 10H_2O$ wurden von KURNAKOW dargestellt u. gehören der rhomboprismatischen Klasse der monoklinen Syngonie an. Die Bearbeitung im Sinne der kristallochemischen Analyse von FEDOROWS ist im Original oder im Referat nachzulesen. (Annales de l'Institut des Mines etc. Pétersbourg 2. 345—51; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 630—32. 2/9. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.)

ETZOLD.

K. Friedrich, *Untersuchungen über schichtenbildende Systeme*. Einleitend erörtert Vf. die Erscheinung der Schichtenbildung u. ihre Verwendung in der hüttenmännischen Praxis. Während Erstarrungs- und Liquiduskurven häufig untersucht worden sind, sind für feurig-fl. schichtenbildende Systeme die Löslichkeitskurven verhältnismäßig selten vollständig untersucht worden.

I. *Blei und Kupfer*. (Mit M. Waelert.) Vf. unterziehen die von SPRING und ROMANOFF zur *Bestimmung der Löslichkeitskurven in feurig-flüssigen Systemen* (Pb-Zn und Pb-Bi) angewendete Apparatur und Arbeitsweise einer Kritik und beschreiben die von ihnen angewendete. Zum Schmelzen diente ein *elektrischer Kohlerohofen mit Tiegeldrehvorrichtung* (Beschreibung u. Abbildung s. im Original), zur Entnahme der Proben aus den beiden Schichten Quarzrohre. Als Schutzrohr für das Thermolement wurde Porzellan verwendet; Quarz erwies sich hier nicht als brauchbar, da das Thermolement dann (anscheinend infolge Durchlässigkeit des Quarzes für Bleidämpfe) brüchig wurde. Die Löslichkeitskurve der beiden Schichten für das System Pb-Cu mündet bei 54, resp. 19% Cu in die Liquiduskurve u. zeigt bei 1025° einen Scheitelpunkt. Bei unvollständigem Gleichgewicht findet erst bei wesentlich höherer Temp. vollkommene Mischung statt. (Metall u. Erz, Neue Folge

der „Metallurgie“ 10. 575—86. 8/7. Breslau. Metallhüttenm. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

K. Friedrich, *Zur Kenntnis der Erstarrungspunkte der Kobaltnickelarsenide*. Von den für die Speisen besonders charakteristischen Bestandteilen Co, Ni, As sind bisher nur die binären Kombinationen Co-Ni (GUERTLER u. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 42. 353; C. 1905. I. 215; RÜER und KANEKO, Metallurgie 9. 419; C. 1912. II. 1614), CoAs (FRIEDRICH, Metallurgie 5. 150; C. 1908. I. 1925) und Ni-NiAs (FRIEDRICH und BENNINGSON, Metallurgie 3. 200; C. 1907. I. 1730) untersucht worden. Zur Ergänzung wurde nun auch das ternäre System Ni-Co-As bis ca. 56% As (d. h. das System Ni-Co-NiAs-CoAs) in der gleichen Weise untersucht. Mit Ausnahme der arsenreichsten Mischungen (von etwa Co₂As ab) hat bei gleichbleibendem Arsengehalt ein Ersatz des Co durch Ni oder umgekehrt keine sehr bedeutende Verschiebung der Erstarrungspunkte zur Folge. Die Arsenide CoAs u. NiAs, sowie Co₂As₂ und Ni₂As₂ bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen ohne Maximum oder Minimum in der Schmelzkurve. Anzeichen für die Existenz ternärer Verbb. wurden nicht gefunden. Ein Arsenid Ni₂As tritt auch im ternären System nicht auf; das Arsenid Co₂As läßt sich nur bis zu einigen % Ni verfolgen. Bezüglich weiterer Einzelheiten muß auf das Original mit seinen Tabellen und Diagrammen verwiesen werden. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 659—71. 8/8. Breslau. Metallhüttenm. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Léo Vignon, *Bildung von Methan durch Katalyse aus Kohlenoxyd und Wasserdampf*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 889—92. 20/9.—5/10. — C. 1913. II. 940.) DÜSTERBEHN.

Jean Nivière, *Über eine neue Darstellung des Glycerin- α -monochlorhydrins*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 893—94. 20/9.—5/10. — C. 1913. II. 345.) DÜSTERBEHN.

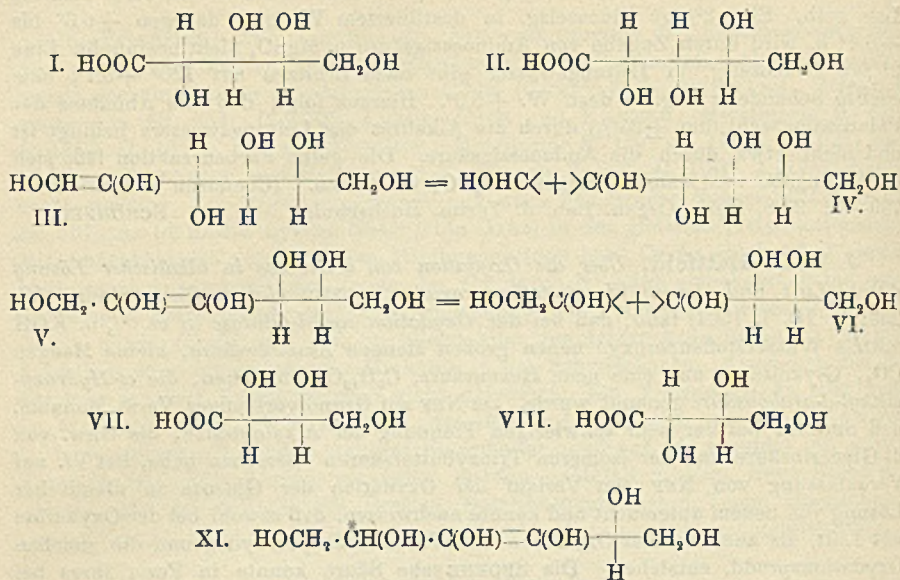
O. Lehmann, *Die flüssigen Krystalle des Ammoniumoleats*. Vf. hält den Einwendungen MŁODZIEJOWSKIS (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 1; C. 1913. I. 1408) gegenüber seine Auffassung von der Natur u. Existenz der fl. Krystalle aufrecht. Aus W.-haltigen Lsgg. erhielt er nur bei Überschuß von Ölsäure Krystalle von wachsartiger Konsistenz, dagegen fl. Krystalle bei Ammoniaküberschuß. Beide können nebeneinander vorkommen, da erstere saures, letztere neutrales Ammoniumoleat-hydrat sein dürften. Durch Zusatz von Ölsäure kann man aus den fl. die festen Krystalle u. umgekehrt durch Lösen in A. u. Beifügung von wss. Ammoniak aus den festen die fl. Krystalle erhalten. Wären die fließenden Krystalle Ölsäuretropfen, so könnten sie sich nicht am vollkommensten bei Ammoniaküberschuß, der die Ölsäure zerstören müßte, bilden. Zu einer ruhigen exakten Beobachtung, insbesondere der Gestaltung u. Gestaltsänderung, der Myelinformen usw. der fließenden Krystalle sei MŁODZIEJOWSKIS Methode des Verdunstenlassens ganz ungeeignet, da bei derselben durch fortwährende Änderung der Zus. der Lösung, Kontaktbewegungen usw. alle möglichen Störungen eintreten, u. eine Betrachtung des Objektes von verschiedenen Seiten unmöglich ist. (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 592 bis 602. 2/9. Karlsruhe.) ETZOLD.

H. J. Waterman, *Der Einfluß des Alkaligehaltes des Leitungswassers auf Glucose*. Eine Lsg. von 2% Glucose in Leitungswasser, 0,2% Aminoessigsäure u.

0,1% $MgSO_4$ gibt, nach Erhitzen während 10 Min. auf 119° die Polarisationszahl $+4,2^\circ$ VENTZKE (im 20 cm-Rohr) gegen $+5,6^\circ$. Nach dem Erhitzen färbt sich die Lsg. gelb. Eine 2%ige Glucoselsg. in destilliertem W. gibt dagegen $+6,3^\circ$ bis $+6,4^\circ$ u. wird durch Zugabe von Aminoessigsäure u. $MgSO_4$ nicht beeinflusst. Eine 2%ige Glucoselsg. in Leitungswasser gibt nach Erhitzen auf $120^\circ +3,7^\circ$, eine ebenso behandelte Lsg. in dest. W. $+5,9^\circ$. Hieraus folgt, daß die Abnahme der Polarisationszahl (um $\pm 25\%$) durch die Alkalität des Leitungswassers bedingt ist und nicht etwa durch die Aminoessigsäure. Die gelbe Farbenreaktion läßt sich durch Zugabe von kleinen Mengen KH_2PO_4 vermeiden. (Chemisch Weekblad 10. 739—42. 23/8. Delft. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

J. W. E. Glattfeld, *Über die Oxydation von d-Glucose in alkalischer Lösung durch Luft und durch Wasserstoffsperoxyd*. SPOEHR (Amer. Chem. Journ. 43. 233; C. 10. I. 1594) fand, daß bei der Oxydation von d-Glucose in ca. $\frac{1}{2}$ -n. KOH mittels Wasserstoffsperoxyd neben großen Mengen Ameisensäure, kleine Mengen CO_2 , Glykolsäure und eine neue Hexonsäure, $C_6H_{12}O_7$, entstehen, die α -Hydroxymethyl-d-arabonsäure genannt wurde. Da NEF auf Grund vorläufiger Verss. annahm, daß SPOEHR bei der sehr schwierigen Trennung der Alkaloidsalze, die Ggw. von dl-Glycerinsäure und der isomeren Trioxybuttersäuren übersehen habe, hat Vf. auf Veranlassung von NEF den Verlauf der Oxydation der Glucose in alkalischer Lösung von neuem untersucht und konnte nachweisen, daß sowohl bei der Oxydation mit Luft, als auch bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd genau die gleichen Oxydationsprodd. entstehen. Die SPOEHRsche Säure konnte in Form ihres bei $96-98^\circ$ schm. γ -Lactons erhalten werden, und durch eine eingehende Prüfung ihrer krystallinischen Derivate konnte nachgewiesen werden, daß sie keine neue Hexonsäure, sondern eine Pentonsäure, und zwar die von RUFF beschriebene d-Arabonsäure (I.) ist. In genau derselben Weise hat NEF (LIEBIGS Ann. 376. 55. Fußnote) nachgewiesen, daß das sogenannte α -Hydroxymethyl-d-laxonsäurelacton, das bei der Oxydation von d-Galaktose durch Luft in verd. NaOH-Lsg. in großer Menge entsteht, mit dem γ -Lacton der d-Lyxonsäure (II.) identisch, d. h. eine optisch aktive Pentonsäure ist. Es ist nun mit Sicherheit festgestellt, daß jeder Hexosezucker in alkalischer Lsg. ein Gemisch von 6 Zuckern derselben Reihe gibt und gleichzeitig in ein Gemisch verschiedener Zucker mit 2, 3, 4 und 5 C-Atomen, $(CH_2O)_x$, gespalten wird. Das der d-Glucose, d-Mannose und d-Fructose gemeinsame 1,2-d-Glucosedienol (III.) wird offenbar in Hydroxymethylen, $>CHOH$, u. das Methyleneol der d-Arabinose (IV.) gespalten, das dann hauptsächlich O aufnimmt und d-Arabonsäure gibt. Das 2,3-d-Glucosedienol (V.) wird in ähnlicher Weise in die Methyleneole der Diose $HOCH_2 \cdot C(OH)<$ und der d-Erythrose (VI.) gespalten, das unter Aufnahme von O in d-Erythronsäure (VII.) übergeben würde. Tatsächlich bildet diese S. die Hauptmenge der optisch aktiven Trihydroxybuttersäuren, die Vf. sowohl bei der Anwendung von Luft, als auch bei der Oxydation mit H_2O_2 aus den Oxydationsprodd. der Glucose isolieren konnte. Die optisch aktive l-Threonsäure (VIII.) entsteht nur in sehr kleiner Menge. Das 3,4-d-Glucosedienol (IX.) wird scheinbar sofort in 2 Mol. Glycerinaldehydmethyleneol, $2HOCH_2CH(OH)C(OH)<$, gespalten, die unter Aufnahme von O in dl-Glycerinsäure übergehen, die Vf. unter den Oxydationsprodd. fand. Außer diesen SS. werden Glykolsäure und in besonders großer Menge Ameisensäure gebildet, die hauptsächlich durch direkte Oxydation von Diosemethyleneol, $HOCH_2C(OH)<$, und von Hydroxymethylen, $>CHOH$, entstehen. Es ist besonders bemerkenswert, daß die sechsatomigen Zucker, d-Glucose, d-Mannose, d-Fructose, d-Pseudofructose, α - und β -d-Glucose (3-Ketohexosen) in alkal. Lsg. tatsächlich zur entsprechenden Hexonsäure oxydiert werden, aber scheinbar nur bei Anwendung FEHLING'scher Lsg. Bei der Oxydation

von d-Glucose mit Luft oder mit H_2O_2 konnte Vf. die B. von d-Mannonsäure und von d-Gluconsäure nicht nachweisen.



Experimentelles. Aus den Prodd. der Oxydation mit H_2O_2 oder mit Luft wurde die rohe d-Arabonsäure als Phenylhydrazid isoliert. Aus diesem wurde reines γ -d-Arabonsäurelacton, $C_5H_8O_5$, durch Spaltung mit $Ba(OH)_2$ erhalten. F. 96–98°, $[\alpha]_D^{20}$ in 4% ig. alkal. Lsg. 68° 94' und 69° 68'. (RUFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 557; C. 99. I. 327 gibt F. 97–98° u. $[\alpha]_D^{20} = 73^\circ 73'$ an). Der Nachweis, daß tatsächlich das Lacton einer Pentonsäure und nicht das Lacton einer Hexonsäure vorliegt, wurde durch Titration mit 0,1-n. NaOH erbracht. d-Arabonsäurephenylhydrazid, $C_{11}H_{16}O_5N_2$, F. 213–214° (RUFF, l. c. 214°). Ca-Salz der Arabonsäure, $(C_5H_{10}O_6)_2Ca \cdot 5H_2O$, $[\alpha]_D^{20}$ für das wasserhaltige Salz –2° 57', für das entwässerte Salz –3° 19'. Cinchoninsalz, harte Nadeln, F. 178–180°, $[\alpha]_D^{20} = 120^\circ 3'$. Strychninsalz, federige Nadeln (aus wasserhaltigem A.). F. 167–170°, $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ 8'$, unl. in absol. A. Chininsalz, harte Krystallkrusten (aus verd. A.), F. 172–173°, $[\alpha]_D^{20} = 106^\circ 2'$. Brucinsalz, durchscheinende Platten (aus verd. A.), F. 167–170°. Verliert über H_2SO_4 im Vakuum 5,6% H_2O , ohne daß sich der F. verändert. $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ 33'$. Das von SPOEHR (l. c.) beschriebene Salz war offenbar mit hochschm. Brucinsalzen der dl-Glycerin-, d-Erythron- u. l-Threonsäure (F. 210–220°) verunreinigt.

Aus den gummösen Hydraziden, die aus den alkoholischen Mutterlaugen des d-Arabonsäurephenylhydrazids gewonnen worden waren, wurde d-Erythronsäure als Brucinsalz isoliert. Das Brucinsalz (dicke Platten, aus verd. A., F. 212–214°, $[\alpha]_D^{20} = -25^\circ 62'$) wurde durch h. Barytwasser in γ -d-Erythronsäurelacton, $C_4H_6O_4$, übergeführt. Farblose Prismen (aus Essigester), F. 102–103°, $[\alpha]_D^{20} = -73^\circ$ (vgl. RUFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3679; C. 1900. I. 330). Phenylhydrazid (aus Essigester), F. 125°, $[\alpha]_D^{20} = 17^\circ 10'$. Strychninsalz, Nadeln (aus A.), F. 198–199°, $[\alpha]_D^{20} = -16^\circ 84'$. Chininsalz, Nadeln (aus absol. A.), F. 166°, $[\alpha]_D^{20} = -106^\circ 9'$. — Aus den Mutterlaugen des Brucin-d-erythronats wurden die Brucinsalze der d-Threonsäure und der dl-Glycerinsäure isoliert. Brucinsalz der l-Threonsäure, F. 210°, $[\alpha]_D^{20} = 27^\circ 23'$. Lacton $[\alpha]_D^{20} = 33^\circ 89'$. Phenylhydrazid, F. 155°,

$[\alpha]_D^{20} = -25^\circ 18'$ (vgl. ANDERSON, Amer. Chem. Journ. 42. 424; C. 1910. I. 518.)
(Amer. Chem. Journ. 50. 135—57. Sept. Kent Lab. of the Univ. of Chicago.)

ALEXANDER.

J. Th. Bornwater, *Über die Synthese des Amidooxalylbiurets, $H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$* . Die von GRIMAUZ (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 32. 120) durch Einw. von Parabansäure auf Harnstoff erhaltene Verb. ist entgegen der Auffassung von BILZ und TOPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1404; C. 1913. I. 2114) mit Oxalylidiureid nicht identisch, was durch die vorliegende Unters. des Vfs. bewiesen wird. Die Verb. von GRIMAUZ gibt die Biuretrk., nach Auflösen in KOH entwickelt sie NH_3 u. gibt, in der Kälte mit Essigsäure behandelt, einen krystallinischen Nd. — Bei der Einw. von Oxalylchlorid auf Amide entstehen Verbb., welche primär Amidofunktion besitzen u., in Bzl. gekocht, in die entsprechenden Carbonylverb. übergehen (vgl. auch Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 1408; C. 1911. II. 441).

Dementsprechend entsteht aus äquimolekularen Mengen Oxalylehlorid, Oxaminsäureäthylester u. Äthylurethan α -Carbäthoxyl- β -oxalyläthoxylharnstoff, $C_2H_5O \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5$; glänzende Nadeln aus trockenem Äthylacetat; F. 152° . In W. Zers. unter B. von Oxalursäure. — Wird in die alkoh. Lsg. der Verb. NH_3 unter Eiskühlung eingeleitet, so scheidet sich Amidooxalylbiuret, $H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, pulverförmig aus, das alle Eigenschaften der Verb. von GRIMAUZ besitzt und wohl mit dieser identisch ist. — Bei der Ausführung der Biuretrk. ist es ratsam, zuerst die $CuSO_4$ -Lsg. u. dann KOH zuzusetzen, nicht umgekehrt, weil durch KOH teilweise Zers. erfolgt, wie folgende mit Amidooxalylbiuret, der Verb. von GRIMAUZ u. Biuret ausgeführten Rkk. beweisen. Die Farben sind nach dem „Code de couleurs“ von KLINCKSIECK und VALETTE angegeben. Bei rascher Zugabe der Reagenzien entsteht bei allen 3 Verb. die violettrote Farbe 596, unabhängig von der Reihenfolge. Nach 5 Minuten gehen die Farben über: 1. Zuerst KOH, dann $CuSO_4$. Amidooxalylbiuret: mit KOH 1,1 in 566, mit KOH 1,3 in 541; Verb. von GRIMAUZ: mit KOH 1,1 in 561, mit KOH 1,3 in 528 D. 2. Zuerst $CuSO_4$, dann KOH. Beide Verbb. liefern: mit KOH 1,1: 571, mit KOH 1,3: 546. — Die bei der Reduktion mit HJ aus der Verb. von GRIMAUZ entstehende Substanz von der Zus. $C_4H_8O_8N_4$, für welche BILZ u. TOPP keine bestimmte Struktur angeben, könnte nach der Meinung des Vf. Uramil sein. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 22. 190—92. 2S/6. Sep. v. Vf.) SCHÖNFELD.

N. Linnitschenko, *Zur Frage über die elektrische Dispersion in Benzol, Toluol und Petroleum*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Physik. Tl. 45. 219—48. — C. 1913. II. 432.) FISCHER.

A. R. Colley, *Zu der Abhandlung von N. A. Linnitschenko: „Zur Frage über die elektrische Dispersion in Benzol, Toluol und Petroleum“*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Physik. Tl. 45. 249—65. September. — C. 1913. II. 1562.) FISCHER.

Hans Stobbe und Robert Nowak, *Einfluß des Lichtes auf die Farbänderungen von Aldehydphenylhydrazonlösungen*. Die ursprünglich farblosen alkoh. Lsgg. des Benzaldehydphenylhydrazons nehmen im Licht allmählich eine gelbe bis rote Farbe an. Der Grad dieser Farbvertiefung ist abhängig vom Lösungsmittel und von der Intensität des Lichtes. So wirken alkoh.-essigsäure Lsgg. u. Bestrahlung mit hellem Licht beschleunigend, Aufenthalt im Dunkeln und rein neutrale alkoh. Lösungsmittel verzögernd. Diese Farbänderung ist grundsätzlichlich verschieden von der phototropen Zustandsänderung des Hydrazons; denn das phototrop erregte Hydrazon selbst löst sich farblos in A. Die Farbänderungen wurden ver-

folgt durch photographische Messungen der Absorptionsspektren nach der bekannten Methode von HARTLEY und BALY, die Resultate sind in Kurventafeln mitgeteilt. Die Unterss. erfolgten in frisch bereiteten Lsgg. und in solchen, die 1 Woche im Dunkeln bezw. ebenso lange im Licht aufbewahrt worden waren. Als Lösungsmittel diente reiner A. oder A.-Essigsäure. Als Ursache der Farbänderung ergab sich nicht wie bei den von BALY und TUCK (vgl. Journ. Chem. Soc. London 89. 988; C. 1906. II. 495) untersuchten Phenylhydrazonen des Acetophenons, der aliphatischen Aldehyde und Ketone eine Umlagerung in die isomeren farbigen Azokörper, sondern eine Oxydation unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes. Es tritt nämlich außer den oben erwähnten Farbänderungen deutlicher Aldehydgeruch auf, und es scheiden sich (nach 2 Tagen) gelbe Kristalle ab, die als *Dibenzaldiphenyldihydrotetrazon*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N \cdot (C_6H_5) \cdot N \cdot (C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ (vgl. MINUNNI, Gaz. chim. ital. 27. II. 244; C. 97. II. 899) erkannt wurden. Daneben wurden *Benzaldehyd* und *Benzoessäure* aus der Reaktionsfl. isoliert. Hieraus ergibt sich, daß in den Lsgg. des Benzaldehydphenylhydrazons mehrere Vorgänge nebeneinander verlaufen. Die Absorptionskurven sind also Mischkurven, und die spektroskopische Methode erweist sich als ungeeignet zur Unters. dieser Prozesse. Im Gegensatz zu den Befunden der Vff. geben BALY und TUCK (l. c.) an, daß Lsgg. des Benzaldehydphenylhydrazons selbst nach 14tägigem Stehen im Sonnenlicht keinerlei Farbänderung erleiden. Eine Erklärung dieser Verschiedenheit der Ergebnisse ließ sich bis jetzt nicht ermitteln. Eine direkte Bestätigung der oben angeführten Ansicht von der Autooxydation der Benzaldehydphenylhydrazonlsgg. ergibt die Tatsache, daß unter völligem Ausschluß des Sauerstoffs nämlich in CO_2 -Atmosphäre die sauren, farblosen Lsgg. bei der Belichtung nicht die geringste Farbänderung erleiden u. auch ein völlig identisches Absorptionsspektrum liefern. Daraus ergibt sich, daß eine Photoisomerisation des Hydrazons zum Benzylazobenzol unter den von den Vff. gewählten Versuchsbedingungen nicht stattfindet, ein Ergebnis, das mit den Beobachtungen THIELES (vgl. LIEBIGS Ann. 376. 268; C. 1910. II. 1876), wonach sich das orange Benzylazobenzol freiwillig in das isomere Benzaldehydphenylhydrazon umlagert, in bestem Einklang steht. Genau wie das Phenylhydrazon verhält sich auch das *p*-Bromphenylhydrazon des Benzaldehyds. Dagegen sind das *Methylphenylhydrazon* und das *Diphenylhydrazon* des Benzaldehyds nicht lichtempfindlich und sind auch in neutraler und in saurer Lsg. nicht oxydabel.

Ganz analog verliefen Belichtungsverss. mit Lsgg. der *Phenylhydrazone* des *Cuminöls*, *Anisaldehyds* und *Piperonals*, sowie des *Acetaldehyds*. Auch für diese Verb. sind die Absorptionskurven mitgeteilt. Abscheidung der entsprechenden Hydrotetrazone und der Aldehydgeruch wurde ebenfalls beobachtet. Es ergibt sich daraus, daß die Lsgg. der Phenylhydrazone des Acetaldehyds u. der aromatischen Aldehyde in Ggw. von Luft stark lichtempfindlich sind. Saure Lsgg. werden rascher verändert als neutrale. Die Veränderungen sind aber nicht, wie BALY und TUCK bewiesen zu haben glauben, Photoisomerisationen der Hydrazone zu Azoverb., sondern Oxydationsrkk., die, schon im Dunkeln mit kleiner Geschwindigkeit verlaufend, durch Lichtwirkung erheblich beschleunigt werden. Auf Grund ihrer bisherigen Unterss. sprechen die Vff. die Vermutung aus, daß auch die Farbänderungen der Lsgg. aller anderen monosubstituierten Hydrazone, einschließlich der Osazone, auf Oxydationsrkk. beruhen.

Experimenteller Teil. *Benzaldehydphenylhydrazon*, farblose Nadeln, phototrop, F. 155°. — *Benzaldehyd-p-bromphenylhydrazon*, gelblichweiße Blättchen, phototrop, F. 127,5°. — *Cuminolphenylhydrazon*, farblose Nadeln, phototrop, F. 129,5°. — *Anisaldehydphenylhydrazon*, farblos, phototrop, F. 121°. — *Piperonalphenylhydrazon*, farblose Nadeln, F. 102—103°. — *Acetaldehydphenylhydrazon*, schneeweiße Blättchen, F. 94—95°, sehr zersetzlich, diese Zers. erfolgt im Gegensatz zu den Angaben von

LOCKEMANN und LIESCHE (LIEBIGS Ann. 342. 25; C. 1905. II. 1244) in CO_2 -Atmosphäre nicht schneller als in Luft. — *Dibenzaldiphenylhydrotetrazon*, citronengelbe Nadeln, F. 190° . — *Dicuminaldiphenylhydrotetrazon*, citronengelb, F. 186 bis 187° . — *Dianisaldiphenylhydrotetrazon*, citronengelb, F. 173 — 174° . — *Dipiperonaldiphenylhydrotetrazon*, citronengelb, F. 171 — 172° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2887—2902. 27/9. [14/8.])

CZENSNY.

E. H. Rodd, *Morphologische Studien in der Benzolreihe*. IV. *Die Krystallformen von Sulfonaten und ihr Zusammenhang mit der Krystallstruktur*. (III. vgl. ARMSTRONG, RODD, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 204; C. 1912. II. 1544.) Ähnliche Schlüsse wie in bezug auf *p*-Dibrombenzolsulfonate lassen sich hinsichtlich der Struktur der *p*-Dichlorbenzolsulfosäure ziehen, von welcher mehrere mit *p*-Dibrombenzolsulfonaten isomorphe Salze beschrieben werden. Auch wird die Struktur von Sulfonaten ein- und zweiwertiger Metalle besprochen. Es wird gefolgert, daß bei der B. der letzteren die Moleküle des Bzls. in benachbarten Reihen getrennt werden durch den Eintritt der Sulfoxyradikale (zusammen mit W.), welche paarweise durch das Metall verbunden sind. Die Struktur von Salzen, welche einwertige Metalle enthalten, scheint in einigen Fällen pseudotrigonal zu sein, wie die der S.; in anderen gleicht sie der von Salzen zweiwertiger Metalle. Es werden Diagramme aufgestellt, welche die Molekularstruktur einiger Krystalltypen illustrieren sollen.

p-Dichlorbenzolsulfonate. *Lanthansalz*, $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; scheidet sich bei allen Temp. zwischen 10 u. 50° aus; Prismen oder Tafeln; verwittern schnell an der Luft; anorthisch; $a : b : c = 1,6193 : 1 : 1,6028$. — *Neodymsalz*, $\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; scheidet sich bei gewöhnlicher Temp. bis gegen 50° aus; rosafarbige, dicke oder flache Prismen; isomorph mit dem Gadoliniumsalz; monosymmetrisch; $a : b : c = 0,5872 : 1 : 0,3810$. — *Praseodymsalze*, $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; ist isomorph mit dem Neodymsalz; bildet sich zwischen 10 und 50° ; hellgrün, monosymmetrisch; $a : b : c = 0,5887 : 1 : 0,3819$. — $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; bisweilen aus übersättigten Lsgg. erhalten; hexagonale Platten. — *Gadoliniumsalz der p-Dibrombenzolsulfosäure*, $\text{Gd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; monosymmetrische Prismen aus W. von 45° ; $a : b : c = 1,2595 : 1 : 0,6031$. — *Didymsalz der Benzolsulfosäure*, $\text{Dy}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; dünne Platten von sechseckigem Aussehen (aus wss. A. + Essigester); orthorhombisch; $a : b : c = 2,0795 : 1 : 1,9374$. — *p*-Dichlorbenzolsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Prismen, meist in Aggregatform (aus schwefelsäurehaltiger Lsg.); monosymmetrisch; $a : b : c = 0,6255 : 1 : 0,2918$. — *K-Salz*, $\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SO}_3$; dünne, monosymmetrische Prismen (aus W. von 20 — 37°); jedes einzelne Prisma besteht aus individuellen Zwillingen nach $a\{100\}$; $a : b : c = 1,5054 : 1 : 0,7636$. — *Na-Salz*, $\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; massive Platten oder gestreckte, sechsseitige Tafeln (aus W. von 37°); monosymmetrisch; $a : b : c = 3,0529 : 1 : 1,9583$. — *Zinksalz*, $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; monosymmetrische Prismen; $a : b : c = 2,9985 : 1 : 2,4539$. — *Mg-Salz*, $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; hemimorphe, monosymmetrische Platten oder kurze Prismen (aus W. von 25°); $a : b : c = 2,9970 : 1 : 2,4450$. — *p*-Dibrombenzolsulfosäure. *La-Salz*, $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 100 g W. von $25,1^\circ$ lösen $4,52$ g wasserfreies Salz. — *Neodymsalz*, $\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3$; 100 g W. von $25,1^\circ$ lösen $6,81$ g wasserfreies Salz. — Die Salze der *p*-Dijodbenzolsulfosäure sind merkwürdig wl. in W.; *Neodymsalz*, $\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 100 g W. von $25,1^\circ$ lösen $1,21$ g. — *Ferrisalz*, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (?); Nadeln; ist nur in Ggw. von überschüssiger S. beständig; ll. in A. und Ä. mit gelber Farbe. — *Basisches Ferrisalz*, $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; entsteht beim Abkühlen der h. wss. Lsg. des normalen Ferrisalzes; goldgelbe Flitter; wird durch h. W. unter B. eines ziegelroten Nd. zers. — *Chromsalz*, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; bläuliche Nadelchen; sl. in W. zu dichroitischer Lsg.; l.

in A. u. Ä. — *Aluminiumsalz*, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; Nadeln; ll. in A. u. W. — *Scandiumsalz*, $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; dünn gestreifte, monosymmetrische Platten. — *Kobaltosalz*, $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; rote Nadeln. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 292—313. 22/9. [3/7.] City u. Guilds Coll.) BLOCH.

Th. Zincke, *Über Arylschwefelchloride*. (Zweite Mitteilung; erste vgl. LIEBIGS Ann. 391. 55; ZINCKE, FARR, LIEBIGS Ann. 391. 57; C. 1912. II. 1630.) Die Unters. wird jetzt mit dem *p*-Nitrophenylschwefelchlorid fortgesetzt. Auch hier ist es nicht gelungen, das Schwefelhydroxyd $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}\cdot\text{OH}$ zu isolieren, das Oxyd, sowie der Methyläther haben sich dagegen darstellen lassen.

Über p-Nitrophenylschwefelchlorid und Umwandlungsprodd. von Th. Zincke u. S. Lenhardt. Das *p*-Nitrophenylschwefelchlorid gleicht im Verhalten der entsprechenden *o*-Verb., ist aber viel zersetzlicher. — *p,p'*-Dinitrodiphenyldisulfid, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$; aus *p*-Nitrochlorbenzol in A. mit $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$; man reduziert in A. mit Na_2S und oxydirt das in h. Eg. gelöste Mercaptan mit FeCl_3 ; Nadeln (aus Eg.); F. 181°. Nebenbei entstehen infolge Einw. von Alkali u. Na_2S in alkoh. Lsg. auf das rohe Disulfid *p,p'*-Nitroaminodiphenylsulfid, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (gelbe, derbe Kryställchen aus Bzl., F. 142°; die Acetylverb. bildet silberglänzende Blättchen vom F. 191°) u. der *Dinitrophenyläther des Azobenzol-p-di-mercaptans*, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$; goldgelbe, rötlich glänzende Nadelchen (aus Bzl.); F. 164°. — *p-Nitrophenylschwefelchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NCIS} = \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{Cl}$; aus *p*-Dinitrodiphenyldisulfid in 10 Tln. Chlf. u. Chlor; ll., gelbe, glänzende Schuppen (aus Hexan); F. 52°; zers. sich an der Luft rasch in HCl , *p,p'*-Dinitrodiphenyldisulfid und -disulfoxyd; mit Eg. und HNO_3 geht es über in *p-Nitrophenylsulfochlorid* (F. 80,5°; entsteht auch durch Einw. von feuchtem Chlor auf *p,p'*-Dinitrodiphenyldisulfid in Eg.-Suspension), *p-Nitrobenzolsulfosäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NS}$ (harte Krystallmasse mit $2\text{H}_2\text{O}$) u. *p,p'*-Dinitrodiphenyldisulfoxyd. Die Einw. von Methyl- u. Äthylalkohol führt zu *p,p'*-Dinitrophenylschwefeloxyd, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2 = \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$; entsteht auch bei Einw. von W. oder von verd. Eg. auf das Chlorid; gelbe Blättchen (aus Bzl.); schwärzt sich bei 126° und schm. unter Zers. bei 160°; verpufft beim Erhitzen im Proberohr; l. in Chlf. u. Eg., wl. in A., Ä. u. Bzn.; wird durch HCl oder durch PCl_5 wieder in *p*-Nitrophenylschwefelchlorid zurückverwandelt; mit Methylalkohol oder A., ähnlich mit Eg., zers. es sich nach 1 bis 2 Tagen in *p,p'*-Dinitrodiphenyldisulfid und -disulfoxyd; Alkali spaltet unter Kirschrotfärbung und B. leicht zersetzlicher Salze des Hydroxyds; das Salz zers. sich beim Ansäuern in ein Gemisch von Disulfid u. Disulfoxyd, beim Stehen in Disulfid und *p*-Nitrobenzolsulfinsäure. — KCN führt *p*-Nitrophenylschwefelchlorid in Eg. über in *p-Nitrophenylrhodanat*, Blättchen oder Nadeln (aus Bzl. oder Eg.); F. 130°.

Methylester des p-Nitrophenylschwefelhydroxyds, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{NS} = \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{OCH}_3$. Aus *p*-Nitrophenylschwefelchlorid, gel. in Bzl., mit Natriummethylat; blaßgelbe Nadeln (aus Methylalkohol oder Hexan); F. 49°; ll. in Bzl., l. in Bzn.; zers. sich an der Luft in *p,p'*-Dinitrodiphenyldisulfid, -disulfoxyd und etwas Oxyd; wird bei Ggw. von A. durch Alkali rasch verseift, wobei als Zersetzungsprodd. Disulfid und Disulfoxyd entstehen. — Das isomere *p-Nitrophenylmethylsulfoxyd*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{NS} = \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}\cdot\text{CH}_3$, entsteht durch Oxydation des (aus *p*-Nitrothiophenol mit Methylsulfat in alkal. Lsg. hergestellten) *p*-Nitrophenylmethylsulfids mit HNO_3 ; Blättchen oder breite Nadeln (aus Bzl. oder W.); F. 149°; ll. in Eg., l. in A. — *p,p'*-Dinitrophenyldisulfoxyd, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$; entsteht außer aus dem *p*-Nitrophenylschwefelchlorid in Benzollsg. und NaOH oder beim Kochen mit Eg. oder aus dem *p*-Nitrophenylmethylsulfoxyd durch Behandlung mit Eg. oder Methylalkohol auch durch Einw. von *p*-Nitrophenylschwefelchlorid auf das Silbersalz der *p*-Nitrophenylsulfinsäure in äth. Lsg.; Blättchen (aus Eg.); F. 180—181°; l. in Bzl., wl. in A.;

wird von alkoh. Alkali in *p,p'*-Dinitrophenyldisulfid und *p*-Nitrobenzolsulfinsäure zers. — *p*-Nitrobenzolsulfinsäure, $C_6H_5O_4NS = NO_2C_6H_4 \cdot SO_3H$; entsteht auch aus *p*-Nitrophenylschwefelchlorid und 25 Tln. $\frac{3}{4}$ -n. NaOH, sowie aus *p*-Nitrobenzolsulfchlorid und Natriumsulfid; breite Nadeln oder Spieße (aus h. W.); sintert bei 136° , bräunt sich dann und schmilzt bei 159° ; ll. in Eg. und A. — Methylester, $C_7H_7O_4NS$; Spieße (aus Methylalkohol); zerfallen beim Trocknen leicht in silberglänzende Blättchen; F. 141° ; ll. in Eg. und Bzl., wl. in A.; ist identisch mit dem Sulfon, welches durch Oxydation des *p*-Nitrophenylmethylsulfids mit H_2O_2 in Eg. dargestellt werden kann.

p-Nitrophenylschwefelamin, $C_6H_5O_2N_2S = NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot NH_2$; aus äth. NH_3 und äth. *p*-Nitrophenylschwefelchlorid; intensiv gelbe, ll. Nadeln (aus Bzl.-Bzn.); F. 103° ; wird von SS. zers. unter Abspaltung von NH_3 und B. des Imins. — Benzalverb., $C_{13}H_{10}O_2N_2S = NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot N : CHC_6H_5$; seideglänzende Nadelchen (aus Bzn.-Bzl.); F. 130° ; ll. in h. Eg., l. in A. u. Bzn. — *p,p'*-Dinitrophenylschwefelimin, $C_{13}H_9O_2N_3S_2 = NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot NH \cdot S \cdot C_6H_4NO_2$; aus NH_3 u. überschüssigem *p*-Nitrophenylschwefelchlorid oder durch Kochen von *p*-Nitrophenylschwefelamin mit verd. Eg.; blaßgelbe Nadelchen; F. 155° ; zll. in Eg. und Bzl., l. in A.; färbt sich an der Luft bräunlich. — *p*-Nitrophenylschwefelmethylamin, $C_7H_9O_2N_2S = NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot NHCH_3$; aus 30%ig. Methylamin, Ä. und äth. *p*-Nitrophenylschwefelchloridlg.; gelbe Krystalle (aus Hexan); F. 48° ; ll. in Bzl., l. in A.; in Eg.-Lsg. spaltet sich allmählich Methylamin ab, und es bildet sich *p,p'*-Dinitrophenylschwefelmethylimin, $C_{13}H_{11}O_4N_3S_2 = NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot N(CH_3) \cdot S \cdot C_6H_4NO_2$; gelblichweiße Nadeln (aus Eg.); F. 156° ; zll. in Bzl., l. in A. — *p*-Nitrophenylschwefeldimethylamin, $C_8H_{10}O_2N_2S = NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot N(CH_3)_2$; aus *p*-Nitrophenylschwefelchlorid und 30%ig. Dimethylaminlg. in Ä.; gelbe, ll. Krystalle (aus verd. A.); F. 48° . — *p*-Nitrophenylschwefelpiperidin; gelbe, ll. Tafeln (aus Hexan); F. 45° .

Gegen aromatische Amine verhält sich *p*-Nitrophenylschwefelchlorid wie ein Diazoniumchlorid; je nach dem angewandten Arylamin entstehen verschiedene Verb., entweder solche mit S-N-Bindung (bei Anilin u. Toluidin) oder solche mit S-C-Bindung wie bei den Naphthylaminen; das α -Naphthylamin gibt auch eine gemischte Verb. — *p*-Nitrophenylschwefelanilid, $C_{12}H_{10}O_2N_2S = NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot NHC_6H_5$; aus 1 Mol. *p*-Nitrophenylschwefelchlorid, gel. in Eg., mit 2 Mol. Anilin, gel. in Eg.; blaßgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Ä. + PAE.); F. 75° ; ll. in A., Bzl. u. Eg.; HCl, bezw. HCl-Eg. spaltet in Anilin u. die Zersetzungsprod. des *p*-Nitrophenylschwefelchlorids. — *p*-Nitrophenylschwefel-*p*-toluidid, $C_{18}H_{12}O_2N_2S$; wird in äth. Lsg. dargestellt; gelbe, ll. Nadeln (aus verd. Methylalkohol); F. 73° ; wl. in Bzn. — α -*p*-Nitrophenyl- α -aminonaphthylsulfid, $C_{16}H_{12}O_2N_2S = NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot C_{10}H_8NH_2$; entsteht in äth. Lsg.; ockergelbe Nadelchen (aus A.); F. 168° ; ll. in Bzl., wl. in Bzn. — HCl-Salz; weiße Nadeln; wird leicht hydrolytisch gespalten. Das Sulfid geht durch weitere Einw. von *p*-Nitrophenylschwefelchlorid über in 2,4-Di-*p*-nitrophenyl- α -aminonaphthylsulfid, $C_{22}H_{16}O_4N_4S_2 = (NO_2C_6H_4S)_2C_{10}H_8NH_2$; goldglänzende Nadelchen (aus Eg.); F. 171° ; wl. in A., l. in Bzl.; läßt sich diazotieren. — Diacetylverb., $C_{26}H_{18}O_6N_4S_2$; hellgelbe Kryställchen (aus Eg.); F. 181° ; ll. in A. u. Bzl., wl. in Bzn. — α ,*p*-Nitrophenyl- β -aminonaphthylsulfid, $C_{10}H_{12}O_2N_2S = NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot C_{10}H_8NH_2$; entsteht in Bzl.; bräunliche Nadeln (aus A. oder Eg.); F. 157° ; zll. in Bzl., l. in A. — $C_{16}H_{12}O_2N_2S \cdot HCl$; Nadelchen. — Diacetylverb.; Blättchen (aus Bzl.); F. 160° ; ll. in Eg., wl. in Bzn. — Das Sulfid geht (2 Mol.) mit *p*-Nitrophenylschwefelchlorid (1 Mol.) in Chlf. über in die *p*-Nitrophenylschwefelverb. des *p*-Nitrophenyl- β -aminonaphthylsulfids, $C_{22}H_{16}O_4N_4S_2 = NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot C_{10}H_8 \cdot NH(SC_6H_4NO_2)$; derbe, gelbe Kryställchen (aus Bzl.); F. 195° ; zll. in Chlf., fast unl. in Bzn. u. Ä.; spaltet sich beim Erhitzen mit konz. HCl. — *p*-Nitrophenyl-*p*-dimethylaminophenylsulfid, $C_{14}H_{14}O_2N_2S = NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$; entsteht mit Dimethylanilin in

Chlf.; rötlichgelbe Blättchen oder Spieße (aus Eg.); F. 156—157°; zll. in Bzl. u. A., wl. in Ä. — $C_{14}H_{14}O_2N_2S \cdot HCl$; blaßgelbe Nadeln; zers. sich leicht in S. u. Eg.

p-Nitrophenylschwefelchlorid und Phenole. Die OH-Gruppe bleibt intakt, es entstehen gemischte Sulfide. Mit Phenol in Ä. bildet sich *p,p'*-Nitrooxydiphenylsulfid, $C_{12}H_{10}O_2NS = NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4OH$; gelbe Nadeln (aus Bzl.-Bzn.); F. 153—154°; ll. in A. u. Ä. — Na-Salz; tiefrote Nadeln; wird durch W. zers. — Acetylverb., $C_{14}H_{11}O_2NS$; schwachgelbe Nadeln (aus Bzn.); F. 80°; ll. in A. u. Bzl. — *p*-Nitrophenyl- α -naphtholsulfid, $C_{16}H_{11}O_2NS = NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot C_{10}H_7OH$; entsteht mit α -Naphthol in Ä.; gelbes, aus Kryställchen bestehendes Pulver (aus Bzl.); F. 172°; zll. in h. A. u. Eg., wl. in Bzn.; Alkali l. mit roter Farbe, die alkal. Lsg. kuppelt mit Diazosalzen unter B. roter Farbstoffe. — Acetylverb., $C_{18}H_{13}O_2NS$; gelbliche Nadeln (aus A. oder Bzn.); F. 85°; zll. in Bzl. u. Eg. — *p*-Nitrophenyl- β -naphtholsulfid, entsteht mit β -Naphthol in Ä.; blaßgelbe Nadeln (aus Bzl.-Bzn.); F. 176°; zll. in A. u. Eg.; Alkali l. mit roter Farbe, die alkal. Lsg. kuppelt nicht mit Diazosalzen. — Acetylverb.; glänzende, gelbliche Nadeln (aus Bzn.); F. 111°; ll. in Bzl. und Eg. — *p,o',p'*-Nitrodioxydiphenylsulfid, $C_{12}H_9O_4NS = NO_2C_6H_4S \cdot C_6H_4(OH)_2$; dargestellt mit Resorcin in äth. Lsg.; gelbe, fettglänzende Schuppen (aus verd. Eg.); F. 182°; ll. in A., l. in Bzl. u. Bzn.; Alkali l. mit roter Farbe. — Acetylverb.; $C_{16}H_{13}O_6NS$; weiße Blättchen (aus A.); F. 115°; ll. in Eg. — *p*-Nitrophenylacetylonylsulfid, $C_{10}H_9O_3NS = NO_2C_6H_4S \cdot CH_2COCH_3$; entsteht beim Lösen von *p*-Nitrophenylschwefelchlorid in Aceton; glänzende, blaßgelbe Blättchen (aus Bzn.); F. 71°; ll. in Eg. und Bzl., wl. in A.; konz. H_2SO_4 l. mit orangegelber Farbe. (LIEBIGS Ann. 400. 1—27. 15/9. [7/7.] Chem. Inst. Marburg.) BLOCH.

John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren verschiedener Derivate des Anilins, Phenols und Benzaldehyds*. In Fortsetzung früherer Unterss. (S. 1138) wurden die Absorptionsspektren von *o*-, *m*-, *p*-Bromanilin, *o*-, *m*-, *p*-Jodanilin, 2,4-Dichloranilin, *p*-Bromphenol, *p*-Jodphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, 2,4,6-Tribromphenol, *m*-Aminophenol, *m*-Dimethylaminophenol, *p*-Aminobenzaldehyd und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in alkoh. Lsg. u. Dampfform bestimmt. Bei den Anilinderivaten zeigt sich ein deutlicher Einfluß der NH_2 -Gruppe u. ihrer Stellung in der Änderung der Absorption durch SS.; daß hier aber noch andere Faktoren mitwirken, ergibt sich aus der Indifferenz der Absorption des 2,4-Dichloranilins gegen SS. Das Auftreten oder Fehlen enger Bänder in der Absorption der Dämpfe ist ebenfalls nicht durch einzelne Gruppen bestimmt; so haben Aminophenol u. Aminobenzaldehyd nur eine stark verminderte Anzahl von Bändern, Anilin, Phenol und Benzaldehyd eine viel größere Anzahl. Wenn aber die engen Bänder durch ein breites Band ersetzt werden, was auch durch erhöhten Druck u. gesteigerte Temp. erreicht wird, so besteht Ähnlichkeit zwischen der Absorption von Lsg. u. Dampf. Die Erscheinungen bei den Lsgg. sind durch den Einfluß des Lösungsmittels verändert; sonst entsteht das Spektrum durch die selektive Absorption der Resultierenden der Oszillationen der einzelnen Zentren von Elektronenschwingungen, die durch das einstrahlende Licht erregt werden. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1638—52. Sept. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

John Theodore Hewitt, Rhoda Marianne Johnson und Frank George Pope, *Die Struktur der Salze der Nitrophenole*. Um nachzuweisen, daß die Salze des *o*- u. *p*-Nitrophenols u. ihrer Derivate vom Natriumphenolat konstitutionell verschieden (HANTZSCH, GORKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1073; C. 1906. I. 1545) sind, muß gezeigt werden, daß ihnen die für die Gruppe $\cdot ONa$ charakteristischen Rkk. fehlen, und daß in ihnen die Rkk. der Nitrogruppe verändert sind. Das erstere ergibt sich daraus, daß unter Bedingungen, unter denen normale Phenolate

durch Chloressigester fast quantitativ in Derivate des Phenoxyessigesters verwandelt werden, keine nachweisbaren Mengen von o- und p-Nitrophenoxyessigester (vgl. BISCHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1591; C. 1900. II. 194) erhalten werden, das andere daraus, daß die Nitrophenole beim Erhitzen mit einer Lsg. von Natrium-methylat zum Unterschied von anderen Nitroverb. keine Azoxyverb. liefern. — *o-Tolyloxyessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{14}O_3$, aus o-Kresol, Natriumäthylat u. Chloressigsäureäthylester bei 3-stdg. Erhitzen in A., Fl., Kp.₇₅₂ 248°. — *m-Tolyloxyessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{14}O_3$, farblose Fl., Kp.₇₅₂ 251—252°. — *p-Tolyloxyessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{14}O_3$, Fl., Kp.₇₅₂ 243°. — *m-Nitrophenoxyessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_5N$, aus m-Nitrophenol, Natriumäthylat u. Chloressigester in A. bei 3-stdg. Erhitzen, gelbe zähe Fl., Kp.₇₅₀ 208—212°; bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH entsteht *m-Nitrophenoxyessigsäure*, $C_8H_7O_5N$, gelbliche Nadeln aus W., F. 151°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1626—32. September. East London College.) FRANZ.

Oscar Lisle Brady und Frederick Percy Dunn, *Die Isomerie der Oxime*.
 Teil I. *Die Diphenylcarbamyloxime*. Bei der Einw. von Diphenylcarbamylochlorid auf die Na-Salze der syn- u. anti-Oxime *des Benzaldehyds* u. der Nitrobenzaldehyde erhält man immer nur ein Prod., das nach dem Verlauf der Zers. durch Alkali stets die syn-Form ist. Die von CONDUCHÉ (Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 5; C. 1908. I. 948) dargestellten Verb. sind wahrscheinlich Derivate der anti-Oxime, denn sie liefern bei Einw. von Alkali anti-Oxime u. keine Nitrile; daß sie mit HCl Nitrile geben, beruht wohl auf einer Umwandlung in die syn-Formen, die bei den Carbanilinoderivaten der anti-Oxime sicher eintritt, da deren ziemlich schwer erfolgende saure Zers. zu NH_4Cl und der entsprechenden Benzoesäure führt. — *Diphenylcarbamylobenzsynaldoxim*, $C_{20}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$, aus Natriumbenzantialdoxim, in trockenem Chlf. suspendiert, u. 1 Mol. Diphenylcarbamylochlorid bei 4-stdg. Erhitzen oder aus Natriumbenzsynaldoxim und Diphenylcarbamylochlorid in trockenem Ä. bei 4-tägigem Stehen, Krystalle aus A., F. 163° (im Maquenneblock); beim Erhitzen mit alkoh. KOH während 10 Min. entstehen Benzonitril und Diphenylamin. — Die Na-Salze der Nitrobenzaldoxime erhält man aus den Oximen in viel Ä. u. Natriumäthylat in möglichst wenig A. — *Diphenylcarbamylo-p-nitrobenzsynaldoxim*, $C_{20}H_{16}O_4N_2$, aus Natrium-p-nitrobenzantialdoxim, in Chlf. suspendiert, bei 4-stdg. Erhitzen mit Diphenylcarbamylochlorid, farblose Prismen aus A., F. 174°; bei 1-stdg. Erhitzen mit 2%ig. alkoh. KOH entstehen NH_3 , Diphenylamin, wenig Diphenylurethan u. p-Nitrobenzoesäure. — *Diphenylcarbamylo-m-nitrobenzsynaldoxim*, $C_{20}H_{16}O_4N_2$, aus Natrium-m-nitrobenzantialdoxim bei 4-stdg. Erhitzen mit Diphenylcarbamylochlorid in Chlf. oder aus der syn-Verb. bei 3-stdg. Schütteln mit dem Chlorid in Ä., farblose Nadeln aus A., F. 175°; zerfällt beim Kochen mit 2%ig. alkoh. KOH wie die p-Verb. — *Diphenylcarbamylo-o-nitrobenzsynaldoxim*, $C_{20}H_{16}O_4N_2$, wie die p-Verb. dargestellt, farblose Nadeln aus A., F. 159°; wird durch sd. 2%ig. alkoh. KOH wie die p-Verb. zers. — Diese Nitroverbindungen werden am Licht schnell gelb; sie sind l. in h. A., Aceton, Chlf., Bzl., Essigester, unl. oder swl. in W., k. A., Ä., PAe. — *Carbanilino-p-nitrobenzantialdoxim* wird durch 1-stdg. Kochen mit konz. HCl in NH_3 , $NH_2 \cdot C_6H_5$ und p-Nitrobenzoesäure zerlegt. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1613—19. September. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Oscar Lisle Brady und Frederick Percy Dunn, *Die Isomerie der Oxime*.
 Teil II. *Die Nitrobenzaldoxime* (vgl. vorst. Ref.). Die Wiederholung der Verss. von CIAMICIAN und SILBER (vgl. GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 180; C. 1904. I. 880) ergab, daß im Laufe von 10 Tagen alle drei Nitrobenzantialdoxime, in Bzl. suspendiert, durch Licht teilweise in die syn-Verb. umgelagert werden;

bei den O-Methyläthern verläuft die Umwandlung weniger leicht. Die syn-Oxime werden durch Acetanhydrid in Nitrile übergeführt, während die anti-Oxime Acetyl-derivate liefern, aus denen sie regeneriert werden. CIAMICIAN u. SILBERS Meinung, daß die Nitrobenzaldoxime syn-stabil seien, kann nicht angenommen werden, da die syn-Verbb. zu leicht in die anti-Verbb. (FORSTER, DUNN, Journ. Chem. Soc. London 95. 425; C. 1909. I. 1754) übergehen; die Umwandlungen in Aceton wurden näher studiert, wobei der Fortschritt der Rk. an der Änderung des F. des aus der Lsg. durch Ä. gefällten Gemisches festgestellt werden kann. Selbst die festen syn-Oxime verwandeln sich im Dunkeln während 4 Jahren teilweise in die anti-Oxime; auch hier sind die O-Methyläther beständiger. Ferner erhält man aus den Nitrobenzaldehyden u. $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ auch bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel keine nachweisbaren Mengen von syn-Oxim, wie auch p-Nitrobenzaldoxim kein zweites Hydrochlorid (LUXMORE, Journ. Chem. Soc. London 69. 177) liefert. Läßt man aber p-Nitrobenzaldoximhydrochlorid, das bei F. oder an feuchter Luft anti-Oxim hinterläßt, im Dunkeln in einem Exsiccator stehen, so bleibt ein Gemisch von syn- und anti-Oxim zurück.

Experimentelles. Die Nitrobenzsynaldoxime werden am besten nach DUNSTAN u. THOLE (Proceedings Chem. Soc. 27. 233) dargestellt. Zur Reinigung der Nitrobenzaldoxime u. ihrer Derivate fügt man vorsichtig W. zur Lsg. in Aceton. — Die B. von syn-Oxim bei 10-tägiger Einw. von Sonnenlicht auf die Lsg. des anti-Oxims in Bzl. wurde durch F. der umkrystallisierten, am wenigsten l. Fraktion, sowie durch die B. von Nitril bei Einw. von Acetanhydrid nachgewiesen. — Acetyl-o-nitrobenzantialdoxim, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, aus dem Oxim beim Erwärmen mit Acetanhydrid in 10 Min., farblose Nadeln aus Aceton + W., F. 66°. — Acetyl-m-nitrobenzantialdoxim, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, farblose Nadeln, F. 128°. — Acetyl-p-nitrobenzantialdoxim, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, gelbliche Tafeln, F. 127°. — o-Nitrobenzsynaldoxim-O-methyläther, aus dem Ag-Salz des syn-Oxims, in trockenem Ä. suspendiert, beim Schütteln mit überschüssigem CH_3J in 10 Min., Öl. — p-Nitrobenzsynaldoxim-O-methyläther, Krystalle aus Aceton + W., F. 70°. — m-Nitrobenzsynaldoxim-O-methyläther, F. 74°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1619—26. September. South Kensington. Royal College of Science.)

FRANZ.

E. Paternò und G. Salimei, *Studien über die kolloiden Lösungen*. II. Mitteilung. System: Gerbsäure - Wasser - Essigsäure. (I. Mitteilung s. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 65; C. 1913. I. 1521.) Zur einwandfreien Aufklärung früherer Versuchsergebnisse (vgl. Gazz. chim. ital. 19. 684) haben Vff. das kryoskopische Verhalten der Gerbsäure in Essigsäure und W., sowie in Gemengen dieser beiden Lösungsmittel einem eingehenden Studium unterzogen. Verwendet wurde zu den Versuchen reine S. von KAHLBAUM, die nach den Angaben von ROSENHEIM u. SCHIDROWITZ (Journ. Chem. Soc. London 73. 878) nochmals gereinigt wurde, mit einem Aschegehalt von 0,04%; $[\alpha]_D^{18} = +70,09$ (in 10,55% ig. Lsg.). Die Essigsäure war durch sukzessives Krystallisieren gereinigt; E. 16,02°. Die Konzentration der Essigsäurelsgg. wurde durch Titrieren bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabellen und Kurven niedergelegt, betreffs deren auf das Original verwiesen werden muß. Gleichzeitig bestimmt wurde das Gefrierpunktdiagramm der Gemische von Essigsäure u. W. von 0—100% (näheres s. Original). Die Ergebnisse stimmen mit denen von RÜDORFF, DE COPPET, GRIMAUZ, DAHMS, ROLOFF u. a. sehr gut überein. Da sich der Verdacht erhob, die Versuchsergebnisse könnten von geringen Mengen Feuchtigkeit sowohl in der Gerbsäure wie in der Essigsäure ungünstig beeinflusst sein, wurden die Verss. mit vollkommen wasserfreier Essigsäure (E. +16,64°) und mit Gerbsäure, die nach dem Verf. von E. FISCHER dargestellt, und im Vakuum bei 100° über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde,

wiederholt. Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen werden von den Vff. in längeren Ausführungen besprochen und gedeutet, betreffs deren auf das Original verwiesen sei. Von den Resultaten sei kurz folgendes angeführt: Die Anwesenheit von Gerbsäure modifiziert das Diagramm Essigsäure-W. nicht. In reinem W. verursacht die Gerbsäure im allgemeinen eine ihrer Menge proportionale Gefrierpunktsdepression, die aber nur gering und wohl auf Spuren anorganischer Beimengungen zurückzuführen ist. Die in Gemischen von Essigsäure u. W., sowie in reiner Essigsäure als Lösungsmittel auftretenden Vorgänge sind eigentümlich und schwer erklärbar; sie werden von den Vff. in Verbindung gebracht mit dem hohen Adsorptionsvermögen der Gerbsäure. Man kann annehmen, daß die Gerbsäure je nach der Konzentration der verwendeten Essigsäure-W.-Lsgg. teils Essigsäure, teils W. absorbiert, und daß dadurch die erwähnten Unregelmäßigkeiten hervorgerufen werden. Dagegen ergibt sich mit voller Sicherheit aus den Unterss., daß die Gerbsäure sowohl in W. als auch in Essigsäure unl. ist, und in beiden Lösungsmitteln kolloidale Suspensionen bildet; demnach ist eine Verwendung von Essigsäure oder W. zu kryoskopischen Molekulargewichtsbestst. der Gerbsäure zu verwerfen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 13. 81—88. Aug. [20/4.]; Gazz. chim. ital. 43. II. 245—63. Rom. Chem. Inst. der Univ.)

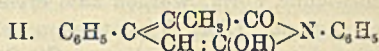
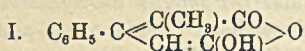
CZENSNY.

Jocelyn Field Thorpe und Arthur Samuel Wood, *Die Chemie der Glutaconsäuren*. Teil VIII. *β -Phenylglutaconsäure und die β -Phenyl- α -methylglutaconsäuren*. (Teil VII.: Journ. Chem. Soc. London 103. 276; C. 1913. I. 1758.) Alle drei theoretisch möglichen Formen einer Glutaconsäure, nämlich die normale und die cis- u. trans-labile Form, wurden zum ersten Male bei der β -Phenyl- α -methylglutaconsäure erhalten. Diese SS. entstehen bei der Hydrolyse des α -Carbäthoxy- β -phenyl- α -methylglutaconsäureäthylesters, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$, der selbst als cis- u. trans-Form existiert und kein Na-Derivat mehr bildet, und zwar liefert der feste trans-Ester allein die trans-labile, der fl. cis-Ester ein Gemisch der beiden anderen β -Phenyl- α -methylglutaconsäuren. Da die beiden letzteren nicht in die trans-labile-Form umgewandelt werden können, was schon früher damit erklärt wurde, daß die Umwandlungen über die stabilere normale Form erfolgen, so wird man zur Darst. anderer trans-labiler Glutaconsäuren auf Analoga des trans-Tricarbonsäureesters zurückgreifen müssen. Beim Erhitzen mit verd. HCl gehen alle drei Phenylmethylglutaconsäuren unter Verlust von CO_2 in Isobutenylbenzol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, über, wobei zunächst die normale S. gebildet wird, die diesen Zerfall erleidet, denn sie wird bei unvollständiger Zers. stets allein übrig behalten. — Daß bei der β -Phenylglutaconsäure, welche bisher (Journ. Chem. Soc. London 101. 861; C. 1912. II. 325) nur in der normalen Form bekannt ist, beim Kochen mit konz. Alkali eine Umwandlung in die cis-labile S., die allerdings beim Freimachen aus den Salzen sofort in die normale Form zurückgeht, erfolgt, kann dadurch wahrscheinlich gemacht werden, daß die S. beim Erhitzen der alk. Lsg. auf eine hohe Temp. nicht zers. wird, weil sie als Na-Salz der beständigen cis-labilen S. vorliegt, während beim Kochen mit verd. HCl unter CO_2 -Entw. Isopropenylbenzol, $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, u. wahrscheinlich 1,4-Diphenylcyclohexan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} < (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2 > \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entstehen, wobei β -Methylzimtsäure als Zwischenprod. auftritt.

Experimentelles. 10 g β -Phenylglutaconsäure liefern bei 3-stdg. Kochen mit 100 cem 10%ig. H_2SO_4 oder 15%ig. HCl Isopropenylbenzol, $\text{C}_9\text{H}_{10} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$, Kp.₇₄₉ 164°, addiert 2 Br in Chlf., und 1,4-Diphenylcyclohexan, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$, farblose Fl., Kp.₂₉ 190°. Beim Erhitzen der S. mit W. auf 160° entsteht in geringer Ausbeute Isopropenylbenzol u. β -Methylzimtsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Krystalle aus verd. A., F. 97°; dieselben entstehen in größerer Menge aus dem

sauren Na-Salz in W. bei 160° in 7 Stdn.; dagegen ist das neutrale Na-Salz in Ggw. von NaOH bei 160° beständig.

α -Carbäthoxy- β -phenyl- α -methylglutaconsäureäthylester, $C_{19}H_{24}O_6 = CO_2C_2H_5 \cdot C(CH_3):C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, aus dem Na-Derivat des Kondensationsprod. aus Natriummalonester und Phenylpropionsäureester (α -Carbäthoxy- β -phenylglutaconsäureester) beim Erhitzen mit CH_3J in A., Kp.₁₆ 225°; aus dem Gemisch krystallisiert der trans-Ester, farblose Prismen aus PAe., F. 50°, ll. in organischen Fl. außer PAe.; der cis-Ester krystallisiert nicht. — *trans-Labile* β -Phenyl- α -methylglutaconsäure, $C_{12}H_{12}O_4 = CO_2H \cdot C(CH_3):C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus trans- α -Carbäthoxy- β -phenyl- α -methylglutaconsäureester bei vorsichtiger Hydrolyse mit alkoh. KOH u. Ansäuern der vom A. befreiten wss. Lsg., Nadeln aus W., F. 155°, gegen sd. Acetylchlorid beständig. — *Normale* β -Phenyl- α -methylglutaconsäure, $C_{12}H_{12}O_4 = CO_2H \cdot C(CH_3)(\cdot) \cdot C(C_6H_5) \cdot CH(\cdot) \cdot CO_2H$, aus cis- α -Carbäthoxy- β -phenyl- α -methylglutaconsäureäthylester und alkoh. KOH oder aus der trans-labilen S. beim Erhitzen mit wss. Alkali; in beiden Fällen entsteht gleichzeitig die cis-labile Säure (s. u.), deren Ba-Salz unl. ist; farblose Nadeln aus W., F. 120°, verliert bei 130° W.; wird durch Acetylchlorid schnell in das Oxyanhydrid verwandelt; Ba· $C_{12}H_{10}O_4$, l. in k. W., krystallisiert beim Kochen der wss. Lsg., bei Zusatz von verd. HCl zur wss. Lsg. entsteht $Ba(C_{12}H_{11}O_4)_2 + 12H_2O$, Nadeln aus W., zers. sich oberhalb 100°. — *cis-Labile* β -Phenyl- α -methylglutaconsäure, $C_{12}H_{12}O_4 = CO_2H \cdot C(CH_3) \cdot C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, farblose Prismen aus Bzl., F. 108°, geht oberhalb F. oder bei Einw. von Acetylchlorid schnell in das Oxyanhydrid über; Ba· $C_{12}H_{10}O_4$, unl. in k. W. — β -Phenyl- α -methylglutaconsäureoxyanhydrid (6-Oxy-4-phenyl-3-methyl-2-pyron), $C_{12}H_{10}O_5$ (I.), aus der normalen oder cis-labilen β -Phenyl- α -methylglutaconsäure



beim Kochen mit Acetylchlorid, farblose Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 94°, ll. in Bzl.; einbasische S.; die Lsg. des Na-Salzes ist gelb, $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. blau; beim Kochen mit W. entsteht die normale S.; aus der beim Stehen langsam entfärbten alkal. Lsg. fallen SS. ein Gemisch der n. und der cis-labilen S.; letztere entsteht allein, wenn man mit $\frac{1}{10}$ -n. Na_2CO_3 in Ggw. von Casein hydrolysiert. — β -Phenyl- α -methylglutaconsäuresemianilid, $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : C(CH_3) \cdot CO_2H$, aus dem Oxyanhydrid und Anilin in Bzl., farblose Prismen aus Bzl., F. 143°, l. in Alkalicarbonat; beim Erhitzen auf 160° entsteht β -Phenyl- α -methylglutaconsäureoxyanil (3-Oxy-2,5-diphenyl-6-methyl-1,2-dihydropyridon), $C_{18}H_{15}O_3N$ (II.), gelbliche Nadeln aus A., F. 216°, einbasische S., das auch aus den drei isomeren SS. und 1 Mol. Anilin bei 170° in 15 Min. entsteht. — *Isobutenylbenzol*, $C_{10}H_{12} = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$, aus den drei β -Phenyl- α -methylglutaconsäuren beim Kochen mit verd. HCl oder H_2SO_4 , Fl., Kp.₇₅₀ 169°, addiert 2 Br in Chlf. — Das neutrale Na-Salz der cis-labilen S., das aus allen drei Isomeren erhalten werden kann, ist bei 170° in Ggw. von wss. Alkali beständig. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1569 bis 1578. Sept. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.) FRANZ.

Jocelyn Field Thorpe und Arthur Samuel Wood, *Die Chemie der Glutaconsäuren*. Teil IX. *Eine Methode zur Unterscheidung von normalen und labilen Estern*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach dem Verhalten des α, α -Dimethylglutaconsäureesters (PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 81. 246; C. 1902. I. 809) ist zu erwarten, daß die Ester der labilen Glutaconsäuren sich mit Natriumcyanessigsäureester zu Cyanestern kondensieren, die bei der Hydrolyse Homologe der Isocamphoronsäure liefern, während die normalen Ester mit ihrer der Isophthalsäure analogen Konstitution hierzu nicht befähigt sein sollten, was durch den Vers. bestätigt wurde, so daß in dem Ver-

halten der Ester gegen Natriumcyanessigester ein Hilfsmittel zur Unterscheidung der normalen und labilen Glutaconsäureester gegeben ist. — *Glutaconsäureäthylester* (46 g) selbst, der nur in normaler Form existiert, aber ein sehr bewegliches H besitzt, kondensiert sich bei 6-stdg. Erhitzen mit Natriumcyanessigester (5,8 g Na in 70 g A. und 28 g Ester) zu ca. 5% zu α -Cyanisobutan- α,γ,γ' -tricarbonsäureäthylester, $C_{14}H_{21}O_6N = CO_2C_2H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)_2$, Kp.₂₈ 208°, der bei 2-stdg. Kochen seiner Lsg. in konz. H_2SO_4 mit W. *Isobutan- α,γ,γ' -tricarbonsäure*, $C_7H_{10}O_6 = CH(CH_2 \cdot CO_2H)_3$ (COUCELLE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 73. 49; C. 1906. I. 819), farblose Prismen aus Ä., F. 115°, ll. in W., konz. HCl, liefert. — *Normaler α -Methylglutaconsäureäthylester*, $C_{10}H_{16}O_4 = CO_2C_2H_5 \cdot CH(\cdot) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(\cdot) \cdot CO_2C_2H_5$, aus normaler α -Methylglutaconsäure und alkoh. H_2SO_4 , Fl., Kp.₆₀ 165°, reagiert nicht mit Natriumcyanessigester. — *Normaler α -Äthylglutaconsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_4 = CO_2C_2H_5 \cdot CH(\cdot) \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(\cdot) \cdot CO_2C_2H_5$, aus der normalen S. und alkoh. H_2SO_4 , Fl., Kp.₆₂ 171°, reagiert nicht mit Natriumcyanessigester. — Der früher (Journ. Chem. Soc. London 101. 886; C. 1912. II. 327) beschriebene α -Benzylglutaconsäureäthylester ist seiner B. nach ein Gemisch des normalen u. des labilen Esters; dementsprechend kondensiert er sich beim Erhitzen mit Natriumcyanessigester in A. zum Teil zu α -Cyan- γ -benzylisobutan- α,γ,γ' -tricarbonsäureäthylester, $C_{21}H_{27}O_6N = CO_2C_2H_5 \cdot CH(C_6H_7) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, Kp.₃₀ 253°, während der reine normale α -Benzylglutaconsäureäthylester, $C_{16}H_{20}O_4 = CO_2C_2H_5 \cdot C(C_6H_7)(\cdot) \cdot CH_2 \cdot CH(\cdot) \cdot CO_2C_2H_5$, aus der normalen S. und alkoh. H_2SO_4 , Öl, Kp.₂₁ 181°, nicht in Rk. tritt.

84 g labiler β -Methylglutaconsäureäthylester (Journ. Chem. Soc. London 101. 1565; C. 1912. II. 1903) liefert bei 6-stdg. Erhitzen mit Natriumcyanessigester (9,7 g Na in 110 g A. u. 47 g Ester) zu 60% α -Cyan- β,β -dimethylpropantricarbonsäureäthylester, $C_{15}H_{23}O_6N = CO_2C_2H_5 \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)_2$, ziemlich zähe Fl., Kp.₂₁ 210°; als Nebenprod. entsteht ein saurer Ester, der mit alkoh. H_2SO_4 wieder verestert wird, und der beim Destillieren in CO_2 und α -Cyan- β,β -dimethylpropanedicarbonsäureäthylester, $C_{12}H_{19}O_4N = CN \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)_2$, Fl., Kp.₂₂ 181°, zerfällt. — β,β -Dimethylpropantricarbonsäure, $C_8H_{13}O_6 = C(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2H)_3$, aus α -Cyan- β,β -dimethylpropantricarbonsäureäthylester beim Kochen der Lsg. in konz. H_2SO_4 mit W., Nadeln aus W. + konz. HCl, F. 172°, wl. in Ä., Bzl.; $Ag_2 \cdot C_8H_9O_6$, mkr. Krystallpulver. — β,β -Dimethylpropantricarbonsäureanhydrosäure, $C_8H_{10}O_5 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \langle (CH_2 \cdot CO)_2 \rangle O$, aus der Tricarbonsäure bei 200°, Tafeln aus Bzl., F. 99°, wl. in Ä.; beim Kochen mit W. entsteht wieder die Tricarbonsäure. — β,β -Dimethylpropantricarbonsäuredoppelanhydrid, $C_{16}H_{18}O_9 = [O \langle (CO \cdot CH_2)_2 \rangle C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot]_2O$, aus der Tricarbonsäure bei 3-stdg. Kochen mit Acetylchlorid, Nadeln aus Essigester, F. 185° (Zers.), wl. in organischen Fl. außer Essigester, wird beim Kochen mit W. hydrolysiert. — β,β -Dimethylpropantricarbonsäureanilanilid, $C_{20}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \langle (CH_2 \cdot CO)_2 \rangle N \cdot C_6H_5$, aus 2 g Tricarbonsäure u. 2,9 g Anilin bei 180°, farblose Prismen aus verd. Eg., F. 220°, unl. in sd. A., Bzl., Ä.; als Nebenprod. entsteht das in A. l. β,β -Dimethylpropantricarbonsäuretrianilid, $C_{26}H_{27}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_3$, farblose Nadeln aus A., F. 197°, unl. in Bzl., Ä. — *Normaler β -Methylglutaconsäureäthylester*, $C_{10}H_{16}O_4 = CO_2C_2H_5 \cdot CH(\cdot) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(\cdot) \cdot CO_2C_2H_5$, aus der normalen S. und alkoh. H_2SO_4 , Öl, Kp.₇₀ 165°, kondensiert sich nicht mit Natriumcyanessigester. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1579—85. September. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.)

FRANZ.

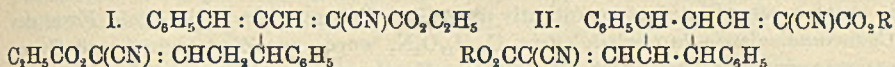
E. Lasaussé, Über die Einwirkung von Alkalisulfiten auf Acetylsäuren und ihre Ester. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 894—903. 20/9.—5/10. [1/8.] — C. 1913. I. 808.)

BLOCH.

Marie Reimer und Eleanor Keller, *Die Einwirkung des Lichtes auf α -Cyan-cinnamalessigsäure. II.* Im Anschluß an die früheren Unterss. (Amer. Chem. Journ. 45. 417; C. 1911. II. 452) wurden Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- u. Isobutylester der α -Cyan-cinnamalessigsäure in doppelter Absicht untersucht. Einerseits sollten die Rkk. verglichen werden, die eintreten, wenn die Verb. in trockenem Zustande und in Lsg. der Einw. des Lichtes ausgesetzt werden, und andererseits sollte versucht werden, geometrisch isomere Ester zu erhalten u. deren Rkk. zu prüfen. Wie schon bei anderen eine Äthylenbindung enthaltenden Verb. festgestellt worden ist (vergl. STOERMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4865; 44. 637; C. 1910. I. 352; 1911. I. 1287), hängt auch das Verhalten der α -Cyan-cinnamalessigsäureester von den Bedingungen ab, unter denen sie der Wirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt werden. Ohne Lösungsmittel werden alle Ester zu einer dimeren Form polymerisiert. Die Rk. ist praktisch quantitativ bei allen Estern mit Ausnahme des stabilen Äthylesters, der in beträchtlichem Grade oxydiert wird. In alkoh. Lsg. wird nur der Methylester polymerisiert. Alle Ester werden etwas zers. Es tritt Oxydation ein. Der Äthylester wird zu einer labilen Form isomerisiert. In Benzol sind die Rkk. die gleichen, mit Ausnahme des Methylesters, der nicht polymerisiert wird. Am beachtenswertesten ist die Tatsache, daß die untersuchten geometrisch isomeren Ester sich bei der Einw. des Lichtes verschieden verhalten. Es wurden isomere Äthyl- und Isobutylester dargestellt. Der stabile Cyan-cinnamalessigsäureäthylester wird, wenn er in trockener Form dem Lichte ausgesetzt wird, zum Teil oxydiert und zum Teil langsam polymerisiert unter B. eines dimeren Prod., F. 166° (vgl. REIMER, l. c.), dem die Formel I. zuerteilt worden ist. Auch in alkoh. Lsg. oder in Bzl. tritt Oxydation ein, mehr als 50% des Esters gehen aber in eine labile Form über. Der labile Ester, ohne Lösungsmittel dem Lichte ausgesetzt, wird nicht oxydiert, sondern schnell und quantitativ unter B. der Tetramethylenverb., F. 128° (II., R = C₂H₅) polymerisiert. In Lsg. wird der labile Ester weniger schnell vom Lichte verändert, als der stabile Ester. Er wird langsam oxydiert, eine Isomerisierung konnte aber nicht nachgewiesen werden. Ohne Lösungsmittel der Wrkg. des Lichtes ausgesetzt, wird also der eine der Ester oxydiert, der andere nicht. Beide werden polymerisiert unter B. von Prodd., die nicht identisch, aber strukturisomer sind. In Lsg. wird der stabile Ester zum labilen isomerisiert, aber nicht umgekehrt. Die Rkk. der beiden Isobutylester zeigen keine so ausgesprochenen Unterschiede. Ohne Lösungsmittel wird der stabile Ester schneller als der isomere Ester polymerisiert unter B. einer stabilen Tetramethylenverb., deren Struktur durch die Oxydation zu α -Truxillsäure festgestellt wurde. Der labile Ester wird langsam polymerisiert und gibt ein in h. A. schnell zerfallendes Prod., das bei der Oxydation in ein Gemisch von Prodd. übergeht, aus dem keine reine Verb. erhalten werden konnte. Dieses polymere Prod. unterscheidet sich demnach in seiner Struktur von dem aus dem stabilen Ester gewonnenen. In Lsg. der Wrkg. des Lichtes ausgesetzt, wird der labile Ester schneller zers., als die stabile Form. Keiner der beiden Ester wird isomerisiert.

Da die Unterschiede im Verhalten dieser isomeren Ester zweifellos durch die Verschiedenheiten der räumlichen Anordnung bedingt werden, wird wahrscheinlich auch die Einw. des Lichtes auf andere Äthylenverb. nicht nur durch den chemischen Einfluß der vorhandenen Gruppen und durch die Struktur beeinflußt, sondern auch, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, durch die räumliche Anordnung im Molekül. Das anormale Verhalten, das STOBBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3396; C. 1913. I. 266) an Cinnamalverb. beobachtete, könnte durch die Annahme erklärt werden, daß in diesen Reihen Verb. verschiedener Konfiguration verglichen wurden, die deshalb im Lichte verschieden reagieren. Die Einw. des Lichtes auf Reihen ungesättigter Verb. kann nur dann in befriedigender Weise verglichen

werden, wenn nicht nur die Versuchsbedingungen in allen Fällen die gleichen sind, sondern auch alle möglichen isomeren Formen geprüft werden.



Das Verhalten der polymeren Verbb., die aus diesen Estern in Lsg. bei der Einw. des Lichtes entstehen, wurde gleichfalls untersucht, um die Theorie STEWARTS (Journ. Chem. Soc. London 21. 73) zu prüfen, daß der Mechanismus der Isomerisation einer ungesättigten Verb. im Lichte darin besteht, daß sich 2 Mol. der belichteten Verb. zu 1 Mol. einer Tetramethylenverb. polymerisieren, die dann sofort in anderer Weise in 2 Mol. der dem Ausgangsmaterial isomeren Verb. zerfällt. Dieser Theorie widerspricht die Tatsache, daß die Tetramethylenverb. nicht instabil sind und in Lsg. nicht zerfallen. Die polymeren Verbb., der hier in Frage kommenden Ester werden zwar beim Erhitzen der alkoh. Lsg. oder bei Einw. des Lichtes zers., die Lsgg. enthalten aber keine isomeren Formen der Ester, sondern nur Zersetzungsprod. Die Isomerisierung beruht wahrscheinlich auf der B. eines als Zwischenprod. entstehenden sehr labilen Additionsprod. von ähnlicher Art, wie es EMIL FISCHER bei der WALDENschen Umkehrung annimmt (LIEBIGS Ann. 381. 123).

Experimentelles. *α -Cyancinnamalessigsäureäthylester*. Die stabile Form, F. 113°, kann quantitativ aus der Säure durch Erhitzen mit 3%ig., alkoh. HCl erhalten werden oder durch CLAISENSehe Kondensation von Cyanessigester mit Zimtaldehyd. Die *labile Form*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, F. 113°, kann leichter als durch Einw. von Kaliumäthylat auf eine äthylalkoh. Lsg. des Methylesters (vgl. REIMER, l. c.) durch Einw. des hellen Sonnenlichtes auf eine Lsg. des stabilen Esters in A. oder Bzl. erhalten werden. Sl. in Bzl., Chlf., Aceton, zl. in Ä., unl. in Lg. Ist in Methyl- u. Äthylalkohol bedeutend schwerer l., als die stabile Form, so daß beide Formen durch Krystallisation aus A. getrennt werden können. — *α -Cyancinnamalessigsäurepropylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, wurde durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Cyanessigsäurepropylester, durch Sättigen einer Lsg. von Cyancinnamalessigsäure in Propylalkohol mit HCl und durch Einw. von Kaliumpropylat auf eine propylalkoh. Lsg. des Äthylesters erhalten. Lange, flache, orangegelbe Krystalle (aus Propylalkohol), F. 107°, sl. in Aceton, Bzl., Chlf., ll. in Ä., l. in k. Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, swl. in Lg. Wird langsam im diffusen Tageslichte, schnell im hellen Sonnenlichte vollkommen farblos und geht dabei quantitativ in *Tetramethylenbismethylencyanessigsäuredipropylester*, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$ (II., R = C_3H_7), über. Farblose, feine Nadeln (aus Propylalkohol), F. 107—108°, ll. in h. Alkoholen, Bzl., Aceton, Chlf., wl. in k. Alkoholen, Ä., unl. in Lg. Wird in alkoh. Lsg. oder in Bzl. nur sehr langsam durch das Sonnenlicht zers. Geht bei der Oxydation mit KMnO_4 in Aceton in *α -Truxillsäure* über. — *α -Cyancinnamalessigsäureisopropylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, wurde aus der Säure und durch CLAISENSehe Kondensation entsprechend den anderen Estern erhalten. Citronengelbe Platten (aus Isopropylalkohol), F. 111—112°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, h. Alkoholen, zl. in k. Alkoholen, Ä., Lg. Geht, trocken dem Sonnenlicht ausgesetzt, in 4—5 Tagen in *Tetramethylenbismethylencyanessigsäure-diisopropylester*, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$ (II., R = C_3H_7), über. Farblose Nadeln (aus A.), F. 136°, ll. in sd. Alkoholen, Chlf., Bzl., zl. in Aceton, wl. in k. Alkoholen, unl. in Lg. Geht bei der Oxydation mit KMnO_4 in Aceton in *α -Truxillsäure* über. — *α -Cyancinnamalessigsäureisobutylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Die *stabile Form* wurde aus der Säure durch Einw. von Isobutylalkohol und HCl erhalten. Citronengelbe Platten (aus Isobutylalkohol), F. 114°, ll. in h. Alkoholen, Aceton, Bzl., Chlf., zl. in k. Alkoholen, Ä. Geht bei Einw. des Sonnenlichtes schnell in ein Öl über, aus dem sich nach 2—3 Stdn. *Tetramethylenbismethylencyanessigsäure-diisobutylester*, $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_2$,

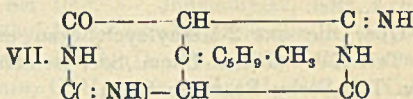
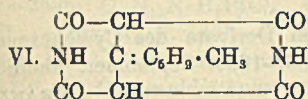
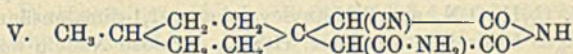
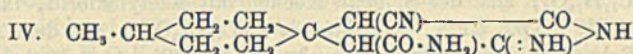
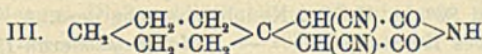
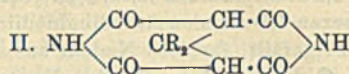
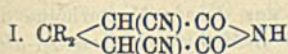
(II., R = C₄H₉), ausscheidet. Glänzend weiße Nadeln (aus absol. A.), F. 123°, II. in Aceton, Bzl., h. Alkoholen, swl. in Ä., Lg. Geht bei der Oxydation mit KMnO₄ in Aceton schnell u. fast quantitativ in α -Truxillsäure über. Die *labile Form des Cyancinnamalessigsäureisobutylesters*, C₁₆H₁₇O₂N, wurde aus Zimtaldehyd und Cyanelessigsäureisobutylester durch CLAISENSCHE Kondensation erhalten. Glänzend gelbe Platten (aus Isobutylalkohol), F. 110—111°, II. in h. Alkoholen, Ä., Chlf., Aceton, Bzl., wl. in Lg. Geht beim Kochen mit HCl-haltigem Isobutylalkohol allmählich in die stabile Form über. Bei Einw. des Sonnenlichtes verwandelt sich der Ester langsam in eine farblose Paste, die nach 2 Wochen erhärtet. Die entstandene Verb. ist eine dimere Form des labilen Esters, C₃₂H₃₄O₄N₂. Feine, weiße Nadeln (aus absol. A.), F. 114—115°, II. in h. Alkoholen, Bzl., Aceton, Chlf., wl. in k. Alkoholen. Aus den Prodd. der Oxydation mit KMnO₄ in Aceton konnten keine identifizierbaren Verbb. isoliert werden. (Amer. Chem. Journ. 50. 157—71. Sept. [Juni.] BARNARD Coll. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Jocelyn Field Thorpe und Arthur Samuel Wood, *Bildung und Reaktionen von Iminverbindungen*. Teil XVIII. *Die Kondensation von Cyclohexanon mit Cyanacetamid unter Ersatz einer Alkylgruppe*. (Teil XVII: Journ. Chem. Soc. London 101. 249; C. 1912. I. 1445.) Bei der Kondensation von Ketonen mit Cyanacetamid (Journ. Chem. Soc. London 99. 422; C. 1911. I. 1422) entstehen saure Nebenprodd., deren Menge durch erhöhte Temp. vermehrt wird; sie haben die allgemeine Formel I. (vgl. GUARESCHI, Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 46. 662; C. 1911. II. 361), denn sie werden durch konz. H₂SO₄ in Tetracarbonylsäurediimide (II.) verwandelt. Die Kondensation von 4- und 3-Methylcyclohexanon mit Cyanacetamid verläuft ebenso wie die des Cyclohexanons selbst, so daß man durch Hydrolyse der Prodd. zur 4- u. 3-Methylcyclohexan-1,1-diessigsäure kommen kann. 2-Methylcyclohexanon kondensiert sich viel langsamer als die Isomeren mit Cyanacetamid u. liefert dann unter Abspaltung des 2-Methyls als CH₃-OH dieselben Prodd. wie Cyclohexanon; in gleicher Weise entstehen aus 2,4-Dimethylcyclohexanon dieselben Prodd. wie aus 4-Methylcyclohexanon. Durch Wiederholung der Verss. von SQUINTANI (Atti R. Accad. Sci. Torino 48. 675) ist es sehr wahrscheinlich gemacht worden, daß bei der Kondensation von 2-Methylcyclohexanon mit Cyanelessigester in Ggw. von alkoh. NH₃ ebenfalls die methylfreien Derivate des Cyclohexanons entstehen. Die Kondensationen mit Cyanacetamid, die in Ggw. von Piperidin ausgeführt werden, werden durch NH₃ verhindert; sie bleiben unvollständig, da in ihrem Verlaufe stets etwas NH₃ gebildet wird.

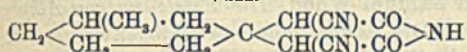
Experimentelles. *3,5-Dicyan-2,6-diketo-4,4-dimethylpiperidin*, C₉H₉O₂N₂ (I., R = CH₃), entsteht als Nebenprod. aus Aceton und Cyanacetamid in Ggw. von Piperidin, Nadeln aus A., F. 212°, liefert bei der Hydrolyse mit 80%ig. H₂SO₄ β,β -Dimethylglutarsäure, mit konz. H₂SO₄ das Diimid, C₉H₁₀O₄N₂ (II., R = CH₃). — *3,5-Dicyan-2,6-diketo-4-methyl-4-äthylpiperidin*, C₁₀H₁₁O₂N₂ (I., 1R = CH₃, 1R = C₂H₅), Nebenprod. aus Methyläthylketon u. Cyanacetamid in Ggw. von Piperidin, Prismen aus A., F. 192°; 80%ig. H₂SO₄ hydrolysiert zu β -Methyl- β -äthylglutarsäure, konz. H₂SO₄ zum Diimid, C₁₀H₁₂O₄N₂ (II., 1R = CH₃, 1R = C₂H₅), F. 330 bis 331°. — α,α' -Dicyanocyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -imid, C₁₂H₁₃O₂N₂ (III.), Nebenprod. aus Cyclohexanon und Cyanacetamid in Ggw. von Piperidin, farblose Nadeln aus A., F. 207°; 80%ig. H₂SO₄ hydrolysiert zu Cyclohexan-1,1-diessigsäure, konz. H₂SO₄ zum Diimid, C₁₂H₁₄O₄N₂ (II., R₂ = :C₅H₁₀), F. 400—405°.

α -Cyan- α' -carbonyl-4-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -iminoimid, C₁₃H₁₈O₂N₂ (IV.), aus 74 g Cyanacetamid in A. und 50 g 4-Methylcyclohexanon in Ggw. von 1 ccm Piperidin bei 25° in 24 Stdn., Krystallpulver, F. 284°, zersetzt sich einige Grad höher, löslich in verdünnter HCl, die alkalische Lösung ist gelb. Chloro-

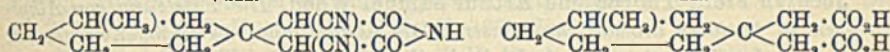
platinat, $(C_{13}H_{18}O_2N_4)_2H_2PtCl_6$, gelbes Pulver. — Beim Ansäuern der Mutterlauge scheidet sich das als Nebenprod. gebildete α, α' -Dicyan-4-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -imid, $C_{13}H_{18}O_2N_3 = CH_3 \cdot CH \langle (CH_2 \cdot CH_2)_2 \rangle C \langle [CH(CN) \cdot CO]_2 \rangle NH$, ab,



VIII.



IX.



farblose Nadeln aus A., F. 215°; $Na \cdot C_{13}H_{14}O_2N_3 + H_2O$, Nadeln aus W. — α -Cyan- α' -carbonyl-4-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -imid, $C_{13}H_{17}O_2N_3$ (V.), aus α -Cyan- α' -carbonyl-4-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -iminoimid beim Kochen der Lsg. in verd. HCl, farblose Prismen aus A., F. 225°, sublimiert, l. in verd. Na_2CO_3 . — 4-Methylcyclohexan-1,1-dimalonsäurediimid, $C_{13}H_{18}O_4N_4$ (VI.), aus α -Cyan- α' -carbonyl-4-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -iminoimid oder - ω -imid oder aus α, α' -Dicyan-4-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -imid bei 24-stdg. Stehen der Lsg. in 10 Tln. konz. H_2SO_4 , in Prismen sich umwandelnde Nadeln aus Eg., F. 324—325°, swl. in organischen Fll., außer h. Eg., l. in wss. Na_2CO_3 . — 4-Methylcyclohexan-1,1-dimalonsäurediiminodiimid, $C_{13}H_{18}O_2N_4$ (VII.), entsteht aus 4-Methylcyclohexanon (langsamer und in geringerer Ausbeute aus 2,4-Dimethylcyclohexanon) und Cyanacetamid in Ggw. von Piperidin, wenn die Lsg. mit verd. A. so weit verd. ist, daß das α -Cyan- α' -carbonyl-4-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -iminoimid in Lsg. bleibt, Krystallpulver, F. 279°, wl., l. in wss. Alkali, h. verd. HCl erzeugt sofort das entsprechende Diimid. $C_{13}H_{18}O_2N_4 \cdot H_2PtCl_6$, gelbes Pulver. — 4-Methylcyclohexan-1,1-diessigsäure, $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH \langle (CH_2 \cdot CH_2)_2 \rangle C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$, aus allen Derivaten der 4-Methylcyclohexan-1,1-diessigsäure oder -1,1-dimalonsäure bei Einw. von konz. H_2SO_4 , Nadeln aus sehr verd. A., F. 158°, l. in Bzl.; $Ag_2C_{11}H_{18}O_4$, weißer, kristallinischer Nd. — 4-Methylcyclohexan-1,1-diessigsäureanhydrid, $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH \langle (CH_2 \cdot CH_2)_2 \rangle C \langle (CH_2 \cdot CO)_2 \rangle O$, aus der S. beim Kochen mit Acetylchlorid, Blättchen aus PAe., F. 53°, Kp.₂₀ 212°. — Anilidsäure, $C_{17}H_{25}O_3N$, aus dem Anhydrid und Anilin in Bzl., Nadeln aus Methylalkohol, F. 184°. — 4-Methylcyclohexan-1,1-diessigsäureimid, $C_{11}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot CH \langle (CH_2 \cdot CH_2)_2 \rangle C \langle (CH_2 \cdot CO)_2 \rangle NH$, wurde als Nebenprod. der S. erhalten, Prismen aus Ä., F. 162°, l. in Bzl., A.; $Ag \cdot C_{11}H_{16}O_2N$, Krystallpulver.

3-Methylcyclohexan-1,1-dimalonsäurediiminodiimid, $C_{13}H_{18}O_2N_4$ (VII.), aus 74 g Cyanacetamid in A. und 50 g 3-Methylcyclohexanon in Ggw. von 1 cem Piperidin bei 25° in 24 Stdn., Krystallpulver aus verd. HCl durch Natriumacetat gefällt, F. 268°, unl. in neutralen Fll., l. in verd. HCl, wss. KOH. $C_{13}H_{18}O_2N_4 \cdot H_2PtCl_6$, gelbes Pulver. — 3-Methylcyclohexan-1,1-dimalonsäurediimid, $C_{13}H_{18}O_4N_3$ (VI.), aus

dem Diiminodiimid beim Kochen der Lsg. in verd. HCl oder aus α, α' -Dicyan-3-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -imid in konz. H_2SO_4 , Prismen aus Eg., F. 310°, wl. in organ. Fl., außer h. Eg., l. in w. Na_2CO_3 . — α, α' -Dicyan-3-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -imid, $C_{13}H_{15}O_2N_3$ (VIII.), entsteht als Nebenprod. von 3-Methylcyclohexan-1,1-dimalonsäurediiminodiimid und wird aus dessen Mutterlauge durch verd. S. gefällt, farblose Nadeln aus A., F. 240°. — 3-Methylcyclohexan-1,1-diessigsäure, $C_{11}H_{18}O_4$ (IX.), aus den Derivaten der 3-Methylcyclohexan-1,1-dimalonsäure oder -1,1-diessigsäure und 80%ig. H_2SO_4 , Nadeln aus sehr verd. A., F. 143°, l. in Bzl.; $Ag_2 \cdot C_{11}H_{18}O_4$, weißes Krystallpulver. — 3-Methylcyclohexan-1,1-diessigsäureanhydrid, $C_{11}H_{16}O_3$, aus der S. beim Kochen mit Acetylchlorid, farblose Nadeln aus PAe., F. 19°, Kp.₂₀ 212°. — Anilidsäure, $C_{17}H_{13}O_2N$, aus dem Anhydrid und Anilin in Bzl., farblose Tafeln aus verd. A., F. 172°. — 3-Methylcyclohexan-1,1-diessigsäureimid, $C_{11}H_{17}O_2N$, aus 3-Methylcyclohexan-1,1-dimalonsäurediiminodiimid bei unvollständiger Hydrolyse mit konz. H_2SO_4 , farblose Nadeln aus Ä., F. 155°, ll. in A., Bzl.

Über die aus 2-Methylcyclohexan entstehenden Derivate des Cyclohexanons vgl. Teil XV. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1586—1600. September. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.) FRANZ.

Jocelyn Field Thorpe und Arthur Samuel Wood, *Die Ersetzung von Alkylgruppen in tertiären aromatischen Basen*. Die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Halogenfettsäureestern durch Dialkylaniline ist von den Reaktionsbedingungen abhängig. Bei gewöhnlicher Temp. entstehen quaternäre Salze, deren Bildungsgeschwindigkeit von der Natur des Halogenids (vgl. hierzu CROSSLEY, LE SUEUR, Journ. Chem. Soc. London 75. 162; C. 99. I. 778) abhängt u. durch Anwesenheit hydroxylhaltiger Lösungsmittel vergrößert wird. Aus diesen Salzen kann kein Halogenwasserstoff abgespalten werden, da sie beim Erhitzen in Alkylhalogenid u. das höher substituierte tertiäre Anilin zerfallen. Nur wenn man das Gemisch von Base u. Halogenid schnell erhitzt, wird in einer Nebenrk. ein Teil des Halogenids unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zers. Ebensowenig kann man mittels Dialkylanilin aus Äthylen- oder Trimethylenbromid HBr abspalten, da auch hier einfache oder doppelte quaternäre Salze entstehen, die beim Erhitzen Alkylbromid abspalten.

Experimentelles. Erhitzt man 75 g Diäthylanilin u. 91 g α -Brompropionsäureäthylester sofort zum Sieden, so erhält man doch 90% Ausbeute an α -Phenyläthylaminopropionsäureäthylester, $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, gelbliches Öl, Kp.₂₀ 156°; bei 24-stdg. Stehen vor dem Kochen wird die Ausbeute nur auf 95% erhöht. — 97 g α -Brom-n.-buttersäureäthylester u. 75 g Diäthylanilin liefern bei sofortigem Erhitzen auf 190° 33%, nach 24 Stdn. 55%, nach 72 Stdn. 68% α -Phenyläthylamino-n.-buttersäureäthylester, $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, gelbliches Öl, Kp.₂₀ 162°. — Ebenso erhält man aus α -Bromisobuttersäureäthylester 31, 44,4, 57% α -Phenyläthylaminoisobuttersäureäthylester, $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2C_2H_5$, Kp.₂₀ 163°; aus α -Bromisovaleriansäureäthylester 20, 32, 45,5% α -Phenyläthylaminoisovaleriansäureäthylester, $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2C_2H_5$, Kp.₂₀ 169°. — Dimethylanilin verhält sich nach der Menge des abgespaltenen CH_3Br ebenso wie Diäthylanilin. — Bei 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 167 g Bromessigester und 149 g Diäthylanilin auf 180° erhält man quantitativ Phenyläthylaminoessigsäureäthylester, $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, farblose Fl., Kp.₄₂ 178°, Kp.₇₅₉ 280°, wird im Licht und an der Luft schnell braun. ($C_{12}H_{17}O_2N_2 \cdot H_2PtCl_6$, orangefarbenes Krystallpulver, wird bei 135 bis 140° fast weiß u. schm. bei 150° (Zers.). — Anilindiessigsäureäthylester, $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)_2$, aus 21 g Phenyläthylaminoessigester und 20 g Bromessig-

ester bei 8-stdg. Erhitzen, Kp_{15} 201°. — Dimethylanilin liefert ebenso *Phenylmethylaminoessigsäureäthylester*, Kp_{17} 156—157°. — Mit Chloressigester reagieren die Basen nur sehr langsam, mit Jodessigester bei 130° sehr schnell.

Diphenyldiäthyläthylendiamin, $C_{19}H_{24}N_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2]_2$, aus 282 g Äthylendibromid und 450 g Diäthylanilin bei 180° in 11 Stdn., Prismen aus A., F. 75°, Kp_{45} 245°. Dipikrat, $C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, gelbes Krystallpulver, F. 190° (Zers.). — *Diphenylpiperazin*, $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot N \langle (CH_2 \cdot CH_2)_2 \rangle \cdot N \cdot C_6H_5$, aus molekularen Mengen Diphenyldiäthyläthylendiamin und Äthylendibromid bei 190° in 8 Stdn., weiße Tafeln aus Ä., F. 163—164°, swl. in Ä. — *Diphenyldimethyläthylendiamin*, $C_{18}H_{20}N_2 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2]_2$, aus 188 g Äthylendibromid und 242 g Dimethylanilin bei 180° in 3½ Stdn., Prismen aus PAe., F. 47°, Kp_{45} 245°. Pikrat, $C_{16}H_{20}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, F. 180° (Zers.), liefert mit 1 Mol. Äthylendibromid bei 190° in 3 Stdn. Diphenylpiperazin. — *N-Äthyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{11}H_{15}N$, aus 300 g Trimethylenbromid und 450 g Diäthylanilin bei 180° in 2½ Stdn., Kp_{758} 257—258°. $C_{11}H_{15}N \cdot H_2PtCl_6$, zers. sich bei 160°. — Jodmethylat, zers. sich bei 179°. — Pikrat, F. 117°. — *Dinitro-N-äthyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{11}H_{15}O_4N_3$, aus N-Äthyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin u. viel HNO_3 (D. 1,3), gelbe Nadeln aus A., F. 120°. — *Diphenyldiäthyltrimethylendiamin*, $C_{10}H_{20}N_2 = CH_2(CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5)_2$, aus 300 g Trimethylenbromid und 450 g Diäthylanilin bei 180° in 3 Stdn. nach 36-stdg. Stehen neben viel Äthyltetrahydrochinolin, zähes, gelbliches Öl, Kp_{90} 245 bis 247°. Pikrat, $C_{19}H_{26}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, F. 177° (Zers.).

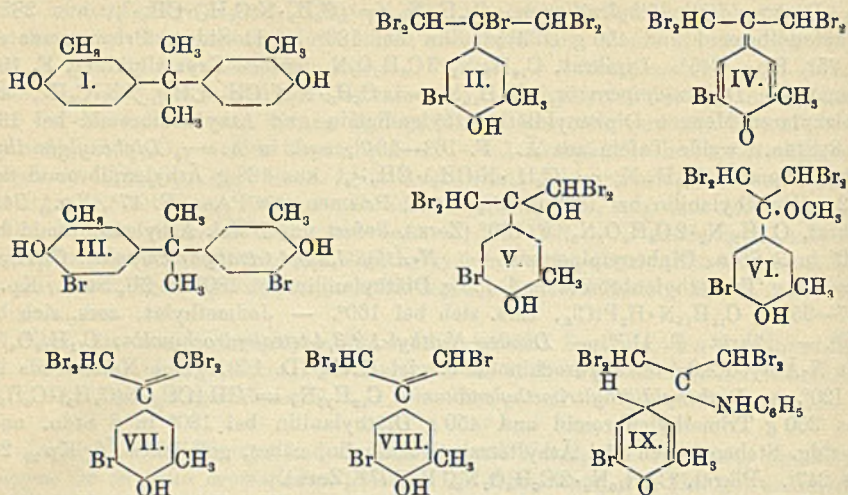
N-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, $C_{10}H_{13}N$, aus 202 g Trimethylendibromid u. 242 g Dimethylanilin bei 180° in 3 Stdn., Kp_{756} 256—258°. ($C_{10}H_{13}N$)₂H₂PtCl₆, rotes Krystallpulver. Pikrat, $C_{10}H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 123—124°. Jodmethylat, Nadeln, zers. sich bei 172°. *Dinitroderivat*, $C_{10}H_{11}O_4N_3$, gelbe Prismen, F. 145—146°. — Neben dem Methyltetrahydrochinolin entsteht *Diphenyldimethyltrimethylendiamin*, $C_{17}H_{22}N_2 = CH_2(CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5)_2$, Prismen aus PAe., F. 47°, Kp_{21} 245—247°. $C_{17}H_{22}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, rötliches Krystallpulver. *Dijodmethylat*, $C_{17}H_{22}N_2 \cdot 2CH_3J$, farblose Nadeln aus A., F. 216° (Zers.). Oxalat, $C_{17}H_{22}N_2 \cdot 2C_2H_2O_4$, Nadeln aus A., F. 146—147°. Pikrat, $C_{17}H_{22}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, gelbliches Krystallpulver, F. 189—190° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 103. 1601—13. September. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.)

FRANZ.

Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole. Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride.* (26. Mitteilung.) (Vgl. S. 674.) *Über die Einwirkung von Brom auf Di-o-kresoldimethylmethan.* (Bearbeitet von J. Kempf u. W. Unverzagt.) Im Anschluß an frühere Arbeiten über die Einw. von Brom auf Diphenoldialkylmethane (s. LIEBIGS Ann. 362. 201; C. 1908. II. 942) haben die Vff. jetzt die gleiche Rk. beim *Di-o-kresoldimethylmethan* (I.) studiert. Es nimmt, wie das Diphenoldimethylmethan in Eg., nur 2 Atome Brom auf. Mit Brom ohne Lösungsmittel tritt schon in der Kälte Spaltung ein. Es entsteht 3,4,5-Tribrom-o-kresol und ein Hexabromderivat des Isopropyl-o-kresols, welches das Verhalten eines Pseudobromids zeigt. Dasselbe enthält nur 1 Atom Brom im Kern und hat wahrscheinlich die Formel II. Das *Hexabromisopropyl-o-kresol* gleicht in seinem Verhalten dem Heptabromisopropylphenol (LIEBIGS Ann. 388. 296; C. 1912. I. 1767), ist aber weniger reaktionsfähig. Der Reaktionsverlauf bei der Spaltung des *Di-o-kresoldimethylmethans* konnte wiederum nicht aufgeklärt werden.

Experimenteller Teil. *Di-o-kresoldimethylmethan*, $C_{17}H_{20}O_2$ (I.). Aus Aceton, o-Kresol und konz. Salzsäure. Farblose Nadeln aus Xylol. F. 136°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Diacetylverb.*, $C_{21}H_{24}O_4$. Farblose Prismen aus A. F. 88—89°; ll. in Bzl. und Eg., swl. in A. — *Dibromdi-o-kresoldimethylmethan*, $C_{17}H_{18}O_2Br_2$ (III.). Aus *Di-o-kresoldimethylmethan* mit Brom in Eg. Farblose, an

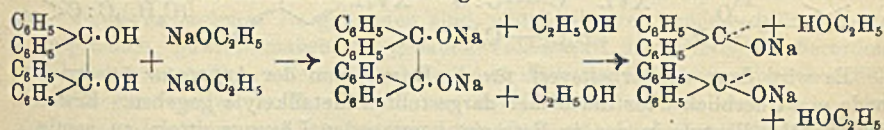
der Luft verwitternde Tafeln aus Eg. Aus Bzn. anscheinend rhombische Doppel-
pyramiden, welche an der Luft trübe werden. F. (nach dem Trocknen im Vakuum)
119—120°; ll. in A., Bzl. und Eg. — *Diacetylverb.*, $C_{21}H_{22}O_4Br_2$. Farblose Tafeln



aus Eg. F. 145°. — *Pseudo-5-pentabromisopropyl-3-brom-2-kresol* (*Pseudohexabrom-5-isopropyl-2-kresol*), $C_{10}H_8OBr_6$ (II.). Aus Di-o-kresoldimethylmethan oder aus Di-bromdi-o-kresoldimethylmethan mit überschüssigem Brom ohne Lösungsmittel neben Tribrom-o-kresol. Farblose Prismen von monoklinem Habitus aus Bzl. F. 169—170° unter schwacher Zers.; wl. in k. Bzl. oder Eg. Wird von Natronlauge zers. aber nicht gelöst. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{10}O_2Br_6$. Täfelchen aus Eg. F. 135—136°; zll. in A. u. Eg. — *5-Tetrabromisopropyliden-3-bromtoluchinon* (*Pentabrom-3-isopropyliden-toluchinon*), $C_{10}H_7OBr_5$ (IV.). Aus dem Hexabrompseudobromid in Aceton mit W. Goldgelbe, anscheinend monokline Prismen aus Eg. oder Bzl. F. 180—181°. Konz. H_2SO_4 löst orangefarbig. Liefert mit HBr das Hexabrompseudobromid zurück. Liefert mit Eg. und rauchender Schwefelsäure *5-Tetrabromoxyisopropyl-3-brom-2-kresol*, $C_{10}H_9O_2Br_5$ (V.). Farblose Nadeln oder Prismen aus Bzl. + Bzn. F. 126°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Diacetylverb.*, $C_{14}H_{13}O_4Br_5$. Aus vorstehender Verb. mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 oder durch Addition von Essigsäureanhydrid an das Pentabromisopropylidentoluchinon. Farblose Nadeln aus A. + Eg. F. 160—161°; ll. in Bzl. und h. A. — *5-Tetrabrommethoxyisopropyl-3-brom-2-kresol*, $C_{11}H_{11}O_2Br_5$ (VI.). Aus dem Pentabromchinon und Methylalkohol oder aus dem Hexabrompseudobromid mit Methylalkohol. Prismen aus Bzn. F. 100—101°; ll. in den meisten Lösungsmitteln, l. in Soda u. Alkalien. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{13}O_2Br_5$. Farblose Tafeln oder Säulen von monoklinem Habitus aus A. F. 163°; ll. in Bzl., wl. in k. Eg. und A. — *5-Tetrabromisopropenyl-3-brom-2-kresol*, $C_{10}H_7OBr_5$ (VII.). Aus der Acetylverb. des Hexabrompseudobromids durch Verseifung mit alkoh. Natronlauge. Farblose Nadelbüschel aus Bzn., prismatische Nadeln aus A. F. 94 bis 95°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_9O_2Br_5$. Farblose Tafeln oder Prismen aus A. F. 114—115°; ll. in A. und Eg. — *Methyläther*, $C_{11}H_9OBr_5$. Warzen oder Nadelchen aus Eg. oder Methylalkohol. F. 110—111°; ll. in A. und h. Eg. Der Methyläther liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure und Silbernitrat *4-Methoxy-5-brom-3-toluylsäure*, $C_9H_9O_2Br$. Nadeln aus Bzl. oder verd. A. F. 206—207°; ll. in Ä. und A. — *5-Tribromisopropenyl-3-brom-2-kresol* (VIII.). Durch Reduktion des Tetrabromisopropylidenbromtoluchinons mit Zinn-

chlorür. Wurde nicht rein erhalten. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{10}O_2Br$. Anscheinend rhombische Prismen oder Tafeln aus A. F. 90—91°; ll. in A. und Eg. — *Pentabromisopropyl-o-kresolpseudoanilid*, $C_{16}H_{14}ONBr_5$ (IX.). Aus dem Hexabrompseudo-bromid oder dem Pentabromchinon mit Anilin. Farblose Krystalle aus Bzl. + Bzn. F. 128—129° nach vorheriger Gelbfärbung; unl. in Alkali. (LIEBIGS ANN. 400. 27—47. 15/9. [7/7.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

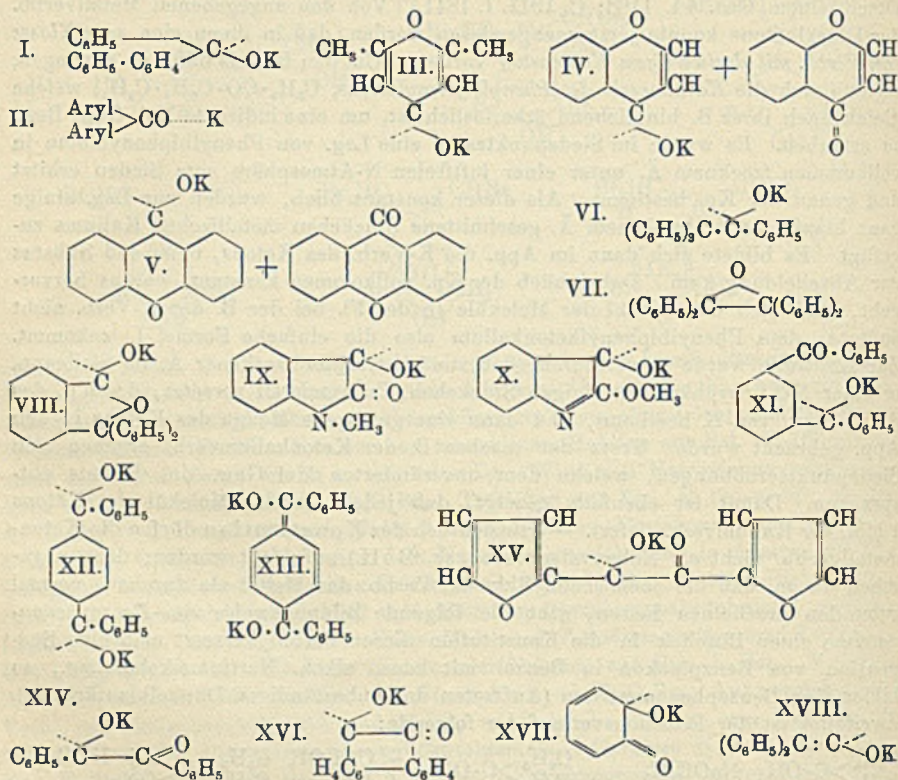
Wilhelm Schlenk und Alexander Thal, *Über Metallketylye, eine große Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff*. II. (I. vgl. SCHLENK, WEICKEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1183; C. 1911. I. 1841.) Von den angegebenen Metallverb. der Diarylketone konnte jetzt nachgewiesen werden, daß in ihnen eine *neue Klasse von Verb. mit dreiwertigem Kohlenstoff* vorliegt. Um den Beweis dafür zu erbringen, eignete sich die *Kaliumverb. des Phenylbiphenylketons*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, welche gleich nach ihrer B. hinreichend ätherlöslich ist, um eine indirekte Mol.-Gew.-Best. zu erlauben. Es wurde im Siedepunktsapp. eine Lsg. von Phenylbiphenylketon in vollkommen trockenem Ä. unter einer luftfreien N-Atmosphäre zum Sieden erhitzt und genau der Kp. bestimmt. Als dieser konstant blieb, wurden zur Lsg. einige ganz blanke, unter trockenem Ä. geschnittene Stückchen metallischen Kaliums zugefügt. Es bildete sich dann im App. die K-Verb. des Ketons, ohne daß Substanz zur Abscheidung kam. Dabei blieb der Kp. vollkommen konstant, woraus hervorgeht, daß sich die Anzahl der Moleküle in der Fl. bei der B. der K-Verb. nicht änderte, dem Phenylbiphenylketonkalium also die einfache Formel I. zukommt. Zur Kontrolle wurde so verfahren, daß zunächst reiner trockener Ä. im Siedeapp. in einer N-Atmosphäre mit einigen Stückchen Kaliummetall versetzt, der Kp. des Ä. in Ggw. von K bestimmt, und dann eine gewogene Menge des Ketons in den App. gebracht wurde. Trotz der raschen B. der Ketonkaliumverb. ergaben sich Siedepunktserhöhungen, welche dem unveränderten Mol.-Gew. des Ketons entsprachen. Damit ist ebenfalls gezeigt, daß jedes einzelne Molekül des Ketons 1 Mol. der Kaliumverb. liefert. — Hinsichtlich der Konstitution dürfen die Ketonmetallverb. nicht als Nebenvalenzverb. (z. B. II.) aufgefaßt werden; denn abgesehen davon, daß die chemischen Rkk. der Verb. das Metall als durchaus normal gebunden erscheinen lassen, gibt die folgende Bildungsweise von *Benzophenonnatrium* einen Einblick in die Konstitution dieser Verb. Versetzt man eine Suspension von Benzpinakon in Benzol mit konz. alkoh. Natriumalkoholatlg., so bildet sich Benzophenonnatrium (Auftreten der unbeständigen Dunkelblaufärbung). Zweifellos ist der Reaktionsverlauf der folgende:



d. h. es entsteht das Na-Salz des Benzpinakons; dieses dissoziiert aber sofort unter B. der freien Radikale, ebenso wie Hexaaryläthane zu Triarylmethylen zerfallen können.

Eine große Anzahl von unter sich recht verschiedenartigen Verb. mit Carbonylgruppen ist so imstande, durch Anlagerung von Metall Substanzen mit dreiwertigem C zu bilden, welche sämtlich durch die typischen Eigenschaften des dreiwertigen C in den Diarylketonmetallverb., nämlich die außerordentliche Luftempfindlichkeit und vor allem die intensive Färbung gekennzeichnet sind. Für diese Verb. mit dreiwertigem C schlagen die Vf. den Klassennamen „*Metallketylye*“ vor, welcher die Zus. und ferner durch die Endsilbe „yl“ die Radikalnatur der Substanzen zum Ausdruck bringen soll.

Bei der Einw. von Alkalimetall auf *Ketone* tritt im allgemeinen einer der drei folgenden Fälle ein: 1. Es entsteht unter H-Entw. eine Alkaliverb.; dies tritt stets ein, wenn die Möglichkeit der B. einer Enolform gegeben ist. 2. Es addiert sich Alkalimetall ohne H-Entw.; die Rk. führt aber nicht zu monomolekularen Reaktionsprodd. mit dreiwertigem C, sondern zu dimolekularen, $(R_1)(R_2)C(ONa) \cdot C(ONa)R_1R_2$. 3. Es addiert sich das Alkalimetall unter B. von Metallketylen, $(R_1)(R_2)C(ONa) \dots$. Die Entscheidung darüber, ob im einzelnen Fall ein Metallketyl oder eine dimolekulare Verb. entstanden ist, ist in der Regel leicht zu treffen, da sich der dreiwertige Kohlenstoff durch seine enorm chromophore Wrkg. sofort verrät.



Es wird dann das Arbeitsverf. für die Darst. samt der *Apparatur* beschrieben, sowie ein Überblick über die bisher dargestellten Metallketylen gegeben. Erweisen sich die Metallketylen in den in Betracht kommenden Lösungsmitteln zu wenig l., um eine Isolierung auf dem oben skizzierten Weg (Verf. A) zu gestatten, so kann die Darst. besonders leicht erfolgen dadurch, daß man eine Lsg. des betreffenden Ketons mit einer solchen von Phenylbiphenylketonkalium, dem löslichsten bis jetzt bekannten Metallketyl, umsetzt; es scheidet sich dann das unl. Metallketyl unter Entfärbung der Lsg. aus (Verf. B). Als Lösungsmittel für die Ketone, welche mit dem Phenylbiphenylketonkalium in Rk. treten sollen, lassen sich am besten Ä., dann auch Bzl. und Pyridin (ein vorzügliches Lösungsmittel für viele Ketone) verwenden; es ist jedoch notwendig, durch wiederholtes Digerieren der ausgefallenen Kaliumverb. mit trockenem, luftfreiem Ä. diese Lösungsmittel nachträglich wieder zu entfernen. — Von Metallen sind K, Na u. Li ziemlich gleich stark reaktionsfähig. Auch Mg reagiert mit den Diarylketonen in Form seines Amalgams oder

nach der Aktivierung mittels Jod. Ein Einfluß des Metalls zeigt sich bei der Löslichkeit, indem z. B. bei der einen Substanz die K-Verb., bei der anderen die Na-Verb. die löslichere ist.

Dimethylpyronkalium, $K \cdot C_7H_6O_2$ (III.); dargestellt durch Umsetzung von Phenylbiphenylketonkalium mit einer äth. Lsg. von Dimethylpyron (Verf. B.); leuchtend zinnoberrotes Pulver; verglimmt an der Luft. — *Chromonkalium* (IV.); Darst. nach Verf. B.; tieforangerot; enthält auf 1 Mol. Chromonkalium noch 1 Mol. Chromon; verkohlt langsam an der Luft. — *Xanthonkalium* (V.); Darst. nach Verf. B. mit benzolischer Xanthonlsg.; tiefblaue Nadeln. — β -*Benzpinakolinkalium*, $K \cdot C_{20}H_{30}O$ (VI.); Darst. nach Verf. A.; dunkle Krystalle (Würfel?) mit braunem metallischem Oberflächen-schimmer; kann als erstes freies substituirtes Äthyl bezeichnet werden. α -*Benzpinakolin* (VII.) tritt nach TH. WEICHSELFELDER mit K nicht in Rk. — *Phthalophenonkalium*, $K \cdot C_{20}H_{14}O_2$ (VIII.); Darst. B.; dunkelrot. — *N-Methylisatinkalium*, $K \cdot C_9H_7O_2N$ (IX.); Darst. nach Verf. B. mit benzolischem N-Methylisatin durch A. MICHAEL; tiefblaue Flocken. — *O-Methylisatinkalium* (X.); Darst. nach B. durch TH. WEICHSELFELDER; tiefviolett. — *m-Dibenzoylbenzolkalium*, $K \cdot C_{20}H_{14}O_2$ (XI.); Darst. nach Verf. B.; dunkelrotes Pulver. — *p-Dibenzoylbenzolkalium*, $K_2 \cdot C_{20}H_{14}O_2$ (XII. oder XIII.); Darst. nach Verf. B. mit benzolischer p-Dibenzoylbenzollsg.; nimmt 2 Atome K pro Moleküle auf; tiefrote Fällung; auch die Fl. färbt sich intensiv rot. Auch wegen des starken Oxydationsbestrebens (Verglimmen an der Luft) bevorzugt die Vf. die Formel XII. mit 2 Atomen dreiwertigen Kohlenstoffs. — *Benzilkalium*, $K \cdot C_{14}H_{10}O_2$ (XIV.); Darst. nach Verf. B.; violett gefärbter Nd. — *Furikalium*, $K \cdot C_{10}H_6O_4$ (XV.); Darst. nach Verf. B. mit Pyridinlsg. des Furils; enthält wie Benzilkalium nur 1 Atom Metall im Mol.; schwarzblau bis schwarz. — *Phenanthrenchinonkalium*, $K \cdot C_{14}H_8O_2$ (XVI.); Darst. nach Verf. B. mit Pyridinlsg. von Phenanthrenchinon; dunkelbraun. — *p-Chinonkalium*; Darst. nach Verf. B.; tiefblaugrün; färbt sich an der Luft dunkelblau und oxydiert sich spontan unter Verglimmen; Zus. nicht sichergestellt. — *o-Benzochinonkalium* (XVII.?) Darst. nach Verf. B.; rotviolett; ziemlich unbeständig. — Eine Lsg. von Phenylbiphenylketonkalium gibt mit einer solchen von *Diphenylketen* eine leuchtend violettrote Färbung; mit einem größeren Überschuß von *Diphenylketen* scheidet sich eine hellzimtfarbige Substanz aus, welche nach der Analyse auf 2 Mol. *Diphenylketen* nur 1 Atom Kalium enthält. Da die rote Lsg. die Eigenschaften der Lsgg. von Metallketylen zeigt, ist es nicht unmöglich, daß in der roten Verb. das *Diphenylketenkalium* (XVIII.) vorliegt.

Die Existenzfähigkeit des dreiwertigen Kohlenstoffs in den freien Triarylmethylen erklären die Vf. nach A. WERNER so, daß die *Atomgruppen* $\cdot OMe$ von dem Atom, an welches sie gebunden sind, einen abnorm großen *Affinitätsbetrag* beanspruchen, gewissermaßen die gesamte Valenzkraft dieses Atoms außerordentlich erschöpfen. Eine solche Annahme kann auch zur Erklärung ähnlicher Fälle herangezogen werden, z. B., warum von der Orthokohlensäure zwar Ester, nicht aber Salze existieren, warum man von den Carbonsäuren keine Orthosalze kennt. Im hypothetischen orthokohlensauren Natrium z. B. würden die vier Natriylgruppen zusammen eine größere Affinitätsmenge beanspruchen, als das C-Atom besitzt. Da Orthosilicate bekannt sind, ist zu folgern, daß der Affinitätsgehalt des Siliciums größer ist als derjenige des Kohlenstoffs, was daran gezeigt worden ist (vgl. SCHLENK u. RACKY, C. 1913. I. 413), daß Hexaphenylsilicoäthan im Gegensatz zum Hexaphenyläthan eine absolut beständige Verb. ist.

In den Metallketylen ist der dreiwertige Kohlenstoff außerordentlich reaktionsfähig. Versetzt man die Lsg. von Phenylbiphenylketonkalium mit einer solchen eines Triarylechlormethans, z. B. mit Tribiphenylechlormethan, $Cl \cdot C(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_3$, so bildet sich momentan freies *Tribiphenylmethyl*, $\cdot C(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_3$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2840—54. 27/9. [15/8.] Chem. Lab. Univ. Jena.)

BLOCH.

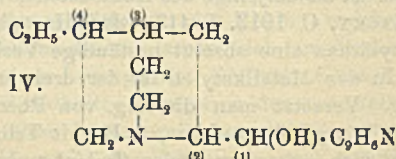
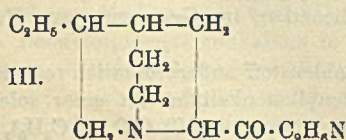
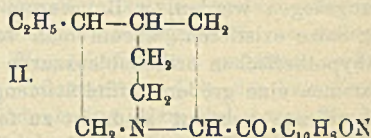
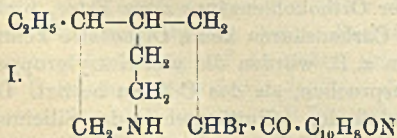
Arthur George Perkin, *Die Methylierung des Quercetins*. Die vollständige Methylierung des Quercetins gelingt wie die anderer Flavonfarbstoffe (S. 273), wenn man es mit viel CH_3J und Alkali behandelt; hierbei kann zugleich Methyl in den Phloroglucinkern eintreten, was auch bei anderen Phloroglucinderivaten (vgl. Journ. Chem. Soc. London 77. 1316; C. 1901. I. 179) beobachtet worden ist. — Man kocht 20 g *Quercetin* in 220 cem Methylalkohol mit 120 cem CH_3J und fügt innerhalb 2 Tagen eine Lsg. von 40 g KOH in 150 cem Methylalkohol in Portionen von 5 cem hinzu; nach dem Eindampfen fügt man W. hinzu und zieht mit Ä. aus. Aus der äth. Lsg. krystallisiert beim Einengen *Methylquercetinpentamethyläther*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7$, Krystalle aus Pyridin, F. 213—215°, wl. in den gewöhnlichen Fll., unl. in Alkali; bei 6-stdg. Kochen mit alkoh. KOH wird es in *Methoxyethylfisetoldimethyläther*, farblose Nadeln aus A., F. 148—149° (vgl. HERZIG, HOFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 155; C. 1909. I. 659), und Veratrumsäure gespalten; die äth. Mutterlauge enthält *Methylquercetintetramethyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7 = \text{C}_{15}\text{H}_5\text{O}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_4$, gelbliche Nadeln, aus alkal. Lsg. durch S. abgeschieden, F. 184—185°, der über das *Acetyl-derivat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$, farblose Nadeln aus Eg., F. 178—180°, isoliert wird, und etwas *Quercetintetramethyläther*. — Aus der wss. Lsg. wird durch Aussalzen das Hauptprod. isoliert: *Quercetinpentamethyläther*, $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{O}_3(\text{OCH}_3)_5$, farblose Nadeln aus Aceton, F. 150—151°, der beim Kochen mit alkoh. KOH in Veratrumsäure und Methoxyfisetoldimethyläther zerlegt wird. — Die Äthylierung verläuft ähnlich. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1632—38. September. Leeds. Univ. Clothworkers Research Lab.)

FRANZ.

André Meyer, *Kondensation des Phenylisoxazolons mit Mesoxalsäureester*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 903—9. 20/9.—5/10. — C. 1910. II. 657.)

DÜSTERBEHN.

Adolf Kaufmann und Max Huber, *Über die Umwandlung der Chinatoxine in Chinaketone und deren Reduktion zu den Alkaloiden der Chinarinde*. Nach den Unters. von KAUFMANN (S. 269) wird in denjenigen Chinolin-4-ketonen, die eine Methyl- oder Methylengruppe benachbart der Carbonylgruppe enthalten, beim Behandeln mit Br oder Cl ein Wasserstoffatom durch ein leicht gegen Aminreste austauschbares Halogen ersetzt. Diese Rk. wird auf die strukturähnliche Chinatoxine übertragen. Es kann angenommen werden, daß auch in diesem Falle das Halogen an dem β -Kohlenstoffatom der Seitenkette substituiert, und durch intramolekulare Einw. des Halogens auf das Wasserstoffatom der Iminogruppe unter Eliminierung eines Moleküls S. der den Chinaalkaloiden eigentümliche Chinuclidinring regeneriert wird. Die Verss. bestätigen diese Annahme. Dihydrochinicin läßt sich unschwer in ein *Bromhydrochinicin* (I.) überführen; dieses gibt mit alkoh. KOH das Hydrochininon (II.). Ebenso läßt sich das Dihydrocinchonin stufen-



weise in ein *Bromhydrocinchonin* und weiter in das von RABE (LIEBIGS Ann.

364. 330; 373. 85; C. 1909. I. 1241; 1910. I. 2103) beschriebene *Hydrocinchoninon* (III.) überführen. Letzteres gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Ggw. von Löwsem Palladiumschwarz über 50% *Hydrocinchonin* (*Cinchotin*, IV.) und ca. 10% *Hydrocinchonidin*. Ein drittes Alkaloid konnte unter den Reduktionsprodd. bisher nicht aufgefunden werden. Die Vf. ziehen aus dem Ergebnis der Reduktion den Schluß, daß das Hydrocinchoninon kein quantitativ gleichförmiges Gemisch zweier Spiegelbildisomeren sein kann. Die Umwandlung des Hydrocinchoninons mit zwei asymm. Kohlenstoffatomen [(3) und (4)] in die Alkaloide mit vier asymm. Zentren [(1), (2), (3), (4) in Formel IV.] verläuft infolge der Asymmetrie des Moleküls einseitig — in asymm. Sinne —, und zwar werden von den vier theoretisch möglichen Konfigurationen diejenigen der Naturalkaloide, nämlich die des Hydrocinchonins in erster Linie u. die des Hydrocinchonidins in zweiter Linie, am meisten begünstigt.

Hydrocinchoninon. Beim Erhitzen von Hydrocinchonin mit Essigsäure. Dickfl. Öl; sll. in Ä. u. verd. A. — *Benzoylverb.* $C_{36}H_{28}O_2N_2$. Nach SCHOTTEN-BAUMANN in Ggw. von wenig Ä. Nadeln aus Lg.; F. 121–122°; zwl. in Ä., l. in sd. P.Ae. und A.; $[\alpha]_D^{23} = +8,8^\circ$ (in absol. A., $c = 6,17$). — Bei der Reduktion des Cinchoninons entsteht ein öliges Hydrocinchotoxol. — *Bromhydrocinchoninon*. Das HBr Salz entsteht beim Einblasen von Bromdämpfen in eine Lsg. von Hydrocinchonin in ca. 48%ig. HBr. — *HBr-Salz*, $C_{16}H_{22}ON_2Br \cdot 2HBr$. Gelbe Krystalle, F. ca. 198° (Zers.); ll. in W., weniger l. in A., unl. in Ä. — *Hydrocinchoninon* (III.). Beim Kochen des bromwasserstoffsäuren Bromhydrocinchoninons mit alkoh. Na-Alkoholat. Krystalle aus verd. A., F. 130°; zeigt Mutarotation: Anfangswert $[\alpha]_D^{21} = +73,7^\circ$, Endwert $[\alpha]_D^{21} = +75,8^\circ$ (in absol. A., $c = 4,12$). — *Pikrat*. F. 186°. — *Hydrochininon*. Beim Kochen des Hydrochinons mit verd. Essigsäure. Gelbes, halbfestes Öl. — *Bromhydrochininon* (I.). *HBr-Salz*, $C_{20}H_{25}O_2N_2Br \cdot 2HBr + H_2O$. Schwach gelblich gefärbte Nadeln aus A., F. 178°; färbt sich an der Luft dunkler. — *Hydrochininon* (II.). Aus dem bromwasserstoffsäuren Bromhydrochininon mit alkoh. Na-Alkoholat. Hellgelbe Nadeln aus Ä., F. 98–99°; sll.; zeigt Mutarotation: Anfangswert $[\alpha]_D^{21} = +83,08^\circ$, Endwert $[\alpha]_D^{21} = +73,29^\circ$ (in absolutem A.). — *Monopikrat*. F. 224°. — Schüttelt man eine alkoh. Lsg. des Hydrocinchoninons mit Wasserstoff in Ggw. von Löwsem Palladiumschwarz, so erhält man *Hydrocinchonin* (IV.) u. *Hydrocinchonidin*, die mit den natürlich vorkommenden Alkaloiden durch Krystallform, F. u. optisches Drehungsvermögen identifiziert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2913–24. 27/9. [12/7.] Genf. Univ. Lab. f. organ. Chem.) SCHMIDT.

F. Kehrman, E. Havas und E. Grandmougin, *Zur Kenntnis der Farbsalze der Azinfarbstoffe*. (Vgl. S. 879.) Im Anschluß an die Unters. über die Azin- u. Thiazinfarbbasen ist das Verhalten der entsprechenden Farbsalze, insbesondere das der Safranine, studiert worden. Das Material hierzu stammt aus den Arbeiten KEHRMANNs u. seiner Mitarbeiter. Die Einführung der spektroskopischen Methode ermöglicht eine bessere Interpretation der erhaltenen Farbumschläge. Es wird die Abhängigkeit der einzelnen Farben von der Stellung der Substituenten im Azin-, bezw. Phenylphenazoniumkomplex, sowie von der Säurekonzentration ermittelt. Die Farbstoffe werden in je 10 cem A. gel., zu der Lsg. wird konz. H_2SO_4 , bezw. 25%ig. oder 50%ig. Oleum hinzugefügt, bis ein Farbumschlag eintritt, u. aus der zugesetzten Säuremenge die Säurekonzentration berechnet. Die Ergebnisse, die beim Phenazin, Methylphenazoniumchlorid, Phenylphenazoniumchlorid, 3-Aminophenazin, Methylaposafranin, Aposafranin, 1-Aminophenylphenazoniumbromid, Pheno-safranin, 1,3-Diaminophenylphenazoniumbromid, 3,7-Diaminophenylphenazoniumchlorid

rid und 3,11-Diaminophenylphenazoniumchlorid erhalten worden sind, sind im Original in einer Tabelle zusammengestellt, auf die hier verwiesen wird.

Aus der Zusammenstellung ergibt sich zunächst, daß die Anzahl der Farben mit der Zahl der in dem betreffenden Farbstoff vorhandenen basischen Gruppen übereinstimmt. Die Erklärung dafür ist in der verschiedenen Basizität der einzelnen basischen Gruppen zu suchen, welche die Salzbildung der einzelnen Gruppen nur stufenweise erfolgen läßt. Der Übergang einer basischen Gruppe in die Salzform bewirkt dann den Farbenumschlag, der der äußere Ausdruck dieser Umwandlung ist. Hierin ist eine Illustration der bekannten Tatsache zu sehen, daß durch die Salzbildung, d. h. durch den Übergang des dreiwertigen Stickstoffs in den fünfwertigen, seine auxochrome Wrkg. aufgehoben wird. Es läßt sich nun leicht diejenige Aminogruppe feststellen, die in die Salzform übergegangen ist, da anzunehmen ist, daß z. B. das zweite Salz eines Diaminophenylphenazoniumsalzes mit dem ersten Salz eines Monoaminokörpers übereinstimmende Farbe zeigen kann. Dies ist tatsächlich der Fall bei der zweiten Farbe der 1,3- oder 3,7- oder 3,11-Diaminokörper, die mit der Aposafrafinfarbe spektroskopisch fast identisch ist.

Abweichungen von dieser Regel machen Umlagerungen wahrscheinlich. So dürfte die blaue Farbe des zweiten Salzes des Phenosafranins durch einen Übergang der o-chinoiden Form in die p-chinoide zu erklären sein. Wird durch Zusatz einer stärkeren S. auch die zweite Aminogruppe des Phenosafranins in die Salzform übergeführt, so geht das Molekül wieder größtenteils in den o-chinoiden Zustand über; die entstehende grüne Farbe ist wahrscheinlich eine Mischung des o-chinoiden gelben Körpers mit dem p-chinoiden blauen. Ist eine solche p-chinoide Form nicht vorhanden, wie beim 1,3-Diaminoderivat, so ist die dritte Farbe auch normalerweise gelb. Die Vernichtung, bzw. Verminderung des auxochromen Charakters tritt nur bei der B. der Salze der Aminogruppe ein, während die B. der Salze des Phenazinstickstoffs von einer Farbvertiefung begleitet ist. Daher zeigen alle amidierten Phenazinverb. in genügend konz. S. nahezu die gleiche rotbraune Farbe des Disalzes der Muttersubstanz. Eine auffallende Tatsache ist die äußerst geringe Basizität aller salzbildenden Gruppen, mit Ausnahme der einen, die die n. Farbe bedingt. Die anders gefärbten Salze existieren nur in ganz starken sauren Lsgg. u. werden bei der Verdünnung hydrolysiert. Dies tritt besonders bei den Aminogruppen, die in 3 oder 6 (in p zum Azinstickstoff) stehen, weniger bei der Aminogruppe in 2-Stellung (in m zum Azinstickstoff) ein. — Eine besondere Stellung nimmt die Aminogruppe im Phenylkern (11) ein. Diese hat auf den Komplex keinen Einfluß; sie behält ihre n. Basizität bei und bildet bei Zusatz von verd. S. sofort das Salz. Ihr auxochromer Einfluß ist gering, gleichgültig, ob sie frei oder in Salzform vorliegt. Auch in bezug auf die Verstärkung der Basizität spielt diese Gruppe keine Rolle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2802—8. 27/9. [13/8.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ. Mülhausen i. E. Organ. Lab. d. Höheren Chemischule.)

SCHMIDT.

Kwanji Tsuji, *Über den partiellen Abbau der Hefenucleinsäure durch den Preßsaft des Cortinellus edodes*. Während der zum Sieden erhitzte Preßsaft von Cortinellus edodes keine Wrkg. auf nucleinsaures Natrium hat, bildet sich bei 7-tägigem Stehen von Hefenucleinsäure mit dem Preßsaft bei Bruttemp. Guanosin. Dieses Resultat und das Ergebnis der Unterss. von KIKKOJI (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 201; C. 1907. I. 1340) weisen darauf hin, daß in Cortinellus mehrere auf ganz bestimmte Abbaustufen der Nucleinsäure eingestellte Fermente enthalten sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 379—81. 30/9. [16/8.] Kyoto. 3. med. Klinik u. med.-chem. Inst. d. Kaiserl. Univ.)

FÖRSTER.

Physiologische Chemie.

W. Nernst, *Über die Rolle des Stickstoffs für das Leben*. Vortrag über die Rolle, die der Stickstoff in den Organismen spielt, über Düngung des Ackerbodens u. über die künstliche Herstellung von Nahrungs- u. Futtermitteln. (Chem.-Ztg. 37. 1259—61. 14/10. [1/10.*] Berlin-München.) JUNG.

M. Krause, *Über Ricinodendron Heudelotii (Baill) Pierre, Euphorbiacee aus Kamerun*. Aus den Kernen der genannten Pflanze wird ein hellgelbes, zur Nahrungsmittelbereitung und Seifenfabrikation geeignetes Öl gewonnen, daß nach einiger Zeit salbenartig erstarrt. Das Öl hat schwachrocknende Eigenschaften, etwa wie Mohnöl. Die Rückstände sind Kraftfuttermittel. Das Öl ergab folgende Werte: $D = 0,9333$; Erstarrungspunkt: -22° ; Brechungsexponent bei $17,5^{\circ}$ des Ätherauszuges: $n = 1,5070$; des Preßöles: $n = 1,5068$; Jodzahl 123,9; Verseifungszahl 189,9. Das Öl ähnelt dem Öl der Mankettinüsse. (Chem.-Ztg. 37. 1254—55. 11/10.) JUNG.

Armand Gautier und P. Clausmann, *Das Fluor im tierischen Organismus*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 909—24. 20/9.—5/10. — C. 1913. II. 58. 59. 971.) DÜSTERBEHN.

Shozo Toda und Katsuta Taguchi, *Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des Froschharns*. I. Mitteilung. Zur Unters. diente der Harn von Sommerfröschen (*Rana esculenta*); er ist dünnflüssig, wasserklar und fast farblos, in dickerer Schicht blaßgelb. Er zeigt in den meisten Fällen saure Rk. gegen Lackmus, zuweilen auch neutrale und alkal. Das spezifische Gewicht schwankt bei $23-26^{\circ}$ zwischen 1,0009—1,0018. Die molekulare Konzentration des Froschharns wurde zu 0,057, der osmotische Druck zu 1,27 Atm. gefunden. Der Mittelwert der elektrischen Leitfähigkeit betrug $0,78 \times 10^{-3}$. 100 g Harn enthielten im Mittel von 13 Unterss. 0,193 g organische Stoffe und 0,053 g Asche; in 100 cem waren 0,0467 g wasserlösliche und 0,0053 g wasserunl. Salze vorhanden. Unter den Mineralstoffen sind in größerer Menge Phosphorsäure und Natrium vertreten. Das Verhältnis Natrium zu Kalium ist 1,7 : 1. Calcium, Magnesium, Schwefelsäure und Chlor sind in geringerer Menge vorhanden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 371—78. 30/9. [16/8.] Kyoto. Med.-chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

E. S. London, *Weitere Untersuchungen über die Verdauung und Resorption unter normalen und pathologischen Verhältnissen*. Neben einer Fortsetzung der Unterss. über das Schicksal der Nahrungsprodd. auf ihrem Verlaufe durch den Verdauungskanal (vgl. LONDON, Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 369; C. 1913. I. 723) wurde der Anfang der außerhalb des Darmes gelegenen Bahn der Resorptionsprodd. in die Unters. einbezogen. — *Findet eine Resorption von Nahrungssubstanzen aus dem Magen statt?* (von J. S. Tschekunow). Eiweißstoffe verlassen den Magen mit Überschuß an Stickstoff; der Gehalt an Amid-N beträgt 11—18%. Die Glykosemenge erfährt auf ihrem Wege durch den Magen keine Abnahme. — *Zur Kenntnis der Resorptionsprodukte des Eiweißes* (von N. A. Dobrowolskaja). Während der Verdauung steigt der Gehalt an Amidstickstoff sowohl in dem Pfortaderblute, als auch in dem peripheren Blute an, im allgemeinen im ersteren mehr als im zweiten; das Ansteigen ist ungleichmäßig und inkonstant. — *Untersuchungen über den Gehalt an Amidstickstoff im peripheren Blute während der Verdauung* (von A. D. Wolkow) ergaben in allen Stadien der Verdauung sowohl bei normalen, als

anormalen Verhältnissen einen relativ geringen Zuwachs von Amidstickstoff (ca. 4 mg auf 100 ccm Blutserum). — *Zur Lehre über den Einfluß der chirurgischen Veränderungen des Magens auf die Verdauungsprozesse* (von S. F. Kaplan). Der Pylorusabschnitt ist für die rechtzeitige Entleerung des Magens unersetzlich. Salzsäure verstärkt beim antrumlosen Hunde den Verlauf der Verdauung, Soda beim normalen und antrumlosen Hunde; vom Darm aus regt Soda die Magensekretion nicht an; Salzsäure übt auf den Fundusabschnitt eine erregende, auf den Pylorusabschnitt eine hemmende Wrkg. aus. Bei partiellen Resektionen des Magenfundus wird die Evakuierung des Magens bedeutend beschleunigt; aus der Milch wurden in 1 Stde. 87—100% des Zuckers ausgeschieden; vom Fett wurden 76—95%, statt 3—6% vor der Operation, ausgeschieden.

Zur Kenntnis der Verdauungsprozesse bei Darmaus- und -umschaltungen (von P. P. Brjuchanow). Bei Jejunumresektion erlitt die Ausscheidungskurve keine Änderung, die Gesamtausscheidung vergrößerte sich bedeutend. Bei gleichzeitiger Verabreichung von Tannalbin und Opium nahm der Gehalt der Fistelausscheidung an Stickstoff, Zucker und Fett nach der Jejunumresektion ungefähr um das Doppelte zu, wobei die verstärkte Exkretion noch mehr vergrößert war. Bei Umkehrung des Jejunums geht der Chymustransport normal vor sich. — *Die Bedeutung der Anomalien im Bestande des Mageninhaltes für den Verlauf der Verdauung* (von B. S. Krym). Durch Ersatz eines Teiles des Fleischpulvers (18—75%) durch seine Verdauungsprodd. wurde keine Beschleunigung der Magenentleerung erzielt; ein Überfluß von Salzsäure im Mageninhalt hemmt die Entleerung. — *Verdauungsversuche mit Magenmilch* (von Z. O. Mitschnik) bezweckten, den hohen Heileffekt zu erklären, den Peptomilch, als einziges Nahrungsmittel bei Säuglingen gereicht, bei starken Verdauungsstörungen bewirkt. — *Weitere Untersuchungen zur Erforschung der physiologischen Bedeutung des Netzes* (von M. R. Gillels) ergaben die Wahrscheinlichkeit der Annahme, daß die physiologische Funktion des Netzes nach dessen Ausschaltung durch das Mesenterium kompensiert wird. — *Zur Kenntnis der selbständigen Absonderung verschiedener Verdauungsdrüsen bei normaler und defekter Verdauung* (von P. P. Brjuchanow). Bei Einspritzung von neutralen, sauren und alkal. Wittepeptonlsgg. in das Jejunum gaben die Drüsen des Verdauungstraktes selber keine Rk.; Absonderung von Galle wurde mit wss. und mit salzsaurer ($\frac{1}{10}$ -n.) Lsg. erzielt, nicht durch alkal.; eine Absonderung des Pankreas wurde nur mit salzsaurer Lsg. erreicht. — *Maximale Reduktion des Verdauungstraktes* (von S. F. Kaplan). Verss. über den Grad der Inanspruchnahme des Darmes bei Magenausschluß. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 313—70. 30/9. [2/8.] St. Petersburg. Patholog. Lab. d. Kaiserl. Inst. f. experim. Med.) FÖRSTER.

Junichi Mayesima, *Über die Resorption der Hefenucleinsäure nach ausgedehnter Resektion des Dünndarmes beim Hunde*. Um zu untersuchen, wie weit sich der Dünndarm entfernen läßt, ohne daß die Ausnutzung der Nucleoproteide irgend eine Störung erfährt, wurde ein Ausnutzungsvers. mit Hefenucleinsäure an einem Hunde ausgeführt, dessen Dünndarm bis zu 90% seiner ganzen Länge entfernt war. Die Resorption ging unter den angegebenen Bedingungen ohne wesentliche Störung vor sich. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 418—22. 30/9. [22/8.] Kyoto. Med.-chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

S. Dezani, *Untersuchungen über die Genese des Cholesterins*. Weiße Mäuse wurden mit cholesterinfreier (mit A. und Ä.) extrahierter Nahrung (Mischung von Mehl und Casein) gefüttert. Sie zeigten gegenüber den mit dem gleichen, jedoch nicht extrahierten Futter ernährten Tieren eine erhebliche Unterernährung (Gewichtsabnahme von 41%), sie starben nach 18—19 Tagen. Die Cholesterinbest.

ergab bei den lipoidfrei ernährten Tieren eine Verminderung des Cholesteringehaltes von 15%, welches sich unverändert in den Faeces fand. (Giornale della R. Accad. di Torino [4] 19. Sep. v. Vf. 10 SS. 1/9. [25/4.*] Turin. Lab. di materia medica e jatrochimica della R. Univ.) GUGGENHEIM.

Hugo Schulz, *Über den Einfluß des santonsauren Natrium auf die Fähigkeit, Hell und Dunkel bei derselben Farbe zu unterscheiden.* 2. Mitteilung. *Digitalis.* (Vgl. S. 601). Die Unterss. des Vf.s zeigen, daß *Digitalis* die Fähigkeit besitzt, bei gesunden Menschen das Unterscheidungsvermögen für Hell und Dunkel bei Grün zu modifizieren. Über Einzelheiten vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 154. 140—62. 6./10. Greifswald. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

A. Kuyser und I. A. Wysenbeck, *Über Entgiftungserregung und Entgiftungshemmung.* Die Ergebnisse der Arbeit sind in den folgenden Sätzen zusammengefaßt. Am überlebenden Darm und Uterus von Katze, Kaninchen, Meerschweinchen und Ratte läßt sich nach Vergiftung mit großen Dosen Physostigmin, Pilocarpin, Muscarin, Tyramin, Histamin und Suprarenin beim Ersatz der Gifflösung durch reine Außenflüssigkeit von neuem das Auftreten der für das betreffende Gift charakteristischen Reaktion beobachten. Bei der Verwendung erregender Gifte kommt es zur „Entgiftungserregung“, bei der Verwendung hemmender Gifte zur „Entgiftungshemmung“. Nach den bisher vorliegenden Tatsachen kann dieses Phänomen auf das Auswandern des Giftes aus dem Organ in die Außenflüssigkeit bezogen werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 154. 16—38. 6./10. Utrecht. Pharmakol. Inst. der Reichsunivers.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Rosenblatt und Frau Rosenblatt, *Einwirkung der Säuren auf die alkoholische Gärung.* (II. Mitteilung.) (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1363; C. 1910. II. 238.) Die Befunde von JOHANNESSEN (Biochem. Ztschr. 47. 97; C. 1913. I. 455) weichen, soweit es sich um die Stärke der paralyisierenden Wrkg. der SS. handelt, nur wenig von denjenigen der Vf. ab, zeigen aber bezüglich der molekularen Konzentration der paralyisierenden Mengen wesentliche Abweichungen von diesen. Die Erklärung für diese Unterschiede in den quantitativen Befunden ist nach Ansicht der Vf. in erster Linie in der geringeren Widerstandsfähigkeit der von JOHANNESSEN benutzten Hefe zu suchen. — Die Angabe von JOHANNESSEN, daß gewisse Mengen von Fettsäuren die alkoh. Gärung begünstigen, hat die Vf. veranlaßt, die Wrkg. von kleinen Mengen freier SS. und saurer Salze auf die alkoh. Gärung zu studieren. Es ergab sich, daß die freien SS. (HCl, Ameisen-, Essig-, Propion-, n-Butter-, Wein- und Citronensäure, H₂SO₄ und H₃PO₄), sowie KHSO₄ in geringen Mengen keine begünstigende Wrkg. auf die alkoh. Gärung ausüben. In größeren Mengen sind diese SS. bis zu einer gewissen Grenze wirkungslos auf die Gärung, um jenseits dieser Grenze hemmend auf die Gärung zu wirken. Dagegen zeigte es sich, daß das Monokaliumphosphat, -oxalat und -citrat, das Dikaliumcitrat und das Mononatriumtartrat in geringen Mengen eine günstige Wrkg. auf die alkoh. Gärung besitzen.

Die Verschiedenheiten in den Angaben der Forscher über die günstige und ungünstige Wirkung der SS. auf die alkoh. Gärung dürften also entweder auf die Arbeitsweise oder die Rasse der benutzten Hefe zurückzuführen sein. Das ungleiche Verhalten der verschiedenen Hefen kann seinen Grund in einer verschiedenen Durchlässigkeit der Zellmembran für die sauren Reagenzien oder in einer

ungleichen Empfindlichkeit der Enzyme gegenüber der Rk. des Milieus haben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 924—29. 20/9.—5/10. Lab. von GABRIEL BERTRAND.) DÜSTERBEHN.

Hugo Kühl, *Beobachtungen über die Einwirkung chemischer Stoffe auf das Wachstum der Schimmelpilze*. Lichtgrüne Schleier, die sich in gesättigter Na-Phosphatlg. gebildet hatten, erwiesen sich als von *Penicillium glaucum* herrührend, ebenso schwarze organische Massen in 20% ig. Na-Acetatlg. als *Mucor mucedo*. Es gelang Vf., in sterilem, 0,2% H_2SO_4 enthaltendem Leitungswasser Sporen von *Penicillium glaucum* zum Auskeimen zu bringen; HCl hat diesem Pilz gegenüber entwicklungshemmendere Eigenschaften als H_2SO_4 ; doch genügt eine 0,2% ig. Konzentration bei 2-stdg. Einw. nicht, das Wachstum zu vernichten. Viele organische SS. dienen den Schimmelpilzen als Energiequelle. So fand Vf. auf Gerbsäure *Aspergillus niger*. Gute Substrate bilden auch Weinsäure-, Apfelsäure- und Milchsäurelgg. Im Gegensatz zu den Schimmelpilzen stehen die Spaltpilze, die, mit Ausnahme der acidotoleranten und acidophilen, durch S. im Wachstum gehemmt werden. Als Beispiel wird die Milchsäuerung angeführt, durch die die Entw. der Fäulnisbakterien hintangehalten wird. Gegenüber Formaldehyd verhalten sich die Schimmelpilze sehr verschieden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 347—49. 30/9. [13/8. Kiel.) RÜHLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Wolff, *Blaue Milch*. (Vgl. S. 1246). Zusammenfassende Besprechung der Ursachen für die B. blauer Milch. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 571—74. Kiel.) RÜHLE.

L. Lindet, *Löslichkeit der Eiweißstoffe der Milch in den Bestandteilen des Serums; Rückgang ihrer Löslichkeit unter dem Einfluß des Calciumchlorids*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 929—35. 20/9.—5/10. — C. 1913. II. 1247. 1320.) DÜSTERBEHN.

T. R. Hodgson, *Bemerkung über Kaffee und Zichorie*. Beide ziehen, unter den im Kleinhandel üblichen Bedingungen für sich oder im Gemisch miteinander aufbewahrt, schnell Feuchtigkeit an, so daß ein Höchstwert von 6% für den Wassergehalt nicht aufrecht gehalten werden kann. (The Analyst 38. 454—55. Oktober.) RÜHLE.

Karl Micko, *Über Speisewürzen und Bouillonwürfel*. I. Mitteilung. Die wichtigsten Stoffe für die Herst. von Bouillonwürfeln sind Fleischextrakt und Suppenwürzen. Unter den Speisewürzen haben die größte Bedeutung gewonnen die durch Hydrolyse von Eiweißstoffen hergestellten; Hauptvertreter dieser Art ist MAGGIS Suppenwürze. Auffallend ist, daß sich bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen Körper bilden, die einen Geschmack nach Fleischbrühe oder -extrakt zeigen. Vf. geht auf diese Erscheinung an Hand der darüber vorliegenden Literatur u. eigenen Verss. näher ein; es ergibt sich, daß solche Geschmackstoffe entstehen, einerlei ob die Hydrolyse mit HCl oder H_2SO_4 erfolgt, und daß die fraglichen Stoffe mehr Geschmack- als Geruchstoffe sind. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um *Aminosäuren*, wie auch E. FISCHER meint. Da dieselben Abbauprodukte aus tierischen und pflanzlichen Eiweißstoffen entstehen, ist es verständlich, daß die Industrie beiderlei Arten der Eiweißstoffe zur Herst. von Würzen benutzt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Geschmackstoffe der Speisewürzen und der Fleischextrakte wenigstens zum Teil einander nahestehen. Feststeht auch, daß die im Handel befindlichen Speisewürzen mit Geschmack nach Fleischextrakt durchweg aus Stoffen

mit verhältnismäßig hohem Gehalte an N hergestellt werden; sehr wahrscheinlich sind diese Geschmacksstoffe N-haltige Körper. Wenn indes auch Speisewürzen u. Fleischextrakte geschmacklich einander ähnlich sind, so besitzen sie doch eine derartig verschiedene summarische Zus., daß beide in dieser Richtung nicht miteinander verwechselt werden können.

Die durch Hydrolyse von Eiweißstoffen hergestellten Speisewürzen sind fl. oder Pasten und heißen meist Suppenwürzen. Sie enthalten natürlich keine gerinnbaren und keine unl. Eiweißstoffe mehr; der mit $ZnSO_4$ (*Albumosen*) aussalzbarer Anteil der N-Verbb. ist nur klein, *Peptone* sind nicht oder nur in geringer Menge vorhanden. Auch der Gehalt an *Xanthinbasen* ist nur gering. Dagegen entwickeln die Suppenwürzen bei der Dest. mit MgO oft erhebliche Mengen NH_3 . Der Gesamt-N, bezogen auf 100 Tle. fettfreie organische Substanz, beträgt im Durchschnitt etwa 14,5% (etwa entsprechend dem gleichen Werte beim Fleischextrakt). *Kreatinin* enthalten die Würzen nicht oder nur in sehr geringer Menge, die in der Regel von kleinen Zusätzen von Fleischextrakt herrühren dürften. Der Gehalt an P_2O_5 hängt von dem verwendeten Eiweißmaterial ab, er ist geringer als in Fleischextrakten. Es werden noch kurz besprochen die Sojawürze und die Hefenextrakte. Erstere entsteht durch eine Art Gärung u. die vegetative Tätigkeit eines Schimmelpilzes; durch beide Vorgänge werden die Eiweißstoffe der Sojabohne abgebaut; die Sojawürze enthält im Gegensatz zu den anderen besprochenen Würzen einen größeren Gehalt an *Kohlenhydraten* und ferner *Milchsäure*. Die Hefenextrakte lassen sich durch ihren Gehalt an *Hefengummi* leicht nachweisen (vgl. Vf. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel. 8. 225; C. 1904. II. 913). Die N-Zahl der organischen Substanz ist im Vergleich mit den durch Hydrolyse von Eiweißstoffen entstandenen Würzen und im Vergleich mit Fleischextrakt geringer; die *Xanthinkörper* haben aber im Hefenextrakte einen größeren Anteil am Gesamt-N als im Fleischextrakte und setzen sich hauptsächlich aus *Guanin* und *Adenin* zusammen, im Gegensatz zum Fleischextrakte, in dem das *Hypoxanthin* vorwaltet.

Weiterhin wird die Beurteilung von Bouillonwürfeln besprochen, insbesondere die Frage, wieviel Extraktivstoffe des Fleisches oder Fleischextrakt ein Prod. enthalten muß, um noch als Bouillonwürfel gelten zu können. Für den Nachweis von Fleischextrakt kommt das *Kreatinin* zunächst in Betracht. Es empfiehlt sich, das Gesamtkreatinin auf 100 Tle. fettfreie organische Substanz zu berechnen und den Gesamtkreatinin-N auf 100 Tle. Gesamt-N, letzterer Wert wird als „Gesamtkreatinin-N-Zahl“ bezeichnet. Sie liegt beim Fleischextrakt im allgemeinen bei 20 und auch darüber; das Gesamtkreatinin beträgt etwa 10% der organischen Substanz. Von den Verf. zur Best. des Gesamtkreatinins hat das Inversionsverf. nach BAUR und BARSCHALL (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt. 24. 552; C. 1906. II. 1351) vor dem Verf. von GRINDLEY (vgl. GERET, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 570; C. 1913. I. 48) den Vorzug, daß eine größere Menge Extrakt verwendet wird, also eine bessere Durchschnittsprobe erzielt werden kann. Gut brauchbar zur Beurteilung ist auch die Best. des Xanthinkörper-N; er beträgt gewöhnlich beim Fleischextrakt 6—8 Tle. auf 100 Tle. Gesamt-N; er ist bei den Speisewürzen sehr niedrig und kann bei Hefenextrakten höher als bei jenen sein. Wegen dieser Best. im einzelnen vgl. Original. Weitere Anhaltspunkte für die Beurteilung bietet der NH_3 -Stickstoff, der bei dem Fleischextrakte bedeutend niedriger (nicht über 6% des Gesamt-N) als bei den durch Abbau von Eiweißstoffen gewonnenen Speisewürzen ist; ferner kommt der Gehalt an *Albumosen* und an P_2O_5 in Betracht, der bei den besprochenen Suppenwürzen niedriger als beim Fleischextrakte ist. Die analytischen Zahlen lassen somit einen Zusatz von Suppenwürze zu Bouillonwürfeln, wenn er gegenüber dem Gehalte an Fleischextrakt nicht unbedeutend ist, erkennen.

Auf die in Tabellen zusammengestellten Analysen verschiedener solcher Würzen sei verwiesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 321—39. 1/10. [21/6.] Graz. Staatl. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.) RÜHLE.

Sebastiano Condelli, *Spontane Zersetzung des Saccharins*. Bezugnehmend auf die Arbeiten von CARLINFANTI u. SCELBA (Boll. Chim. Farm. 51. 505; C. 1913. I. 186) berichtet Verf. über eigene Erfahrungen und nach der Literatur über die spontane Zers. des Saccharins in Nahrungsmitteln und über seine Best. Er kommt zu folgenden Schlüssen: Ist das Saccharin in Nahrungsmitteln nur in kleinen Mengen vorhanden, so lassen sich die Methoden, die auf Hydrolyse beruhen, nicht anwenden. Diese eignen sich nur zum Nachweis großer Mengen oder zu orientierenden Verss. Die Behauptung CARLINFANTIS und SCELBAS, daß Saccharin in Nahrungsmitteln keiner Zers. unterliegt, ist unhaltbar. (Boll. Chim. Farm. 52. 639 bis 646. September. Livorno. Chem. Lab. der Zollverwaltung.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

Oscar Hertwig, *Zur Radiumbiologie*. Zusammenfassender Bericht über die Wrkg. der radioaktiven Körper und der Strahlungen auf normale u. pathologische Gewebe, erstattet für den XVII. Internationalen Kongreß der Medizin, London 1913. (Die Naturwissenschaften I. 873—78. 12/9. Berlin.) FÖRSTER.

Ferdinand Flury, *Beiträge zur Chemie und Toxikologie der Trichinen*. Nach den ausgeführten chemischen und toxikologischen Unterss. beruht das Wesen der Trichinosis im Stoffwechsel der in die Muskeln des Trichinenwirtes eingewanderten Trichinen. Die Muskeln bieten infolge ihres Glykogengehaltes günstige Verhältnisse für die Entw. der Trichinen, deren Stoffwechsel im wesentlichen in der Aufnahme u. im Abbau von Kohlenhydraten besteht. Diese anaerob verlaufenden Umsetzungen führen zur B. u. Ausscheidung unvollständig abgebauter Endprodukte, unter denen freie Fettsäuren vorherrschen. Gleichzeitig erleidet der trichinöse Muskel tiefgreifende Veränderungen seiner chemischen Zus. Im weiteren Verlauf der vielfach an Autolyse erinnernden Vorgänge kann es zu ausgedehnter Einschmelzung von Muskelsubstanz und je nach der Gegenreaktion des Organismus zu mehr oder weniger komplizierten Störungen kommen. Belege für diese Auffassung der Trichinosis ergaben sich durch die chemische Unters. (Best. des Kreatins, der Purine, des NH_3 , des Glykogens, der Milchsäure, der flüchtigen SS.) trichinöser Muskeln und Organe, sowie durch das Verhalten des Blutes und des Harns bei der Trichinosis.

Diese analytischen Ergebnisse, welche die obenerwähnte Auffassung über den Verlauf der trichinösen Erkrankung rechtfertigen, erklären auch zum Teil die bei der Trichinosis auftretenden pathologischen Erscheinungen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 164—213. 5/9. Würzburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Ferdinand Flury und **Hermann Groll**, *Stoffwechseluntersuchungen an trichinösen Tieren*. Durch Stoffwechseluntersuchungen an Hunden, Katzen u. Kaninchen konnte der Beweis geliefert werden, daß die Trichinosis von einschneidenden Störungen im Stoffwechsel (Wasserhaushalt, N-Umsatz, Purinbasen und Kreatinstoffwechsel) begleitet sein kann, deren Auftreten zeitlich zusammenfällt mit der Einwanderung der jungen Parasiten in die Körpermuskulatur, ihrem Wachstum u. ihrer Entw. zur Kapseltrichine. Als chemischer Ausdruck der schweren Schädigung des Wirts geben sie ein anschauliches Bild von der Zerstörung der befallenen

Muskelfasern und der darauffolgenden Rk. des Organismus, die bei normalem Verlaufe der Krankheit nach einer Periode der Retention zur Resorption und Ausscheidung der Zerfallsprodukte führt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 214 bis 232. 5/9. Würzburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

Rudolf Meyer, *Zur erweiterten Anwendung des Refraktometers in der pharmazeutischen Praxis*. Vf. weist auf den Wert refraktometrischer Bestst. für die Beurteilung pharmazeutischer Präparate hin. Benutzt wurde das ABBÉsche Eintauchrefraktometer von ZEISS und das PULFRICHsche Refraktometer von WOLZ. Untersucht wurden u. a. friischer Himbeer- und Kirschsafte, Carbolwasser, Vaselineöl, fl. Paraffin, destillierte WW., Citronensäurelsgg., Honig, Kalilauge, Holzessig, Ameisensäure, A., Holzgeist, alkoh. Fl., Extrakte, Tinkturen, Öle, Ichthyol, Sirupe, Dekokte, Infusa etc. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Apoth.-Ztg. 28. 810—13. 8/10.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. Adhäsol wird eine nach den Angaben von Dr. DREUW hergestellte, klebende, lanolinhaltige, kautschukfreie Salbengrundlage genannt, welche auf dem Wasserbade fl. wird und an der Luft zu einem Salbenpflaster erhärtet. — *Bismethylaminotetraminoarsenobenzolchlorhydrat*, ($C_{14}H_{14}N_6As_2Cl_4$), stellt ein schwefelgelbes Pulver dar, welches in zugschmolzenen, evakuierten oder mit einem indifferenten Gas gefüllten Röhren unverändert bleibt, 26,5% As enthält und in k. W. langsam, aber klar mit saurer Rk. l. ist. Aus diesen Lsgg. wird die freie, leicht oxydable Base durch Ätzalkali und Alkalicarbonate gefällt; in überschüssigem Ätzalkali ist sie unl., in überschüssigem Alkalicarbonat dagegen l. Ist ein brauchbares Mittel gegen Spirochaeten. — *Chelonidin* ist Schildkrötentuberkulin, welches wie das KOCHsche Altuberkulin von Schildkrötentuberkelbacillen gewonnen wird. — *Chelonisol* ist eine Aufschwemmung von Schildkrötentuberkelbacillen, deren Stamm avirulent und atoxisch gemacht worden ist, in physiologischer Kochsalzlg. — *Kephalosan* ist ein neuer Name für Kephalidon. — *Sennax* (s. u.) wird ein SennaglucoSID aus den Senneblättern genannt, welchem neben dem unl. Sennoid von Tambach die abführende Wrkg. der Droge zukommt. Gelbrotes, amorphes, hygroskopisches, in W. und verd. A. ll. Pulver. — *Trastomal* werden neue darmlösliche Gelatine kapseln genannt. — *Wisbala* ist eine neue Wismut-Bolus-Brandbinde.

Cresepton Pearson ist ein dem Creolin ähnliches Prod. — *Eisenjodocitin* enthält pro Tablette 0,0075 g Jod und 0,0015 g Fe in anorganischer Bindung, sowie 0,041 g Lecithin. Eisenjodocitin mit Arsen enthält außerdem 0,0002 g As_2O_3 . — *Erysol* ist ein Gemisch von Carbolsäure und Campher, eine ölige, wasserhelle, nicht ätzende Fl., die nicht nach Phenol, sondern nur nach Campher riecht. — *Fulmargin* wird ein durch elektrolytische Zerstäubung gewonnenes kolloidales Silberpräparat genannt. — *Glykobrom* ist das Glycerid der bromierten Zimtsäure, weißes, amorphes, geschmackloses, bei 66—68° schm. Pulver, welches nahezu 50% Brom enthält, in W. unl., in A. swl., in Ä. und Chlf. ll. ist. — *Katapyrin* heißen Tabletten, welche Pyramidon u. Acetylsalicylsäure enthalten. — *Pyoberescin* wird ein Mittel gegen den ansteckenden Scheidenkatarrh der Kühe genannt. — *Theoform* ist ein Kondensationsprod. von Theobromin mit Formaldehyd absplattendes Körpern, dem 20% Citronensäure zugesetzt sind. Weißes, stark bitter schmeckendes, in W. zu 2% l. Pulver mit 68,4% Theobromin. — *Tricalcol* ist ein kolloidales, phosphorsaures Kalkeiweißpräparat, das zur Darst. kalkreicher Eiweißmilch Ver-

wendung finden soll. Weißes, geruch- und geschmackloses Pulver mit ca. 20% Tricalciumphosphat und 10,5% N; löst sich auf Zusatz geringer Mengen Na_2CO_3 oder NaHCO_3 zu einer opalisierenden, in der Siedhitze beständigen Fl. — *Tubolytin* ist eine aus Tuberkelbacillenkulturen ohne Anwendung höherer Temp. und angreifender Chemikalien hergestellte Fl., deren Tuberkulinwert bei subcutaner Prüfung etwa $\frac{1}{5}$ Alt-Tuberkulin entspricht, bei intracutaner Prüfung diesem ziemlich gleichkommt. Der Verdampfungsrückstand des Tubolytins ist etwa 100mal, der Aschegehalt etwa 29mal, der N-Gehalt etwa 43mal niedriger als beim Alt-Tuberkulin. — *Tussobromin*, ein Keuchbustensirup, enthält Bromoform, Aconit, Tolubalsam und Kodein.

Blnotin heißen Kapseln, welche u. a. Sandelöl, Myrrhe, Campher, bezw. Benzoesäure und Hexamethylenetetramin enthalten. — *Tussalvin* ist eine gebrauchsfertige Lsg. von Hydrochininchlorhydrat in 0,8%ig. Kochsalzlg. — *Cyprin* ist ein aus Cypressenöl hergestelltes Linderungsmittel bei Keuchhusten. — *Sinemellitpastillen* sollen ein Extrakt aus *Peumus Boldus* Molina, Heidelbeerenextrakt, MgO_2 u. Hefe enthalten. — *Emulsio Angier* enthält 34,7% KW-stoffe des Petroleums, 0,65% Nabenzoat, 1,13% Ca-Hypophosphat, 0,87% Na-Hypophosphat, Glycerin und Gummi; dient als reizlinderndes Mittel bei Katarrhen. — *Euthalatin*, ein Mittel gegen Seerkrankheit, besteht aus Kapseln, welche Kaffein, Theobrominum Natriosalicylicum und Campher enthalten, und aus Tabletten, welche Brom und diäthylbarbitursäures Na enthalten. — *Toxynon* ist acetaminomercuribenzoesaures Na, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NHCOCH}_3)^1(\text{COONa})^2(\text{HgO})^4$, welches 48% Hg enthält, in k. W. zwl., leichter in Kochsalzlg., ll. in verd. Piperazinlg. ist; dient, in physiologischer Kochsalzlg. gel., zu intravenösen Injektionen bei Syphilis. — *Sennaz* (s. o.) reduziert in der Hitze FEHLINGSsche Lsg., gibt die Pentosenrk. mit Furfurol, nicht aber die BORNTÄGERSche Rk. — (Pharmaz. Ztg. 58. 563—64. 16/7. 631—32. 9/8. 669. 20/8. 697. 30/8. 708. 3/9. 729. 10/9. 751. 17/9.)

DÜSTERBEHN.

Georg Cohn, *Die Eiweißstoffe und ihre Spaltprodukte als Arzneimittelträger*. Nach einer Literaturzusammenstellung über die wichtigsten arzneilich gebrauchten Eiweißstoffe (Albumin, Albuminosen, Peptone, Nuclein, Gelatine) u. ihre Spaltungsprodukte beschreibt Vf. ihre Verbb., die therapeutische Verwendung finden. Die Arbeit gliedert sich in a) Verbb. mit Metalloiden (Halogene, Schwefel- und Selenverbb., Arsenverbb., Phosphorverbb.); — b) Verbb. mit Metallen (Wismut, Silber, Quecksilber, Eisen und andere Metalle). — c) Verbb. mit organischen Stoffen. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Pharm. Zentralhalle 54. 897—909. 4/9.; 935—41. 11/9.; 957—70. 18/9.; 983—88. 25/9.; 1011—15. 2/10.; 1042—48. 9/10.; 1071—1079. 16/10.)

GRIMME.

v. Hoeble, *Über Collargol*. Vf. macht auf zahlreiche falsche Angaben COHNs (vgl. vorst. Ref.) betreffs Collargol aufmerksam. (Pharm. Zentralhalle 54. 1016. 2/10.)

GRIMME.

Georg Cohn, *Über Collargol*. Bezugnehmend auf die Angriffe v. HOESZLES (vgl. vorst. Ref.) macht Vf. darauf aufmerksam, daß die monierten Angaben nicht von ihm stammen, sondern er nur als Berichterstatter in Betracht kommt. (Pharm. Zentralhalle 54. 1068—69. 16/10.)

GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Baumhauer, *Über die Entwicklung der Krystallflächen im Anschluß an neue Beobachtungen am Binnit*. An einem Binnitkrystall wurde eine primäre

Flächenreihe mit (611) als Anfangsglied und 6 als Indexdifferenz beobachtet und gezeigt, daß für das Auftreten von Flächen weniger die Einfachheit der Indices, als die Stellung in der Flächenreihe von Bedeutung ist. Die Verss. von LAUE, KNIPPING und FRIEDRICH (vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 52. 58; C. 1913. I. 1387) geben Vf. Anlaß, darauf hinzuweisen, daß ungeätzte (Zinnwaldit) u. geätzte (Topas, Aragonit) Krystallplatten nicht selten einen Aufbau aus feinsten, konzentrischen Schichten aufweisen. Es erhebt sich die Frage, ob nicht der Schichtenaufbau durch geringe Differenzen der D. oder der sonstigen physikalischen, wohl auch der chemischen Beschaffenheit, Erscheinungen hervorrufen kann, die den an feinen Gittern beobachteten analog sind. Dann würden die von LAUE studierten Erscheinungen die feinste Struktur der Krystalle, aber noch nicht deren eigentlichen molekularen Bau zur Anschauung bringen. (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 580—91. 2/9. Freiburg i. S.) ETZOLD.

E. S. von Fedorow, *Zur Frage des Einflusses der Beimischungen bei der Fortwachsung von Kugelflächen an Krystallen*. Vf. beschreibt seine Verss. der Krystallisation von aus Chrom- und Kalialaun gefertigten Halbkugeln mit konkaven Vertiefungen aus H_2SO_4 -haltiger Lsg. Resultate: 1. Es besteht ein deutlicher Unterschied in der Krystallisation an den konkaven u. konvexen Teilen der Halbkugeln; 2. die Beimengungen wirken in verschiedener Weise: beim Kalialaun wird durch Beimengung von H_2SO_4 die Krystallisation an den konkaven Teilen deutlich verbessert, weniger deutlich ist die Verbesserung der Krystallisation an den konvexen Teilen der Hemisphäre im Falle des Chromalauns. (Annales de l'Institut des Mines etc. Pétersbourg 2. 254—55; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 626. 2/9. Referent SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

E. S. von Fedorow, *Experimentelle Lösung der Frage nach der Bildung der Vicinaloide*. Vf. betrachtet die Erscheinung der „Anhäufung“, d. h. nicht parallelen Ablagerung der Krystallmoleküle, welche die B. der Vicinalflächen hervorruft. Er zeigt, daß bei der Krystallisation zwischen zwei Kugelflächen auch Vicinalflächen entstehen, u. die Beimischung von H_2SO_4 deren B. verhindert u. die Krystallisation verbessert. (Annales de l'Institut des Mines etc. Pétersbourg 2. 255—56; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 626. 2/9. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

E. S. von Fedorow, *Ungleichmäßigkeit in der Verteilung der Krystallisationsfähigkeit und Isomorphismus*. Vf. verweist auf den Grundsatz der Krystallisation: „Die Wichtigkeit der Krystallflächen ist von deren retikulärer Dichtigkeit abhängig“. Die Individualität einer krystallinen Substanz ist äußerst wichtig für des Vfs. krystallochemische Analyse. Bei Komplexen mit einer Form von sehr großer Dichtigkeit ist dieselbe immer vorherrschend und tritt gewöhnlich als Tafelfläche auf. Bei manchen Substanzen muß aber eine verschiedene Fähigkeit existieren, die zum Vorherrschen verschiedener Krystallflächen, unabhängig von der retikulären Flächendichtigkeit, führt. Diese individuelle spezifische Ursache, die in der Krystallsubstanz liegt, nennt Vf. „*Krystallisationsfähigkeit*“. Wo diese Fähigkeit am größten ist, dort treten die Formen des Komplexes mit kleinster Dichtigkeit auf. Die Krystallisationsfähigkeit ist ungleichmäßig auf die Sphäre des Komplexes verteilt und ist für verschiedene Substanzen verschieden, einige krystallisieren sehr leicht, andere unter gleichen Bedingungen sehr schwer. Bei den isomorphen Komplexen ist die Verteilung der Krystallisationsfähigkeit nahezu gleich. Wenn dieselbe ziemlich gleichmäßig auf der Sphäre des Komplexes verteilt ist, dann erhalten wir die ideale Entwicklungsreihe der Formen, u. die richtige Aufstellung ist sicher. Vf. illustriert seine Gedanken durch einige Beispiele, unter anderen durch falsche

Aufstellungen WYROUBOWS für einige trikline Sulfate und Chromate, wobei die Krystallisationsfähigkeit nicht berücksichtigt wurde. (Annales de l'Institut des Mines etc. Pétersbourg 2. 256—59; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 626—27. 2/9. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.)
ETZOLD.

W. Mironow, *Ein Vorkommen radioaktiver Mineralien*. Die Unters. des Vorkommnisses seltener Mineralien zu Tuja-Majun, südöstlich der Stadt Andischan in Südsibirien, ergab unter anderem, daß der von ANTIPOW beschriebene *Ferganit* die Radioaktivität 1,44 hat, wenn die von ThO_2 gleich 1 gesetzt wird (das Uranpecherz von Joachimsthal hat dann 1,82). (Sitzungsber. d. naturf. Ges. in St. Petersburg 1910. 286—90; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 619. 2/9. Ref. ISKÜLL.)
ETZOLD.

A. A. Kaschinsky, *Baryt aus den Gruben bei Kertsch (Krim)*. Das aus einer Limonitgrube stammende Mineral war wachsgelb, in kleinen Splintern durchscheinend, hatte Härte 3, D. 4,33. Außer den unten stehenden Mittelzahlen aus zwei Analysen wurden qualitativ Cl und P, sowie quantitativ 0,22 Na_2O (mit Spuren von K_2O) bestimmt.

| BaO | SiO ₂ | SO ₃ | Al ₂ O ₃ | + Fe ₂ O ₃ | + Mn ₂ O ₃ | CaO | MgO | Glühverl. | Summe |
|-------|------------------|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------|------|-----------|--------|
| 63,34 | 0,19 | 34,21 | | 0,16 | | 0,74 | 0,08 | 0,76 | 99,48. |

(Annales de l'Institut des Mines etc. Pétersbourg 2. 251; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 624—25. 2/9. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.)
ETZOLD.

N. S. Watitsch, *Markasitkugeln beim Dorfe Ljadawa im Kreise Mohilew, Gouv. Podolien*. In Mergeln der Kreideformation sind *Markasitkugeln* enthalten, die aus 47,87 Fe, 51,96 S u. Spuren von P_2O_5 bestehen u. D.¹⁵ 4,76 haben. Der Markasit verwittert gleichzeitig von der Mitte und Oberfläche aus zu *Limonit*. Der in HCl unl. Rückstand desselben besteht aus Quarzkörnchen und Tonteilchen, im übrigen ist seine Zus. die folgende nach dem Trocknen bei 100° (Verlust 14,50%):

| H ₂ O bei Rotglut | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | Rückstand | Summe |
|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------|--------|
| 9,70 | 62,47 | 1,43 | 1,32 | 23,71 | 98,83. |

(Annuaire géolog. et mineralog. de la Russie 12. 18—19; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 634. 2/9. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.)
ETZOLD.

Analytische Chemie.

J. Wieß, *Über Probenahme von Erzen*. Bericht aus dem Protokoll der Kommissionssitzung zur Besprechung der Probenahmegepflogenheiten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 514—15. 26/9. [17/9.*].)
JUNG.

J. F. Sacher, *Maßanalytische Bestimmungen mit Hilfe des Geruchsinnes*. Der Säuregehalt von *Isovaleriansäure* läßt sich durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bestimmen, wobei das Verschwinden, bezw. besser das Auftreten des Isovaleriansäuregeruches als Indicator dient. Man wendet zweckmäßig einen geringen Überschuß der Lauge an und titriert diesen mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl zurück. Bei höherer Verdünnung fallen die Zahlen etwas zu hoch aus, was auf eine hydrolytische Zers. des Neutralisationsprod. hinweist. Auch Essigsäure läßt sich mit 1% Genauigkeit nach dem Geruch titrieren. Brauchbarer ist das Verf. bei der *Best. des Gehaltes an freiem Ammoniak in Ammoniumcarbonatlsgg.* Ammoniaklsgg. lassen sich nach dem

Geruch genau titrieren. Bei nicht genügender Verdünnung oder wenn zu rasch titriert wird, fallen die Zahlen bezüglich des freien Ammoniaks etwas zu hoch aus, da dann stets etwas Carbonat zers. wird. — Weiter kann der *Gehalt reiner Carbonsäurelsgg.* durch schnelle Titration mit Alkalien in 20%ig. A. durch das Verschwinden des Geruches annähernd festgestellt werden. Verss. zur Titration von Thymol, Eugenol, Terpeneol und Vanillin nach dem Geruche ergaben keine befriedigenden Ergebnisse. (Chem.-Ztg. 37. 1222. 7/10.)
BLOCH.

H. Hanemann und K. Endell, *Über die mikroskopische Untersuchung von Metallen mittels polarisierten Lichtes.* Vff. machen auf das Verf. von KÖNIGSBERGER (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 565; 1909. 245; C. 1908. II. 1401; 1909. I. 1828; Metallurgie 6. 605; C. 1909. II. 1630) zur *mikroskopischen Untersuchung undurchsichtiger Körper in reflektiertem, polarisiertem Licht* aufmerksam und erörtern die Bedeutung desselben für die Metallographie an einigen Beispielen. (Stahl u. Eisen 33. 1644—46. 2/10. Charlottenburg. Metallograph. Abt. des Eisenhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule.)
GROSCHUFF.

Arnold, *Über die Fortschritte auf dem Gebiet der Metallanalyse im Jahre 1912.* Bemerkung zur zusammenfassenden Schilderung von DÖRING (vgl. S. 1332) speziell über den Teil, welcher sich mit der *Analyse von zum Ersatz von Platindrähten dienenden Legierungen aus Platin, Silber, Kupfer, Nickel und Eisen* befaßt. (Chem.-Ztg. 37. 1225. 7/10. [2./9.] Berlin-Charlottenburg.)
BLOCH.

M. Popp, *Die Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasmehlen.* Der Vf. hat die Verss. von NEUBAUER (S. 83) nachgeprüft, kann aber die Resultate nicht bestätigen. Es hat sich ergeben, daß die mit Magnesiafällung erhaltenen Werte erst dann mit den nach der LORENZschen Methode erhaltenen übereinstimmen, wenn die Lsg. größere Mengen Kalk enthält. Es muß also zwischen Kalk u. Phosphorsäure eine Kompensation stattfinden. Wendet man ferner eine Citratlsg. an, die die doppelte Menge Citronensäure als gewöhnlich enthält, so findet man zu niedrige Werte. Die *Citratmagnesiafällung der Phosphorsäure* ist demnach eine Kompensationsmethode. Wenn trotzdem übereinstimmende Werte mit der LORENZschen Methode gefunden werden, so ist dies ein Zeichen dafür, daß nach LORENZ zu wenig Phosphorsäure gefunden wird.

Die *Eisencitratmethode* (Chem.-Ztg. 36. 937; C. 1912. II. 955) wurde einer Nachprüfung unterzogen. Neben der NAUMANNschen Methode u. dem Salzsäureverf. liefert die Eisencitratmethode die brauchbarsten Resultate. Die LORENZsche Methode gibt im allgemeinen unsichere und zu niedrige Werte. (Chem.-Ztg. 37. 1085—87. 11/9.; Ztschr. f. angew. Ch. 26. 480. 5/9. 19/8. Landwirtschaftl. Versuchstation Oldenburg.)
JUNG.

J. Czochralski, *Über die chemische Untersuchung des Aluminiums.* Zur quantitativen *Abscheidung der Kieselsäure* schlägt der Vf. folgendes Verf. vor: 2 g vom Eisen befreiter Bohrspäne werden in einem geräumigen Erlenmeyerkolben mit 40 ccm W., 40 ccm konz. Schwefelsäure und etwa 2 ccm Salpetersäure (1,48) versetzt und bis zur vollständigen Lsg. gelinde erwärmt. Der Kolbeninhalt wird noch heiß auf etwa 300 ccm mit k. W. verd. und, um das Zusammenballen der Kieselsäure zu fördern, die Lsg. bei etwa 80° längere Zeit erwärmt. Zur Best. von Cr in Chromaluminiumlegierungen werden 2 g Metall mit der erforderlichen Menge Natronlauge versetzt und bis zur vollständigen Lsg. unter Kühlung Natriumperoxyd zugegeben. Nach dem Aufkochen wird angesäuert, MOHRSches Salz zugegeben und mit $KMnO_4$ zurücktitriert. (Zschr. f. angew. Ch. 26. 501—3. 16/9. [8./8.] Karlshorst.)
JUNG.

Norman Evers, *Die Bestimmung von Eisen in Syr. Ferri Phosph. Co. und in anderen pharmazeutischen Zubereitungen.* Zur Best. des gesamten Fe werden 10 ccm des Syr. Ferri Phosph. Co. mit 50 ccm W. verd. und nach Zusatz von 5 ccm konz. HNO_3 etwa 1 Minute gekocht. Die abgekühlte Fl. wird auf 100 ccm verd., 5 ccm davon auf 100 ccm verd. und 5 ccm dieser zweiten Verdünnung in einem NESSLERSchen Zylinder von 100 ccm Inhalt bis zur 50 ccm-Marke aufgefüllt. Nach Zusatz von 5 ccm HCl (1:3) werden 10 ccm 5%ig. KCNS -Lsg. zugefügt und die Färbung mit derjenigen einer Lsg. bekannten Gehaltes an Fe (1 ccm = 0,000 02 Fe) verglichen. In einer anderen Probe wird das Fe ohne vorherige Oxydation auf gleiche Weise bestimmt; der Unterschied beider Werte ergibt den Gehalt an zweiwertigem Fe. Das Verf. ist für die üblichen Zwecke genügend genau. In gleicher oder ähnlicher Weise läßt sich das Fe auch in Syr. Ferri Phosph. Co. Quinin. et Strychnin. (EASTONS Syrup), in Liq. Ferri Hypophosph. Fort., Syr. Ferri Hypophosph. und in Mist. Ferri Co. bestimmen. (The Analyst 38. 447—49. Oktober.) RÜHLE.

N. Welwart, *Über die Bestimmung von Kobalt und Uran im Stahl.* Nach H. KÖNIG (vgl. S. 1615) soll bei Anwesenheit größerer Mengen Kobalt der Dimethylglyoximniederschlag in salzsaurer Lsg. neben Nickel auch Kobalt enthalten. Dieser Befund steht in Widerspruch zu den bisherigen Beobachtungen und bedarf einer Nachprüfung. Zur *Trennung von Nickel und Kobalt in Nickelkobaltstählen* dürfte auch das Verf. von GROSSMANN u. SCHÜCK (Chem.-Ztg. 31. 535. 643. 911; C. 1907. II. 183. 742. 1356) mit Dicyandiamidsulfat anzuraten sein. (Chem.-Ztg. 37. 1224—25. 7/10. [18/9.] Öffentl. chem. techn. Lab. Wien IX.) BLOCH.

Heinrich König, *Über die Bestimmung von Kobalt und Uran im Stahl.* Gegenüber WELWART (vgl. vorstehendes Referat) gibt der Vf. an, daß er die Dimethylglyoximmethode bisher mit bestem Erfolg bei der Trennung und Best. des Nickels in Spezialstählen, Ferro- und sonstigen Metallegierungen angewendet hat. Er bleibt jedoch dabei, daß sie bei hochkobalthaltigen Stählen nicht anwendbar ist. (Chem.-Ztg. 37. 1225. 7/10. [29/9.] Düsseldorf-Rath.) BLOCH.

Arnold Lockhart Fletcher, *Eine Methode zur Bestimmung des Radiums in radioaktiven Substanzen.* Vf. beschreibt einen „Mikroofen“, der gestattet, aus Mineralien in kurzer Zeit durch Erhitzen die Radiumemanation in Freiheit zu setzen. Ein gewogenes, ungelupertes Bruchstück des zu untersuchenden Minerals (ca. 0,01 bis 0,0001 g) wird in die Höhlung eines dünnen Kohlestäbchens gebracht, das elektrisch auf ca. 2000—3000° erhitzt wird. Die Kammer, in der sich das Kohlestäbchen befindet, kann durch Verschiebung einer Wand auf jedes gewünschte Vol. gebracht werden. Sie steht einerseits in Verbindung mit einem kleinen Gummiballon, der zum Ausgleich der durch die Ausdehnung der Luft u. die Entwicklung von CO_2 hervorgerufenen Vol.-Vermehrung dient, andererseits mit einem System von Absorptionsröhren (Chlorcalcium, Natronkalk, Phosphorpentoxyd), die zum Elektroskop führen. Eine Best. der Emanation erfordert ca. 20—30 Minuten Zeit. Die mit dieser Apparatur ausgeführten Analysen ergaben für den Radiumgehalt von *Uraninit*, *Gummit*, *Torbernit* und *Euxenit* Werte, die befriedigend mit denen übereinstimmen, die nach dem Urangehalt der betreffenden Mineralien zu erwarten sind. — Eingehend untersucht wurde die Beziehung zwischen der Menge der aus einer kleinen Quantität *Pechblende* pro Minute in Freiheit gesetzten Emanation u. der entsprechenden Temp. Die erhaltene Kurve zeigt, daß unterhalb 750° nur wenig Emanation entwickelt wird (ca. 10%); von ca. 750° ab nimmt die Menge der pro Minute ausgetriebenen Emanation rapide zu (bei 800° ca. 50%, bei 900°

100%). (Philos. Magazine [6] 26. 674—77. Okt. [Juni] Dublin. Royal Coll. of Science for Ireland.)
BUGGE.

Nissenson, *Bleierzbemusterung*. Bericht aus dem Protokoll der Kommissions-sitzung zur Besprechung der Probenahmegepflogenheiten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 515—16. 26/9. [17/9.*])
JUNG.

P. A. Meerburg, *Die quantitative Bestimmung kleiner Bleimengen, erhalten durch Extraktion, in Kochgefäßen mit bleiabgebenden Glasuren*. Es wurde eine vergleichende Unters. über die Genauigkeit der Methode des Holländischen Centralen Gesundheitsrats (I.) (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 741; C. 1910. II. 1781) u. der Methode des Kaiserlichen Gesundheitsamts (II.) (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 33. 203; C. 1910. I. 578) zur Best. des Pb in Kochgefäßen ausgeführt. Eine Reihe von Pb-Bestst. ergab, daß der Methode I. folgende Mängel anhaften. 1. Läßt sich die Vergleichsflüssigkeit (1 mg Pb, 1 Tropfen Essigsäure, 1 Tropfen 10%ige Chromatlösung in 100 cem) mit der Extraktionsflüssigkeit schwer vergleichen. Sowohl die Farben, wie die Trübungen sind in beiden Lsgg. verschieden. Bei der Vergleichsflüssigkeit hat die Trübung den Charakter einer Opalescenz, bei der Extraktionsflüssigkeit entsteht dagegen eine flockige Ausscheidung. 2. Wirken unbekannte Extraktivstoffe u. das NaCl störend bei der calorimetrischen Pb-Best. 3. Hängt die Beurteilung der Intensität der Trübung in hohem Grade von der subjektiven Schätzung des Beobachters ab. Die Methode II. ist deshalb der I. vorzuziehen. (Chemisch Weekblad 10. 752—58. 30/8.)
SCHÖNFELD.

As. Zlatarow, *Über die „Chlorzahl“, eine neue Konstante der Fette*. (Vorläufige Mitteilung.) Als Chlorüberträger dient das *Phenyljodchlorid*, das leicht darzustellen ist. Es wurden 0,25 g *Triolein* mit 60 cem, mit Phenyljodchlorid bei gewöhnlicher Temp. gesättigtem CCl_4 4 Stdn. stehen gelassen. Darauf wurden 40 cem AgNO_3 -Lsg. (1 cem = 0,0102 g Ag) zugefügt; nach starkem Schütteln wurde mit KCNS -Lsg. (1 cem = 0,0515 g Ag), Eisensalaunlg. als Indicator, zurücktitriert. Gleichzeitig wurde ein blinder Versuch in genau gleicher Weise mit 60 cem der Phenyljodchloridlg. für sich allein ausgeführt. Der Unterschied beider Verss. ergab die Menge des addierten Chlors. Es ergab sich, daß die Titration in umgekehrter Ordnung auszuführen ist, nämlich in Ggw. von KCNS -Lsg., da das AgNO_3 auf den CCl_4 u. das schon gebundene Chlor einwirkt. Die Chlorzahl des verwendeten, nicht chemisch reinen *Trioleins* schwankte zwischen 273 und 300. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 348—49. 1/10. [2/7.] Sofia. Univ. Lab.)
RÜHLE.

Josef Hetper, *Über die Bestimmung kleiner Mengen Äthyl- und Methylalkohol in Wasser*. Sie geschieht mittels des vom Vf. früher (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 731; C. 1913. I. 568) angegebenen Verf. mit der Abänderung, daß außer mit saurer auch mit alkal. Permanganatlg. (16 g KMnO_4 und 40 g NaOH werden in w. W. gel. u. zu 1000 cem aufgefüllt) oxydiert wird. Mit letzterer geht die Rk. sehr schnell vor sich; sie ist gewöhnlich schon nach 20 Min. bei 92 bis 94° beendet. Methylalkohol wird damit wie mit saurer KMnO_4 -Lsg. völlig zu CO_2 und H_2O oxydiert, Äthylalkohol bildet mit alkal. KMnO_4 -Lsg. wechselnde Mengen Essigsäure und Oxalsäure; diese wird schließlich beim Titrieren der Lsg. zu CO_2 oxydiert, jene bleibt unangegriffen. Es entspricht 1 cem $\frac{1}{2}$ -n. KMnO_4 -Lsg. 0,002667 g Methylalkohol (Lsg. sauer und alkal.) und 0,00575 g Äthylalkohol (Lsg. sauer). Nach erfolgter Oxydation wird die zugesetzte $\frac{1}{2}$ -n. Oxalsäurelg. sowohl

beim alkal. wie sauren Verf. mit saurer $\frac{1}{2}$ -n. KMnO_4 -Lsg. zurücktitriert, da sich die alkal. Lsg. zum Titrieren nicht eignet (vgl. Vf. Ztschr. f. anal. Ch. 51. 409; C. 1912. II. 233). Zur Oxydation ist die Fl. auf einen Gehalt von 0,1—0,25 Gew.-% Gesamtalkohol zu bringen, so daß also 10 ccm der Fl. 3—10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KMnO_4 -Lsg. reduzieren. Ist der Alkoholgehalt aus der D. der Fl. nicht annähernd zu ermitteln, muß dies durch eine vorläufige Oxydation (Vorprobe) geschehen. Vf. gibt genaue Anweisung zur Ausführung der Oxydation nach dem alkal. und nach dem sauren Verf. Aus den in beiden Fällen erhaltenen Werten ist der Gesamtalkohol, sowie die vorhandenen Mengen Äthyl- und Methylalkohol zu berechnen. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 26. 342—48. 1/10. [23/8.] Krakau. K. K. Lebensmittel-unters.-Anst.)

RÜHLE.

Maurice Nicloux, *Gleichzeitige Bestimmung des Methylalkohols und Formaldehyds in sehr kleinen Mengen in derselben Lösung.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 839; C. 97. II. 916.) Es läßt sich indirekt die in einer Lsg. enthaltene Menge von Methylalkohol u. Formaldehyd ermitteln, wenn man in einem gegebenen Volumen der Lsg. zuerst die $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Menge bestimmt, welche zur Oxydation der beiden Substanzen notwendig ist, u. darauf in einem zweiten Vers. die Menge der sich bei dieser Oxydation entw. CO_2 ermittelt. Aus den beiden gefundenen Werten leitet man alsdann ein System von Gleichungen mit 2 Unbekannten ab, aus denen sich die Menge an Methylalkohol und Formaldehyd berechnen läßt. — Man versetzt 5 ccm der Lsg., welche pro ccm möglichst nicht mehr als je 1 mg Alkohol und Aldehyd enthalten darf, mit einigen $\frac{1}{10}$ ccm einer 2%ig. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. und dann mit 5—7 ccm H_2SO_4 , erhitzt, bis die Farbe der Fl. blaugrün geworden ist, und wiederholt den Zusatz von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, so oft, bis die Fl. eine gelbgrüne Farbe zeigt. Hierauf wiederholt man die Operation an einer neuen Menge Lsg., wobei man die in dem ersten Versuch verbrauchte Menge $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. auf einmal zusetzt, und führt dann die Best. in der früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 330; C. 1906. II. 362) beschriebenen Weise zu Ende. Von dem verbrauchten Volumen an $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. (n) zieht man, wenn 1—2 ccm verbraucht wurden, 0,1 ccm, wenn weniger als 1 ccm Dichromatlg. verbraucht wurde, 0,05 ccm ab. Die bei der Oxydation verbrauchten mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (b) ergeben sich zu: $b = (n - 0,1) 20$, bezw. $b = (n - 0,05) 20$.

Zur Best. der sich bei der Oxydation entw. CO_2 -Menge gibt man 10 ccm der obigen Lsg., event. 15 oder 25 ccm, wenn dieselbe sehr verdünnt ist, in ein Reagensglas und setzt die zur Erzielung der gelbgrünen Färbung notwendige Menge Dichromatlg. ($2n$) zu. Andererseits bringt man in eine 75 cm lange, 2,5 cm weite Röhre, welche in ihrem oberen Teil einen mit Hahn versehenen Röhrenansatz trägt und durch eine geschliffene Glasplatte verschlossen werden kann, 15 ccm H_2SO_4 , läßt das Reagensglas vorsichtig an der Wandung bis in die Mitte der Säureschicht hineingleiten, ohne daß eine Spur S. in das Reagensglas gelangt, evakuiert die große Röhre, mischt den Inhalt der beiden Röhren und unterstützt die Rk. durch 5 Min. langes Eintauchen des unteren Teiles der großen Röhre in ein 150° h. Ölbad. Man entzieht darauf der Röhre das in ihr enthaltene Gas durch die Hg-Luftpumpe u. ermittelt in üblicher Weise das Volumen der gebildeten CO_2 . Wenn V das 5 ccm der fraglichen Lsg. entsprechende Volumen CO_2 ist, so ergibt sich das korrespondierende Gewicht an CO_2 (a) zu:

$$a = 1,9774 \times V \times \frac{1}{1 + \alpha t} \times \frac{H - t}{760}.$$

32 mg Methylalkohol erfordern 294 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, und liefern 44 mg CO_2 , 30 mg

Formaldehyd erfordern 196 mg $K_2Cr_2O_7$ und liefern 44 mg CO_2 . Wenn x die Alkohol-, y die Aldehydmenge in mg pro 5 cem Lsg. bedeuten, so gelangt man zu:

$$a = \frac{44x}{32} + \frac{44y}{30} \quad \text{und} \quad b = \frac{294x}{32} + \frac{196y}{30},$$

und weiter zu $x = \frac{16(11b - 49a)}{539}$ und $y = \frac{15(147a - 22b)}{1078}$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 935—39. 20/9. 5/10.) DÜSTERBEHN.

Maurice Nicloux, *Über den Methylalkohol der Blätter*. Vf. hat Epheu- und Evonymusblätter mit dem gleichen Gewicht W. u. dem dreifachen Gewicht Sand verrieben, die M. der Vakuumdest. unterworfen u. im Destillat den Methylalkohol und Formaldehyd nach dem im vorst. Ref. angegebenen Verf. bestimmt. Formaldehyd konnte in keinem Falle nachgewiesen werden, dagegen wurden in den Epheublättern pro kg 0,368 g, in den Evonymusblättern 0,45 und 0,26 g Methylalkohol gefunden. Anscheinend enthielt der Methylalkohol ganz geringe Mengen von Äthylalkohol. — Vf. ist geneigt, die *B. des Methylalkohols in den Blättern* durch eine Zers. der CO_2 im Sinne der Gleichung: $CO_2 + 2H_2O = CH_3OH + O_2$ zu erklären. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 939—43. 20/9. 5/10.) DÜSTERB.

J. Yoshikawa, *Über die quantitative Bestimmung der d-Milchsäure in den Körperflüssigkeiten und den Organen*. Die quantitative Bestimmung der d-Milchsäure in Körperflüssigkeiten und Organen gründet sich auf die Best. des Drehungsvermögens ihres Lithiumsalzes (vgl. HOPPE-SEYLER und ARAKI, Ztschr. f. physiol. Ch. 20. 365; C. 95. I. 703), das sich mit der Konzentration der Lsg. genügend ändert, um daraus eine genaue Best. abzuleiten. Zur Darst. des Lithiumsalzes wurde das aus Fleischextrakt gewonnene reine Zinksalz benutzt, das in wss. Lsg. mit H_2S zers. wurde. Die wss. Lsg. wurde nach dem Einengen mit Ä. extrahiert, der Ä. abgedunstet, die wss. Lsg. des Rückstandes mit Li_2CO_3 bis zur schwach sauren Rk. versetzt; die durch Abdampfen erhaltenen Kristalle wurden mit A. u. Ä. gewaschen. Wenn p die Gewichtsprocente des d-Lithiumlactats, d die D. der Lsgg., mithin $c (= p d)$ die Anzahl Gramme des Lactats in 100 cem Lsg. bezeichnet, so läßt sich $\alpha = -0,2864 c + 0,00405 c^2$ berechnen; weiter ergibt sich:

$$c = \frac{0,2864 - \sqrt{0,082025 + 0,0162 \alpha}}{0,0081}$$

Es zeigte sich, daß mit Hilfe dieser Formeln die nach dem polarimetrischen Verf. erhaltenen Resultate eine quantitative Best. der d-Milchsäure ermöglichen. Ggw. von d,l-Milchsäure und von essigsaurem Lithium üben keinen erkennbaren Einfluß auf die Genauigkeit der Methode aus. — Im n. Menschenharn konnte keine d-Milchsäure nachgewiesen werden; bei ihrer Best. im Harn ist die Bleibehandlung überflüssig, dagegen liefert die direkte Extraktion der d-Milchsäure aus dem mit Phosphorsäure angesäuerten Harn mit Ä. durchaus befriedigende Resultate. — Bei Autolyse von Säugetiermuskeln erfolgt B. von d-Milchsäure ohne Mitwirkung von Organismen; bei langandauernder Autolyse tritt in geringem Maße fermentative Zers. der d-Milchsäure ein. — Nach dem Verf. läßt sich d-Milchsäure in Muskeln und Leber mit genügender Genauigkeit bestimmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 382—417. 30/9. [16/8.] Kyoto. Med.-chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

B. Barth, *Zum Nachweise von Salpetersäure in Milch*. Es wird die zuerst von FRITZMANN (Ztschr. f. öffentl. Ch. 3. 610; C. 98. I. 218) angegebene Rk. mit Formalin und H_2SO_4 verwendet. 10 cem Milch werden im Reagensglase mit

5 Tropfen Formalinlg. (10 Tropfen käuflicher Formalinlg. zu 250 cem W.) vermischt und vorsichtig mit etwa 5 cem H_2SO_4 (D. 1,71) unterschichtet. Auftreten eines violetten Ringes zeigt Ggw. von HNO_3 an. Eine H_2SO_4 der angegebenen Stärke wirkt nicht mehr verfärbend auf Milchzucker. Mit 0,5 mg HNO_3 in 1 l ist die unterste Grenze der Nachweisbarkeit erreicht; der Ring wird dabei nach 5 bis 7 Minuten sichtbar und ist nach 20 Minuten deutlich zu erkennen. Von 5 mg aufwärts erfolgt die B. des Ringes sofort. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 339—41. 1/10. [21/8.] Magdeburg. Städt. Nahrungsmittel-Unters.-Amt.)

RÜHLE.

G. D. Elsdon und John A. L. Sutcliffe, *Nitrate und Nitrite in Milch*. Vf. erörtern an Hand der Literatur und eigener Verss. die Best. von Nitraten u. Nitriten in Milch, sowie den Nachweis und die Best. von *Formaldehyd in Milch* bei Ggw. oxydierender Stoffe, wie Nitriten u. KNO_3 . Zum Nachweise u. zur Best. von Nitraten in Milch wird das Verf. von TILLMANS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 676; C. 1911. I. 347) mit geringer Abänderung empfohlen. Für stärkere Konzentrationen als 1:1000 000 wird das Verf. indes zu empfindlich. Für solche Fälle wird kolorimetrische Best. mit Brucinschwefelsäure empfohlen, die auch bei Ggw. von Nitriten anwendbar bleibt. Zur Best. der Nitrite in geringen Mengen sind die kolorimetrischen Verff. mit *m-Phenylendiamin* oder nach GRIESS-ILOSVAY zu verwenden; letzteres ist empfindlicher. Der Nachweis und die Best. des Formaldehyds in Milch nach HEHNER mit $FeCl_3$ -haltiger H_2SO_4 ist auch bei Ggw. von Nitriten und anscheinend von KNO_3 und $KClO_3$ möglich. Wegen der Einzelheiten vgl. Original. (The Analyst 38. 450—54. Oktober. Birmingham. Analytical Dep.)

RÜHLE.

P. A. Meerburg, *Die Paraffinreaktion von Shrewsbury*. Bei der Unters. der Fette auf Paraffin nach SHREWSBURY (The Analyst 1909. 348; C. 1909. II. 1083) muß die verseifte M. auf einmal u. nicht tropfenweise zum Methylalkohol zugesetzt werden. Zur Lsg. der Seife muß das Gemisch erwärmt u. dann wieder abgekühlt werden. Beim Verseifen in einem Jenser Kolben wird das Glas durch das Glycerin-Natron stark angegriffen, was Trübwerden der gelatinösen Seifenlösung, infolge der ausgeschiedenen Flocken (SO_2 etc.), zur Folge hat. Die Verseifung soll deshalb in einem Metallgefäß vorgenommen werden. Aber selbst in letzterem Falle lassen sich kleine Paraffinmengen (unterhalb 0,1%) nicht mit Sicherheit nachweisen. (Chemisch Weekblad 10. 742—44. 23/8.)

SCHÖNFELD.

Philippe Malvezin, *Untersuchung einer Methode zur rationellen Trennung und scharfen Bestimmung des Trockenextraktes der Weine und vergorenen Getränke*. Nach Ansicht des Vfs. trägt das Glycerin des Weines die Schuld an der Ungenauigkeit und Langwierigkeit der bisher für die Best. des Trockenextraktes gebräuchlichen Methoden. Es wird daher vom Vf. empfohlen, das Glycerin aus dem Extrakt zu entfernen u. einen glycerinfreien Trockenextrakt zur Wägung zu bringen. Die Arbeitsweise ist folgende. Man engt 50 cem Wein im Vakuum ein, unterwirft den Rückstand im gleichen Kolben der Wasserdampfdest., ebenfalls im Vakuum, zur Entfernung des Glycerins und trocknet den glycerinfreien Extrakt im gleichen Kolben im Vakuum im sd. Wasserbade. Nach längstens 40 Minuten ist Gewichtskonstanz erreicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 943—47. 20/9. 5/10.)

DÜSTERBEHN.

Beschreibung einer Reaktion zur qualitativen Bestimmung von β -Oxybuttersäure im Harn. Versetzt man 100 g des verdächtigen Harnes mit 5 g reinem Formaldehyd, und stellt bei 20—25° in die Sonne oder an einen recht hellen Ort, so bildet sich je nach Gehalt an β -Oxybuttersäure in mehr oder weniger Zeit (12—48 Stdn.) eine

auffallende, starke bläulichgrüne Fluorescenz, während der Harn an sich vollkommen klar bleibt. Harne, die keine β -Oxybuttersäure enthalten, werden bald unter Entfärbung trüb. (Pharmaz. Ztg. 58. 829. 15/10.) GRIMME.

A. Heiduschka und C. Kreuzer, *Beitrag zur Morphinbestimmung in Opium und Opiumpräparaten*. Die Vf. weisen an der Hand mehrerer Tabellen nach, daß bei niedrig-%igen Opiumzubereitungen die vom D.A.-B.V. vorgeschriebene $\frac{1}{4}$ stündige Krystallisationszeit nicht genügt, um quantitativ alles Morphin zur Krystallisation zu bringen. Sie empfehlen auf Grund ihrer Verss. eine Krystallisationsdauer von 12 Stdn. (Apoth.-Ztg. 28. 835. 15/10. München. Pharm. Inst. und Lab. für angew. Chemie der Univ.) GRIMME.

Technische Chemie.

P. Rohland, *Das Kolloidtonreinigungsverfahren für die Abwässer der Milchzucker-, Margarinefabriken und Molkereien*. (Vgl. S. 721 u. 910.) Vf. verweist auf genanntes, von ihm ausgearbeitetes Verf. als sehr geeignet zur Reinigung der vorbezeichneten Abwässer. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 569—71. 1/10. Stuttgart.) RÜHLE.

Gustav Keppeler, *Vergleichende Röstversuche mit Feinkies von verschiedenem Schwefelgehalt*. Es werden die Ergebnisse einer vergleichenden Unters. über den Abrösthwert zweier Schwefelkiessorten von ungleichem Schwefelgehalt, einer spanischen und einer norwegischen, mitgeteilt. (Chem.-Ztg. 37. 1219—21. 7/10. Hannover.) BLOCH.

Albert Moyer, *Über die Bildung von Hohlkugeln beim Granulieren von Metallen*. Vers. einer Erklärung der B. von Hohlkugeln beim Eingießen fl. Metalle in viel k. W. (vgl. HEMPEL, S. 1258). (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 504. 16/9. [25/8.]) JUNG.

Chr. Aldendorff, *Studien über die im Hochofen zwischen Eisenerzen und Gasen obwaltenden Verhältnisse*. Vf. warnt vor einer Verallgemeinerung der Ergebnisse von METZ (Stahl u. Eisen 33. 93; C. 1913. I. 1148) und teilt zum Belege einige vom Vf. 1902 an Hochofen der Friedrich-Alfred-Hütte ausgeführte Gichtgasunterss. mit. Hieran schließt sich ein kurzer Meinungsaustausch von METZ, sowie ALLENDORFF. Wegen des rein technischen Interesses der Erörterung muß auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 33. 1526—28. 11/9. Godesberg, bezw. Düdelingen.) GROSCHUFF.

Bradley Stoughton, *Über Titan und seine reinigende Wirkung auf Gußeisen*. Vf. gibt eine kritisch zusammenfassende Besprechung der Literatur u. teilt eigene Verss. über die Wrkg. des Ti auf Gußeisen mit. Stahl u. Gußeisen, denen Ti in richtiger Weise zugesetzt wurde, und die eine vorschriftsmäßige Bearbeitung erfahren haben, nehmen an Festigkeit, Zähigkeit u. Dauerhaftigkeit gegen Abnutzung zu. Bei Gußeisen ist es möglich, auf diese Weise die Festigkeit um 30—50% zu erhöhen. Die Verbesserungen scheinen weniger durch direkte Einw. des Ti auf das Metall, als hauptsächlich durch seinen reinigenden Einfluß hervorgerufen zu werden, indem schädliche Verunreinigungen, wie Sauerstoff, Oxyde, Stickstoff, Schlacke, vielleicht auch Schwefel, entfernt werden. Auch scheint es Saigerungen zu vermindern. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 336—42. 8/8. 370—75. 8/9.; 11. 12—20. 8/10. New York, N. Y.) GROSCHUFF.

P. Oberhoffer, *Über den Einfluß des Schmiedens auf die Eigenschaften eines weichen Flußeisens*. (Vgl. GOERENS, Stahl u. Eisen 33. 438; Ferrum, Neue Folge

der „Metallurgie“ 10. 65; C. 1913. I. 1310.) Einige vorläufige Verss. über den Einfluß der Anfangs- u. Endtemp. des Schmiedens zeigten, daß der Schmiedezustand des untersuchten Materiales (weiches Flußeisen mit 0,1% C) durch die beim Zerreißens bestimmten Eigenschaften, die Löslichkeit in verd. SS., sowie besonders das Gefüge (Korngröße) unter gleichbleibenden Versuchsbedingungen allgemein gekennzeichnet werden kann. (Stahl u. Eisen 33. 1507—13. 11/9. 1564—68. 18/9. Breslau. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

P. Oberhoffer, *Einige Beobachtungen über sogenannte Zeilenstruktur*. Materialien, die eine mechanische Formänderung in hoherhitzzem Zustande (oberhalb des Punktes A_c3) durch Walzen, Schmieden, Pressen u. dgl. erfahren haben, zeigen je nach der Wahl des Schnittes ein verschiedenes mkr. Bild. Im allgemeinen sind drei zueinander senkrechte Richtungen zu unterscheiden: Streck- oder Längungsrichtung, Quer- oder Breitungsrichtung, Druckrichtung. Dementsprechend sind drei besonders gekennzeichnete Schnitte möglich: Querschnitt (senkrecht zur Längungsrichtung und parallel zu den beiden anderen), Flachschnitt (senkrecht zur Druckrichtung), Längsschnitt (senkrecht zur Querrichtung). Bei kreisförmigem Querschnitt (Draht, Rundeisen) wirkt der Druck gleichartig von allen Seiten, sind Längs- und Flachschnitt gleichartig. Die erwähnten Materialien zeigen häufig eine Zeilenstruktur (Anordnung der Gefügebestandteile, Perlit und Zementit, in parallelen Bändern). Auch in übereutektoiden Stählen ist diese beobachtet worden, dagegen nicht bei eutektoiden. Vf. teilt einige Beobachtungen über die Bedingungen des Auftretens und die Eigenschaften der Zeilenstruktur mit, u. zwar wurden Walz-, Schmiede- und Preßmaterialien untersucht. Die Ausbildung der Zeilenstruktur ist abhängig von der Art der Formänderung, von den Erhitzungs- u. Abkühlungsverhältnissen, sowie von der Wärmebehandlung u. eine Folge der Schlackeneinschlüsse und ihrer Keimwirkg. Die Zeilenstruktur tritt hauptsächlich im Längsschnitt hervor, bei großer Breitung auch im Querschnitt, während der Flachschnitt ein Mittelglied zwischen körniger und Zeilenstruktur darstellt. Bei Drähten und Rundeisen zeigen Längs- u. Flachschnitt annähernd gleiche Zeilenstruktur u. der Querschnitt körnige Struktur. Mit zunehmender Glühtemp. tritt zunächst eine Verfeinerung, dann (von etwa 850°) eine Vergrößerung des Ferritkornes ein. (Stahl u. Eisen 33. 1569—73. 18/9.) GROSCHUFF.

M. F. Ortin, *Die Verschmelzung der gold- und silberhaltigen Kupfererze auf den Blagodatny-Werken*. Vf. behandelt eingehend die Verarbeitung der gold- und silberhaltigen Kupfererze auf der Kupferhütte der Blagodatny-Erzgruben bei Jekaterinenburg (Eigenschaften u. Zus. der Erze, Vorbereitung für die Verschmelzung, Prod. der Anreicherung; die Verschmelzung auf Rohstein, Röstung des Rohsteins, Verschmelzung auf Spurstein, Rösten des Spursteines, Verschmelzen auf Schwarzkupfer, Kupferraffination, Hüttenplan). Dabei werden auch einige allgemeinere Fragen (Entschwefelung, thermische Eigenschaften der Erzverschmelzung, theoretischer Materialverbrauch) berührt. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 543—54. 22/6. 586—95. 8/7. 612—28. 22/7.) GROSCHUFF.

Léon Guillet und Victor Bernard, *Änderungen der Widerstandsfähigkeit der technischen Kupfer-Legierungen als Funktion der Temperatur*. (Forts. von S. 625.) Die Unters. wurde auf Messinge von geringerem Cu-Gehalt, sowie auf eine Reihe gewöhnlicher Bronzen' und eine technische Kupfer-Aluminium-Zink-Legierung ausgedehnt. Es zeigte sich, daß auch bei den kupferärmeren Messingen (Cu-Gehalt: 57,2—61,4%) ein Bleigehalt die Widerstandsfähigkeit in der Kälte und Hitze vermindert. Bei der Kupfer-Aluminium-Zink-Legierung nahm die Widerstandsfähigkeit

sehr rasch und ständig mit steigender Temp. ab. Das gleiche war der Fall bei den Bronzen mit 95,9% Cu, 3,5% Sn, 0,5% Zn, mit 91,5% Cu, 6,6% Sn, 1,7% Zn und je 0,1% Pb und Fe, mit 90,0% Cu, 9,4% Sn, 0,5% Zn; die mittlere Bronze allein zeigte ein deutliches Maximum bei 100°. Die 4 Bronzen mit 90,3% Cu, 5,4% Sn, 2,0% Pb, 2,2% Zn, mit 88,2% Cu, 11,7% Sn, 0,03% P, mit 83,7% Cu, 16,1% Sn, 0,1% Pb, 0,06% P, mit 79,7% Cu, 20,0% Sn, 0,2% Fe, 0,02% P zerbrachen bei allen hier in Frage kommenden Temp. Die Ggw. von Pb macht auch die Bronzen brüchiger, besonders in der Kälte. Die 3 letzteren Bronzen zeigten bei der Umwandlungstemp. keine merkliche Änderung der Widerstandsfähigkeit; bei gewöhnlicher Temp. und den Temp. bis zu 200° erwies sich ihre Widerstandsfähigkeit deutlich als Funktion des Cu-Gehaltes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 548—50. [6/10.*])

DÜSTERBEHN.

J. E. Duschsky, *Die unbestimmbaren Verluste im Raffineriebetriebe*. (Vgl. Vf. Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 989; C. 1912. I. 167.) Die Meinungen der Forscher über die Frage der Zuckerzerlegung beim Erwärmen der Lsgg. in den Vakuumapparaten sind ganz verschieden. Die Verss. des Vfs. zur Entscheidung dieser Frage, wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen wird, wurden zwar in einem kleineren Vakuum, als das gewöhnliche Fabrikvakuum ist, ausgeführt, fanden aber im übrigen unter den Bedingungen statt, die in der Fabrik beim Verkochen des Raffinadesirups vorliegen. Vf. hält deshalb die aus den Ergebnissen seiner Verss. gezogenen Schlußfolgerungen auch für die Fabrikpraxis für richtig. Diese sind: 1. Beim Verkochen alkal. Raffinadesirupe findet keine merkbare Anhäufung reduzierender Stoffe in der Füllmasse bei der in der Fabrik üblichen Zeitdauer des Verkochens statt. — 2. Beim Verkochen saurer Raffinadesirupe wird keine Anhäufung reduzierender Stoffe in der Füllmasse bei 2 Stdn. Kochdauer beobachtet, wenn die Acidität des Sirups 7 ccm $\frac{1}{100}$ -n. HCl auf 100 Bx im Sirup nicht überschreitet oder 0,0020 CaO, wenn die Acidität in % CaO ausgedrückt wird, die zur Neutralisation nötig sind. — 3. Beim Verkochen alkal. Raffinadesirupe findet eine bedeutende Vergrößerung der Farbe der Lsg. statt, und zwar in umso stärkerem Maße, je bedeutender die Menge der reduzierenden Stoffe im Sirupe, je länger die Kochdauer, und je höher die Temp. war. — 4. Beim Verkochen saurer Sirupe findet gleichfalls eine Vergrößerung der Farbe statt, aber in bedeutend geringerem Maße als bei alkal. Sirupen. — 5. Die Größe der Zuckerverluste steigt beim Verkochen von Raffinadesirupen aus gesunden Sandzuckern nicht über 0,03—0,05% Zucker bei jedem Verkochen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 851—76. Okt. Kiew. Lab. d. allrussischen Zuckerfabrikantenvereins.)

RÜHLE.

Edm. Weinwurm, *Die Rolle der Mikroorganismen in der Brauerei*. Vf. bespricht die Bedeutung der aus den Rohmaterialien und aus der Luft in den Brauereibetrieb gelangenden Bakterien, Schimmelpilzen u. Hefearten. (Die Naturwissenschaften 1. 934—37. 26/9. Brünn.)

SCHÖNFELD.

O. Fürnrohr, *Über Änderungen in der Konstitution des Eiweißes im Biere bei Anwendung von Wärme und Kälte*. Die Eiweißstoffe des Bieres werden, wie aus zahlreichen Verss. des Vfs. hervorgeht, sowohl durch Unterkühlen, wie durch Erwärmen (Pasteurisieren) denaturiert, wobei die Acidität des Bieres herabgesetzt wird. Gleichzeitig erfolgt Unlöslichwerden und Ausscheidung von l. Eiweißstoffen. Hauptsächlich werden die hochmolekularen Eiweißstoffe verändert. Werden diese mit peptischen Enzymen abgebaut, so wirken sie nach der Pasteurisation weniger störend. Die Ausflockung von Eiweißstoffen läßt sich auch durch folgende Maß-

nahmen bis zu einem gewissen Grade verhindern: 1. durch vorherige Unterkühlung; 2. durch Anwendung von „Eiweißverdünnungsmitteln“, indem man zur Herst. der Biere unter Druck gekochten Reis im Sudhause mitverwendet; der größte Teil der im Reis befindlichen Eiweiße wird durch Druck unl. gemacht, so daß eine Verdünnung des Gesamtbieres erfolgt. Der gleiche Zweck ist erreichbar durch Verwendung eines geeigneten Malzes, verbunden mit geeigneten Maischtemp. bei kurzem Sudverf. Die Eiweißveränderung bei der Pasteurisation der fertigen Biere ist nicht auf enzymatische, sondern auf physikalisch-chemische Einflüsse zurückzuführen, so durch Einw. von Kälte, Wärme, Druck und Salze. — Die Ergebnisse der Verss. sind in Tabellen zusammengefaßt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 429 bis 431. 30/8. 438—39. 6/9.) SCHÖNFELD.

Georg Fries, Gersten der Ernte 1913. Bericht über die Untersuchungsergebnisse einer Anzahl fränkischer, slovakischer u. ungarischer Gersten. Die Resultate sind (im Mittel) in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

| | Wasser | % der Trockensubstanz | | | |
|---------------------------------|--------|-----------------------|------------|--------|---------|
| | | N | Protenoide | Stärke | Extrakt |
| Frankengersten | 15,41 | 1,60 | 10,06 | 62,67 | 79,20 |
| Ungar. u. slovakische Gersten . | 14,40 | 1,48 | 9,26 | 64,08 | 80,09 |

(Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 437—38. 6/9. Wissenschaftliche Station f. Brauerei München.) SCHÖNFELD.

Fritz Pollak, Über Juvelith. Juvelith, ein elfenbeinartiges, dem Bakelite ähnliches Prod., wird durch *Kondensation von Phenolen und Formaldehyd* unter Anwendung saurer Kontaktmittel erhalten. Der Vf. nimmt in diesen Kondensationsprodd. die B. von Derivaten eines ringförmigen Kohlenwasserstoffes an. (Chem.-Ztg. 37. 1233—34. 9/10. Berlin.) JUNG.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 266515 vom 2/2. 1913. [25/10. 1913].

Otto Lange, Pasing-München, *Verfahren zum Trockenfärben von Pelzen oder Pelzwaren.* Es werden in dem aus Benzin, Tetrachlorkohlenstoff o. dgl. bestehenden Bade Körper gelöst, welche durch Erhitzen organischer oxydierbarer Basen wie *p-Phenylendiamin* mit *Olein* erhalten sind.

Kl. 8m. Nr. 266708 vom 24/1. 1913. [28/10. 1913].

Jos. Weller, Quedlinburg a. H., *Verfahren zum Färben schwer durchzufärbenden Materials*, z. B. Holz, Stein, Horn usw., oder schwer durchzufärbender Textilware, z. B. Filz, Cops, Bobinen usw., dadurch gekennzeichnet, daß man das Material, bezw. Färbegut mit einer leichtflüchtigen Verb., wie Äther, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthylen usw. behandelt und dann in h. Farblsg. bringt. Das Verf. kann auch zum Imgränieren schwer durchlässigen Materials mit Lsgg. irgendwelcher Stoffe benutzt werden. Dann wird das Material, z. B. Holz, Horn, Steine, Textilware, in eine leichtflüchtige Verb. und hierauf in die erwärmte Imprägnierflüssigkeit gebracht.

Kl. 12i. Nr. 266518 vom 18/9. 1912. [27/10. 1913].

David Noel Hunt, St. Teilo, White Hill, Chesham, Buckingham, Engl., *Vorrichtung zur Regelung der Luftzufuhr für Schwefelöfen mittels eines von einem Thermostaten aus betätigten Hilfseinlaßventiles*. Das Einlaßventil für den Hilfsluftstrom ist in eine von der Hauptluftleitung abgezweigte Hilfsflutleitung eingebaut, so daß der von diesem Hilfseinlaßventil gesteuerte Luftstrom unmittelbar der Hauptluftzuleitung entnommen wird.

Kl. 12o. Nr. 266402 vom 10/1. 1912. [25/10. 1913].

Iwan Ostromisslensky und Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyř“, Moskau, *Verfahren zur Herstellung von Isopren und seinen Homologen aus Dipenten, seinen Isomeren und Homologen*. Die Verdampfung des Ausgangsmaterials findet in Ggw. von KW-stoffen, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol oder Naphthalin oder deren Gemischen statt und die auf diese Weise gewonnene gasförmige Mischung wird einer hohen Temp. ausgesetzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung von *Limonen*, bezw. *Dipenten* in *Isopren*. Als Nebenprod. treten *Amylene* und *Erythren* auf.

Kl. 12o. Nr. 266519 vom 16/10. 1912. [25/10. 1913].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Äthylen für katalytische Reaktionen, insbesondere zur Herstellung von Äthan*, dadurch gekennzeichnet, daß das aus Alkohol dargestellte Äthylen vor seiner Verwendung einer Kompression unterworfen wird, um die in ihm enthaltenen Verunreinigungen und Kontaktgifte durch Kondensation unter Druck zu entfernen.

Kl. 12o. Nr. 266576 vom 4/8. 1912. [28/10. 1913].

Ernst Jacoby, Allach, Oberbayern, *Verfahren zur Herstellung einer löslichen krystallinischen Verbindung von Glycerinphosphorsäure mit einem Kohlenhydrat*. Es wurde gefunden, daß *Maltose*, mit *Glycerinphosphorsäure* kondensiert, eine ll. krystallinische Verb. gibt. Die Kondensation erfolgt beim Erhitzen auf 110° unter heftiger Rk. und muß durch geeignete Maßnahmen, wie Kühlen usw., gemildert werden. Die gewonnene öartige Substanz wird durch geeignete Maßnahmen zum Krystallisieren gebracht. Sie wird z. B. mit einer Mischung von A. und Ä. versetzt, einige Zeit bei niederer Temp. stehen gelassen.

Kl. 12o. Nr. 266577 vom 5/6. 1912. [27/10. 1913].

Wilhelm Glund, London, *Verfahren zur Darstellung von m-Chlorbenzoesäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man Benzoesäure der gleichzeitigen Wrkg. von Salzsäure und Salpetersäure aussetzt. Man erzielt eine bessere Ausbeute als bei der bekannten Chlorierung von *Benzoesäure* mit Salzsäure und Kaliumchlorat; ferner wird ein reineres Rohprod. erhalten, das hauptsächlich aus *m-Chlorbenzoesäure* neben o-Verb. und wenig p-Verb. besteht.

Kl. 12p. Nr. 266578 vom 12/5. 1912. [27/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 261081; früheres Zus.-Pat. 261082; C. 1913. II. 192.)

Leon Givaudan, Genf, und Emil Scheitlin, Basel, *Verfahren zur Darstellung einer Quecksilberverbindung der Pyrazolonreihe*. Es wurde gefunden, daß, wenn man die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon in Ggw. von Alkalibisulfit als Reduktionsmittel vornimmt, eine Verb. entsteht, die einen wesentlich höheren Quecksilbergehalt (ca. 65–68%) besitzt als das Prod. des Hauptpatents. Die neue Verb. besitzt die gleichen Eigenschaften wie das des Hauptpatents.

Kl. 12p. Nr. 266655 vom 22/10. 1911. [28/10. 1913].

Anton Dering, Fürth, *Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Silber-
eweißverbindungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Silbersalze der ver-
schiedenen *Lysalbin- und Protalbinsäuren* mit wss. *Hexamethylentetramin*lg. be-
handelt und die Doppelverb. aus der erhaltenen Lsg. entweder durch Eindampfen,
zweckmäßig im Vakuum, oder durch Fällung mit geeigneten organischen Lösungs-
mitteln, wie Alkohol, abscheidet. Die Doppelverb. sind gelbbraune Pulver, l. in
W. mit neutraler Rk. Sie enthalten das Silber in fester Bindung, so daß es mit
den üblichen Reagenzien unmittelbar nicht nachweisbar ist. Die Prodd. besitzen
bei hoher Reizlosigkeit baktericide Eigenschaften.

Kl. 12p. Nr. 266788 vom 4/2. 1913. [31/10. 1913].

Karl Heinrich Schmitz, Breslau, *Verfahren zur Darstellung von Hexamethylen-
tetraminmethylrhodanid*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Hexamethylentetra-
min die Methylester anorganischer oder organischer SS. einwirken läßt u. die so
entstandenen Additionsprodd. des Hexamethylentetramins mit ll. rhodanwasserstoff-
sauren Salzen umsetzt, oder daß man auf Hexamethylentetramin Methylrhodanid,
mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels, zur Einw. bringt. Die Patentschrift
enthält Beispiele für die Herst. von *Hexamethylentetraminmethylrhodanid* durch
Einw. von Rhodanalkalisalzen auf *Hexamethylentetraminmethyljodid, -bromid, -chlorid,
-nitrat*, und von *Methylrhodanid* auf *Hexamethylentetramin*. Das *Hexamethylentetra-
minmethylrhodanid*, $C_7H_{15}N_4CNS$, bildet große, farblose Prismen, F. 193° unter
Bräunung und Aufschäumen, wl. in k. W., ll. in w. W., swl. in A., unl. in Ä.; es
spaltet bei mäßigem Erwärmen in wss. Lsg. Formaldehyd ab. Die Verb. soll als
Arzneimittel Verwendung finden.

Kl. 21h. Nr. 266566 vom 1/10. 1912. [27/10. 1913].

Sigmund Guggenheim, Zürich, *Verfahren und Vorrichtung zum Schmelzen
von Metallen, Metallerzen und dergl. mittels Wirbelströme*, dadurch gekennzeichnet,
daß in der zu erhitzenen, bezw. zu schmelzenden M. mehrere sich gegenseitig so
beeinflussende Wirbelstromzentren erzeugt werden, daß ein wesentlicher Teil der
Kraftlinien das Innere der M. durchdringt, damit die M. eine erhebliche Energie
aus dem Netz aufnehmen kann.

Kl. 85b. Nr. 266512 vom 20/10. 1912. [23/10. 1913].

Georg Buchner, München, *Mittel, durch welches die die Härte des Wasch- und
Badewassers bedingenden gelösten Calcium- und Magnesiumsalze beseitigt werden
können*, bestehend aus phosphorsauren Alkalien, denen die Fällung der Calcium-
und Magnesiumphosphate beschleunigende und deren physikalischen Zustand zweck-
entsprechend beeinflussende Stoffe, wie Alkalien, Erdalkalien, Erden, Alkalisalze
der Borsäure, Kohlensäure oder organischer SS., wie Weinsäure usw., zugesetzt
worden sind.

Kl. 89c. Nr. 266334 vom 30/1. 1912. [24/10. 1913].

Jacob Wolff, Mersch bei Jülich, *Verfahren zur Saftgewinnung aus Zucker-
rüben u. dgl.* durch Auslaugen in Gefäßen, die in regelmäßiger Abwechslung mit
dem Saftabzug von Zeit zu Zeit unten mit Saft gemischte frische Schnitzel auf-
nehmen und oben ausgelaugte Schnitzel ausstoßen, dadurch gekennzeichnet, daß
jedesmal, bevor frische Schnitzel eingeführt werden, die Schnitzel der letzten Be-
schickung aus dem unteren Teil des Diffuseurs nach oben geschoben werden, damit
die frischen Schnitzel ungehindert eintreten können.