

Apparate.

Rehnitz, Saug- und Druckpumpe. Das Neue dieser Saugpumpe (Fig. 23) besteht in der einfachen Bohrung des Ebonitkernes, so daß derselbe leicht ausgewechselt werden kann, falls eine Verstopfung eintreten sollte. Der Wasserzutritt liegt bei *a*, die Luftzufuhr bei *b*, die Angriffsstellen des W. auf die Luft sind bei *c* und *c*. Die Pumpe ist unempfindlich gegen SS. Leistung: In $2\frac{1}{2}$ Minute wird ein 2 l-Gefäß völlig evakuiert. — Das Wasserstrahlgebläse (DRGM. 300962) (Fig. 24) arbeitet im Gegensatz zu dem übrigen Metallwasserstrahlgebläsen nicht mit geschlossenen, sondern mit trichterförmigem Wasserstrahl *a* (Fig. 24), wodurch mehr Luft mitgerissen wird. Auch kann die Düse nicht beschädigt werden u. man erzielt infolgedessen eine gleichmäßige Gebläsewrkg. Die Wasserabfuhr *b* ist durch die Löcher *c*, die sich zwischen Luftausscheidungsgefäß *d* und Gefäßmantel *e* befinden, so geregelt, daß ein vollständiges Entleeren u. Entweichen der Luft mit dem Wasser niemals vorkommt, während durch Verengerung der Düsen des Luftabganges *f* ein Überfüllen vermieden wird. Das Gebläse liefert bei $3\frac{1}{4}$ —4 Atm. Wasser-



Fig. 23.

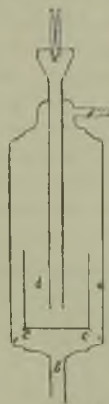


Fig. 24.

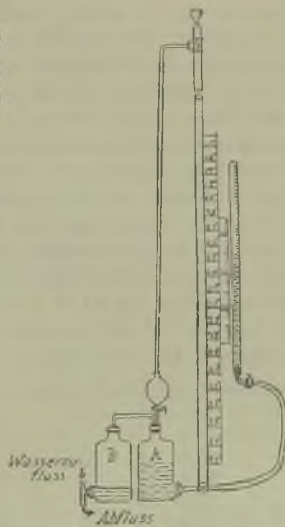


Fig. 25.

druck und 5 l Wasserverbrauch pro Minute 32—35 l Luft. Das Gebläse kann auch mit der Saugpumpe kombiniert werden und ist dann gleichzeitig als Vakuum- und Druckpumpe verwendbar. (Chem.-Ztg. 32. 669. 11/17.) BRAHM.

Grant T. Davis, Ein neues Instrument zur Reduktion eines Gasvolumens auf normale Bedingungen. Um ein Gas auf normales Volumen zu reduzieren, ist es nur erforderlich, es auf bestimmten Druck zu bringen. Die Länge einer Quecksilbersäule (L_m), die nötig ist, um ein Gas bei der Temp. „t“ auf normales Volumen

zu bringen, findet man durch die Formel $v = \frac{v(p-p')}{760(1+at)}$. Sind die Bedingungen so, daß $v = V$ ist, dann ist $p = 760(1+at) + p'$ und $L_m = p - 760$. Vf. beschreibt einen Apparat, mit dessen Hilfe Gase, die über W. aufgefangen werden können, auf normales Volumen gebracht werden können. Er beruht darauf, daß das Gas unter den Druck einer Wassersäule gebracht wird, die gleich $L_m \times 13,59$ ist, unter Anbringung einer Korrektur für die Ausdehnung des W. bei steigender Temp. Der in Fig. 25 abgebildete App. besteht aus einem ca. 2 m langen Eisenrohr, das oben mit einem T-Stück versehen ist und unten ein Knie bildet. Mit dem Knie ist durch einen Kautschukstopfen ein T-Stück aus Glas verbunden, dessen einer Arm mit einem Hahn versehen ist, während der andere mit dem Wasserzuluß verbunden ist. Das T-Stück am oberen Ende des Eisenrohres trägt oben ein kleines Aufnahmegefäß, damit bei zu schnellem Füllen nichts überläuft, während seitlich ein Abflußrohr mit sehr kurzem seitlichen Schenkel durch einen Kautschukstopfen angeschlossen ist. Am unteren Ende des Eisenrohres ist eine Skala angebracht, die in einer Weise in Grade eingeteilt, daß die Länge der Wassersäule vom unteren Ansatz des Abflußrohres bis zur Gradeinteilung der für die angegebene Temp. berechneten entspricht. An dieser „Temperaturskala“ ist verschiebbar eine „Druckskala“ angebracht, deren Teile 13,6 mm lang sind. Um den Fehler zu vermeiden, der dadurch hervorgerufen werden kann, daß von der Zimmertemp. abweichendes Leitungswasser benutzt wird, wird das System von Flaschen A u. B angewandt. A enthält destilliertes W. von Zimmertemp. In B wird Leitungswasser eingeführt, durch welches das W. aus A in den App. gedrückt wird, ohne daß Temperaturveränderungen eintreten. Um den App. zu benutzen, verbindet man die das Gas enthaltende Bürette mit dem T-Rohr am Boden des Eisenrohres und öffnet den Hahn, wobei darauf zu achten ist, daß der Verbindungsschlauch keine Luft enthält, bringt den Einteilungstrich 760 der Druckskala an den Punkt der Temperaturskala, welcher der beobachteten Temperatur entspricht, und läßt W. in den App. eintreten, bis es abzufießen beginnt. Während das W. in langsamem Strahl abfließt, bringt man den Meniscus in der Bürette auf gleiches Niveau mit dem Teilstrich der Druckskala, der dem beobachteten Barometerstand entspricht, und liest das korrigierte Gasvolumen ab. In der Figur ist die Stellung für ein Gas wiedergegeben bei 21,4° beobachteter Temp. und 754 mm Barometerstand. Um ein Gas bei 15–34° auf normales Volumen zu komprimieren, müssen die Wassersäulen folgende Längen haben:

t	cm	t	cm	t	cm	t	cm
15	73,9	20	99,5	25	126,9	30	157,0
16	79,2	21	104,8	26	132,7	31	163,3
17	84,0	22	110,2	27	138,7	32	169,8
18	89,2	23	115,8	28	144,4	33	176,7
19	94,2	24	121,2	29	150,7	34	183,4

Die im Original in einer zweiten Tabelle angeführten Zahlen zeigen, daß die abgelesenen Werte mit den berechneten gut übereinstimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 971–73. Juni. Urbana. Univ. of Illinois.)

ALEXANDER.

M. C. Dekhnyzen, *Ein Kryoskop*. Der Vf. konstruiert namentlich für physiologische Messungen einen Gefrierapp., der ein schnelles und genaues Arbeiten gestattet. Die bekannten Formeln von NERNST und ABEGG (1894) werden diskutiert und benutzt. Da eine mit feinen Eiskristallen durchsetzte Fl., wenn sie nicht gerührt wird, sowohl unterkühlt, wie überhitzt werden kann, gilt die von NERNST

angewandte NEWTONsche Gleichung auch während des Gefrierens. Die Best. des Nullpunktes mittels Unterkühlung und Impfung führt immer zu einem scheinbaren Nullpunkt. Für schnelle und genaue Gefrierpunkterniedrigungen muß man ziemlich stark unterkühlen, so daß die Korrektur nie zu vernachlässigen ist. Der Vf. hält das Außenbad auf $-2,5$ bis -3° , obwohl seine Fl. bei $-0,6^\circ$ gefrieren, macht die Wärmeisolation des eigentlichen Gefriergefäßes durch Verwendung von DEWARschen Gefäßes gut. Nach dem Impfen muß der E. rasch erreicht werden. Die Bildungsgeschwindigkeit des Eises ist etwa der $\frac{1}{4}$ Potenz der Unterkühlung proportional. Macht man die Oberfläche des Eises groß und rührt nicht, so wird die betreffende Konstante sehr klein, so daß hauptsächlich die Wärmezufuhr von außen, die durch Verwendung mehrerer Hüllen leicht klein zu halten ist, die Temp. beherrscht. Das benutzt der Vf., um ein Außenbad von konstanter Temp. zu haben. Die Herst. u. Behandlung der betreffenden NaCl-Lsg. wird genau angegeben. Der Rührer des Außenbades besteht aus einem vernickelten Messinggitter mit Nickelstab u. Ebonitgriff; zwei Metallhülsen, die im Gitter befestigt sind, gleiten um das ebenfalls durch Metallhülsen geschützte DEWARsche Gefäß und um ein teilweise mit Quecksilber gefülltes Gefäß, das zum schnellen Gefrieren dient. Das Gefriergefäß kann durch Herausheben und Drehen eines Halters um 180° aus dem Schnellkühlgefäß in das DEWARsche Gefäß überführt werden u. umgekehrt. Der Rührer des Gefriergefäßes ist ein an einem Fischbein befestigter Platinring. Der Deckel des ganzen App. enthält Eis + NaCl.

Das Kochsals für die Außenlsg. muß *gereinigt* werden (Rezept im Original). Die GERLACHschen Tabellen werden revidiert und die zum Teil neu bestimmten *Dichten der Lsgg.* tabelliert. Zur Berechnung der Konstanten u. der wahren E.E. werden Beispiele gegeben. Bei der Best. des E. der Lsgg. und des Nullpunktes muß in genau der gleichen Weise gearbeitet werden; dann kann man die scheinbaren E.E. statt der wahren einsetzen. Eine Reihe von praktischen Winken zur schnellen und genauen Kryoskopie werden angegeben. Die Korrektur für die Konzentrationserhöhung durch die Eisausscheidung muß stets angebracht werden. Der Vf. schätzt die Unsicherheit einer Best. mit seinem App. auf $0,002^\circ$, die Zeitdauer eines Vers. auf 7 Min. Der Nullpunkt muß zum Beginn und zum Schluß jeder Serie bestimmt werden. Der App. ist von HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen. (Biochem. Ztschr. 11. 346—81. 1/7. Utrecht.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Utz, *Vorrichtungen zur Trennung der Flüssigkeiten von festen, in ihnen suspendierten Stoffen, behufs Abscheidung der ersteren oder Gewinnung der letzteren (Filtration) unter Ausschluß der Wasserreinigung.* Zusammenfassende Beschreibung der gebräuchlichen Trichter, Filtrierflaschen, Filtriermassen etc. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 305—12. 1/7. 329—32. 15/7. München.) BLOCH.

Eilhard Alfred Mitscherlich, *Ein registrierendes Photometer.* Zur fortlaufenden Best. der Intensität diffusen Lichtes hat Vf. einen durch Uhrwerk getriebenen App. konstruiert, bei dem das Licht durch eine Lage von mindestens 10 treppenartig übereinander gelegten Streifen feinen Seidenpapiers hindurch auf das an einem Spalt vorbeipassierende lichtempfindliche Papier einwirkt. Aus der Empfindlichkeit des App., die mittels einer Lichtquelle bekannter Intensität bestimmt wird, u. der von diffusem Tageslicht bewirkten, gerade noch erkennbaren Einw. auf das lichtempfindliche Papier läßt sich die mittlere *Lichtintensität* des Tages berechnen. Der App. wird von R. FUESS, Steglitz bei Berlin, Düntherstr. 8, angefertigt. (Landw. Vers.-Stat. 68. 467—69. 4/7. Königsberg i. P.) MACH.

Wilhelm Steinkopf, *Apparat zum Fraktionieren unter vermindertem Druck.*

Vf. weist darauf hin, daß der von ihm vor Jahren konstruierte App. (Chem.-Ztg. 26. 407; C. 1902. I. 1387) sich, nachdem die Fabrikanten desselben, BENDER & HOBEIN in München, inzwischen den Gummistopfen durch einen Glasdeckel ersetzt haben, von dem kürzlich von DÉLEPINE beschriebenen App. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 407; C. 1908. I. 1822) nur noch dadurch unterscheidet, daß bei ersterem die Pumpe mit dem Vorstoß, bei letzterem mit dem Glaszylinder verbunden ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 763—64. 5/7.) DÜSTERBEHN.

A. Reich, *Saugheber mit bleibender Füllung*. Der Vf. benutzt schon seit längerer Zeit einen Saugheber, welcher auf demselben Prinzip beruht wie der REBENSTORFFsche (S. 561) und einfacher und leicht selbst herstellbar ist. Es ist ein Winkelheber mit ungleich langen Schenkeln, dessen kürzerer Schenkel schwach trichterförmig erweitert ist. Um den durch die trichterförmige Erweiterung gebildeten Rand wird ein Stückchen feine Müller- oder Seidengaze gebunden. Vor dem Gebrauch wird der Heber mit der Spritzflasche gefüllt. Das W. fließt nicht ab. Taucht man jedoch das kürzere Ende in eine Fl., so beginnt der Heber sofort zu wirken. Er leistet besonders gute Dienste bei fest am Glase haftenden Ndd., z. B. bei Phosphorsäure-, Magnesia- etc. Bestst., wobei beim Abhebern losgerissene Niederschlagsteilchen durch die Gaze zurückgehalten und hernach abgespritzt werden. (Chem.-Ztg. 32. 658. 8/7. [2/7.] Königsberg.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Daniel F. Comstock, *Die Unzerstörbarkeit der Materie und die Abwesenheit exakter Beziehungen zwischen den Atomgewichten*. Bekanntlich bestehen zwischen den At.-Geww. der einzelnen Elemente nur approximative Beziehungen. Dieser Mangel an Exaktheit ist als Einwand gegen die Theorie der Urmaterie angesprochen worden, doch mit Unrecht. Denn auf Grund einer elektrischen Theorie über die Konstitution der chemischen Elemente kann man dieses Fehlen exakter quantitativer Beziehungen nicht nur erklären, sondern sogar vorhersehen (COMSTOCK, Philos. Magazine [6] 15. 1). Ist das Atom nur aus elektrischen Ladungen zusammengesetzt, so ist seine Energie und daher auch seine Masse lediglich elektromagnetischen Ursprungs. Daher wird das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Masse auf das von der Erhaltung der Energie zurückgeführt. Wenn ein Element durch radioaktive Zers. sich in ein anderes umwandelt, so gibt es Energie ab u. verliert an Masse. Dies ist die Erklärung dafür, daß die verschiedenen At.-Geww. nicht in einem einfachen Zusammenhang stehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 683—88. Mai. [9/3.] ROGERS Lab. of Physics, Mass. Inst. of Technology.) SACKUR.

Robert F. Earhart, *Entladungen von einem elektrisierten Punkt und die Natur der Entladung bei sehr kleinen Entfernungen*. Die Spitze einer sehr feinen Nadel wurde einer ebenen Platte nahe gegenübergestellt und das Potential bestimmt, bei welchem sichtbar Entladung eintrat. Dieselbe wird durch die spontane Ionisierung hervorgerufen. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie, die Entfernung wurde mittels eines Interferometers gemessen. Ist die Spitze positiv geladen, so wächst das Minimumpotential dauernd mit steigendem Abstand, ist sie negativ geladen, so bleibt es über ein größeres Intervall (1—100 Wellenlängen des Na-Lichtes bei einem Druck von 250 mm) in Luft konstant, und zwar gleich 338 Volt. Die Temperatur der Spitze steigt bei negativer Entladung höher als bei positiver. Zwischen 2 Platten liegt das Minimumpotential um 12 Volt höher. Bei Entfernungen, die kleiner als wenige Wellenlängen sind, kann schon bei geringeren

Spannungsdifferenzen eine Entladung korpuskularer Art stattfinden. Verss. mit verschiedenen Metallspitzen u. -platten zeigen, daß der Potentialgradient in diesem Falle für das System Spitze-Platte steiler ist als für die Entladung zwischen zwei Platten, aber unabhängig von der Polarität der Platte. Die Träger dieser Entladung sind wahrscheinlich nicht lediglich die negativen Elektronen. (Philos. Magazine [6] 16. 48—59. Juli 1908. [10/12. 1907.] Physical Lab. Ohio State Univ, Columbus, Ohio.)
SACKUR.

John E. Almy, *Minimumfunkenpotentiale*. Das Minimumfunkenpotential in Luft von Atmosphärendruck ist ca. 350 Volt. Neuere Forscher haben schon bei kleineren Potentialen Stromübergang beobachtet, dann scheint aber Kurzschluß eingetreten zu sein. Der Vf. schm. die Enden dünner Pt-Drähte zu winzigen Kugeln u. montiert diese kleinen Elektroden u. Mk. an einem Interferometer. Die Funkenstrecke ist von der Größenordnung der Wellenlänge des Na-Lichtes, meist nur ein Bruchteil dieser Größe. Mit Pt-Elektroden und Stahlnadeln wird gefunden, daß selbst bei 0,00018 mm Entfernung 330 Volt zur Funkenbildung (Glimmentladung) nicht ausreichen, während 360 Volt genügen. In Fll. können Staubteile oder Kohlestäubchen, die durch Zers. der Fll. bei den ersten Funken entstanden sind, die Beobachtungen leicht fälschen. (Physikal. Ztschr. 9. 498—502. 1/8. [11/5.] Lincoln. Nebr. U.S.A. Brace Lab.)
W. A. ROTH-Greifswald.

A. P. Chattock und A. M. Tyndall, *Über die Druckänderungen, welche die punktförmige Entladung durch Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff und Stickstoff begleiten*. Der Zweck der vorliegenden Unters. ist die Best. der Molekelkomplexe, welche in Gasen unter gewöhnlichem Druck u. gewöhnlicher Temp. die punktförmige Entladung als Ionen ermöglichen. Werden in Wasserstoff, z. B. die zu den Elektroden geführten Ionen durch Aufnahme seitens des Metalles (Pd, Pt oder Cu) dauernd fortgeschafft, so kann aus dem Vergleich von Druckänderung u. Strommenge die Zus. der Ionen erschlossen werden. In ganz reinem H_2 scheint ein Ion aus einer Molekel zu bestehen, bei Ggw. von Sauerstoff oder Luft kann die Druckabnahme den 100-fachen Betrag des Wertes erreichen, den man aus obiger Annahme berechnen kann. Bei den Verss. fand die Entladung zwischen einer ganz feinen Pt-Spitze und einer größeren Metallplatte statt. Der Strom wurde mittels einer WILSHURSTschen Maschine erzeugt u. mit dem Galvanometer gemessen; die Druckänderung wurde mittels eines Wassermanometers gemessen, das eine Ablesung von 10^{-8} Atm. erlaubt und später beschrieben werden soll. Die Einzelheiten der Verss. sind im Referat nicht kurz wiederzugeben. Jedes Wasserstoffion vermag eine größere Anzahl von Sauerstoffmolekeln an sich zu binden; bei sehr geringem Prozentgehalt an Sauerstoff kann ein negatives Ion sogar 110 O_2 -Molekeln binden, während die Bindungskraft der positiven Ionen nahezu konstant u. stets geringer bleibt als die der negativen. Sind Stickstoff und Sauerstoff gleichzeitig anwesend, so vereinigt sich nur der letztere mit den Ionen. Schon die Ggw. von 1 Teil O_2 in 10 Millionen Teilen H_2 kann durch die hier benutzten Methoden sicher nachgewiesen werden. (Philos. Magazine [6] 16. 24—47. Juli. Univ. College, Bristol.)
SACKUR.

G. Berndt, *Chemische Reaktionen im Magnetfeld*. Verss. von NICHOLS (1886) zeigen, daß die Auflösung des Eisens im Magnetfeld anders verläuft als ohne Feldwrg.; doch spielen bei seinen Verss. sekundäre Einflüsse eine große Rolle, namentlich die Beeinflussung durch die vom Magneten ausstrahlende Wärme. Der Vf. arbeitet mit Feldern von ca. 3000 Gauß. Der Fortgang der Rk. (Auflösung von Eisen oder Zink in verd. SS.) wird thermometrisch verfolgt; die Rk. findet in DEWARschen Gefäßen statt. Die Thermolemente bestehen aus Cu-Ni; die Lötstellen tauchen in

zwei DEWARsche Gefäße mit identischen Säurefüllungen; in dem einen Gefäß wird das Metall aufgelöst, mit oder ohne Erregung des Magneten.

Die Dauer der Rk. ($\text{Fe} + \text{HCl}$) wird durch das Magnetfeld nicht beeinflusst, ebensowenig die gesamte Wärmewrk., doch beginnt die Rk. im Magnetfeld sofort unter starkem Temperaturanstieg, ohne Magnetwrkg. setzt die Rk. langsamer ein. Die Rk. $\text{Zn} + \text{HCl}$ wird durch das Magnetfeld nicht beeinflusst. Der Grund, daß beim Fe die Rk. im Magnetfeld relativ rasch und rubig verläuft, liegt in der regelmäßigen Anordnung der Eisenteilchen; sie werden ferner festgehalten und von den Gasblasen nicht emporgewirbelt. Vielleicht konz. sich im Magnetfeld die FeCl_2 -Lsg. um das Fe. (Physikal. Ztschr. 9. 512—19. 1/8. [Mai.] Cöthen [Anh.]. Phys. Lab. d. Polytechn.)
W. A. ROTH-Greifswald.

B. W. Wood, *Über die Emission von polarisiertem Licht durch fluoreszierende Gase*. Man hat bisher vergeblich in dem Fluoreszenzlicht von Dämpfen nach polarisiertem Licht gesucht. Dem Vf. ist es nunmehr gelungen, unter gewissen Bedingungen nachzuweisen, daß etwa 30% des Lichtes von fluoreszierendem Natrium- und Kaliumdampf polarisiert sind. Der Dampf befand sich in einem Stahlrohr, das in der Längsrichtung von einem Lichtbogen beleuchtet wurde. Das Fluoreszenzlicht wurde durch ein seitlich angebrachtes Rohr beobachtet; für die Abwesenheit jedweden Nebels im Rohr wurde Sorge getragen. Die Polarisation selbst, die mittels einer SAVART-Platte entdeckt wurde, ist bei relativ niedriger Temp. am stärksten. Es erschien als möglich, daß die bei zunehmender Temp. häufiger werdenden Zusammenstöße depolarisierend wirken, doch verminderte die Ggw. von Stickstoff die Polarisation nicht, so daß diese Hypothese als widerlegt gelten kann.

Die Entdeckung der Polarisation in fluoreszierenden Gasen ist für die Erklärung der Lichtemission von seiten der Elektronentheorie von großer Bedeutung, und ebenso für die Deutung des Spektrums der Sonnenkorona, da diese ebenfalls polarisiertes Licht ausstrahlt. Möglicherweise ist die sogenannte *Coroniumlinie* nur eine Fluoreszenzlinie eines bekannten Elementes. (Philos. Magazine [6] 16. 184—89. Juli.)
SACKUR.

J. Stark und W. Steubing, *Fluoreszenz und lichtelektrische Empfindlichkeit organischer Substanzen*. Nach STARKs Hypothese (Physikal. Ztschr. 8. 81; C. 1907. I. 1238) ist die Absorption des Lichtes in einem Bandenspektrum von Fluoreszenz begleitet; diese Hypothese ist bei Bzl. u. einigen Derivaten bestätigt worden. Die Resultate von Physikal. Ztschr. 9. 85; C. 1908. I. 919 werden rekapituliert u. auf ausgewählte organische Substanzen von bekannter Konstitution angewendet. Die zu untersuchenden Lsgg. befinden sich in einem kleinen Trog aus Quarz direkt vor dem Spalt eines kleinen Quarzspektrographen und werden von oben her mit einer Quecksilberlampe aus Quarzglas bestrahlt. Die Versuchsanordnung bei den lichtelektrischen Unters. muß im Original eingesehen werden. Hier werden die Substanzen nicht in Lsg., sondern in fester Form untersucht, weil die lichtelektrisch unempfindlichen Moleküle des Lösungsmittels die lichtelektrische Empfindlichkeit der wenigen gel. Molekeln verdecken kann. Der Bereich der spektralen Unters. ist 0,25—0,51 μ . Einige Substanzen, wie *Phlorogluzin* und *Azobenzol*, *Chinon*, *Nitronaphthalin*, *Anthrol*, *Methylantracen* (letztere geben beide etwas Anthracen), *Diphenylmethan* u. *Resazurin* sind gegen Bestrahlung empfindlich, wie die Inkonzanz der lichtelektrischen Empfindlichkeit zeigt; ebenso ändern sich die Spektren mancher Lsgg. infolge von Veränderungen, welche die ultraviolette Belichtung hervorruft. Der relative quantitative Vergleich der Fluoreszenz und der elektrischen Empfindlichkeit der von den Vf. untersuchten Substanzen bezieht sich nur auf die Größenordnung.

Es wird eine Reihe von Benzolderivaten ohne fremden Chromophor untersucht; ihre Fluoreszenzspektren werden schematisch abgebildet. Die Intensitätsverteilung ist aber von Schichtdicke und Konzentration abhängig. Das Fluoreszenzspektrum des *Phlorogluzins* ist äußerst schwach, vielleicht weil der Körper, in A. gel, keine Benzolkonstitution besitzt. Die Benzolderivate ohne fremden Chromophor besitzen Fluoreszenzbanden, welche wie die zugehörigen Absorptionsbanden in der Richtung von kleineren nach größeren Wellenlängen verlaufen. Das Spektrum des *Benzols* liegt bei den kleinsten Wellenlängen und wird durch Substitution, Kondensation oder Koppelung in der Richtung nach längeren Wellen verschoben. Die Verschiebung wächst bei einem oder bei mehreren Benzolringen mit der Zahl der Substituenten, aber ihr nicht proportional, sondern schwächer. Die CH_3 -Gruppe verschiebt am wenigsten, die NH_2 -Gruppe am meisten, die OH-Gruppe steht dazwischen; bei den drei Halogenen steigt die Verschiebung mit dem At.-Gew. Durch Substitution werden die einzelnen Banden zu einem breiten, kontinuierlichen Fluoreszenzstreifen zusammengeschmolzen; dasselbe gilt, wenn der Ring heterocyclisch wird.

Der Vf. nennt auch solche Körper *Chromophore*, welche eine Färbung im Ultraviolett erzeugen. Chromophore sind Verbb. von mindestens zwei mehrwertigen Atomen mit je einem gelockerten Valenzelektron. Mit Hilfe der gesättigten Valenzelektronen beteiligt sich die Chromophorgruppe am Aufbau des Moleküls.

Die Wrkg. der einzelnen Chromophore wird ausführlich nach STARKS Theorie auseinandergesetzt. Die wechselseitige Wrkg. eines Benzolringes u. eines Chromophors auf die Verschiebung ihrer Absorptionsspektren ist zum Teil sterischer Natur (Substitution), überwiegend aber elektrischer Natur. Da bei der Lockerung der Valenzelektronen Energie im Molekül latent wird, so bedeutet Zunahme der Lockerung Zunahme des Energiegehalts des Moleküls. So erklärt sich die Tatsache, daß von zwei farbigen stereoisomeren Formen die labilere, also energiereichere, eine weiter nach Rot liegende Absorption hat. Wenn die gelockerten Valenzelektronen in gesättigte übergeführt werden, so verschwindet abrupt das Absorptionsspektrum des Chromophors. Substanzen, die einen Chromophor enthalten, aber keinen Benzolring, wie *Salpetersäure* u. *Diacetyl*, zeigen Absorptionsbanden, die in der Richtung nach kürzeren Wellen laufen, aber keine Fluoreszenz. Dasselbe gilt für *Harnsäure*, *Murexid* u. *Violursäure* und ihrem K.-Salz. Daß die nach kürzeren Wellen laufenden Absorptionsbanden der Chromophore kein Fluoreszenzvermögen besitzen, geht auch daraus hervor, daß die Farbstoffe, die Benzolderivate sind und einen Chromophor enthalten, in der Nähe der Absorptionsbande des Chromophors keine Fluoreszenz zeigen.

Die Benzolderivate, welche fluorescieren, sind auch lichtelektrisch empfindlich, u. zwar gehen beide Eigenschaften im allgemeinen einander deutlich parallel. Bei stark verdampfenden Körpern konnten die Vf. bei ihrer Versuchsanordnung keine lichtelektrische Empfindlichkeit nachweisen. Die einzige deutliche Ausnahme von der Parallelität ist das *Chininsulfat*, das sehr stark fluoresciert, aber einen schwachen lichtelektrischen Strom gibt. HNO_3 , KNO_3 und *Diacetyl* geben gar keinen lichtelektrischen Strom; *Murexid*, *Violursäure* u. *violursäures Kalium* einen schwachen, obwohl die Absorption bei ihnen stark ist.

Aus den Beobachtungen folgt in Übereinstimmung mit STARKS Anschauungen, daß bei den organischen Substanzen der lichtelektrische Effekt u. die Fluoreszenz genetisch miteinander verknüpft sind. Die Wrkg. der Licht- und der Röntgenstrahlen wird miteinander verglichen; ihre Wrkgg. sind physikalisch nur graduell verschieden, chemisch sind sie deutlich verschieden.

Die chemische Rk., welche der Grund zur Fluoreszenz ist, besteht in der Wiederaulagerung negativer Elektronen, die im lichtelektrischen Effekt abgetrennt

waren. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Elektronen bei der Abtrennung und Wiederanlagerung ist groß, so daß die Erregung u. das Verschwinden der Fluoreszenz fast momentan dem Beginn u. dem Aufhören der Bestrahlung folgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der *Phosphoreszenz* (chemische Dissoziation u. Neubildung von Molekeln) ist, der viel größeren reagierenden Massen wegen, weit langsamer. Im allgemeinen erfolgt bei der Fluoreszenz keine Dissoziation oder chemische Umlagerung.

Das Verhalten der Körper, welche einen Benzolring u. einen fremden Chromophor nebeneinander enthalten, läßt sich durch Supraposition der beschriebenen Erscheinungen erklären. Im Verhältnis zur Gesamtabsorption erscheint die lichtelektrische Empfindlichkeit solcher Körper gegen die der chromophorfreien Benzolderivate verkleinert, indes um so weniger, je größer die Zahl der Benzolringe gegen die Zahl der Chromophore im Molekül ist. Koinzidiert das Fluoreszenzspektrum des Benzolringes mit dem Absorptionsspektrum des Chromophors, so kann ersteres latent werden, der lichtelektrische Effekt ist aber in der Regel noch zu beobachten. Liegen beide Spektren weit auseinander, so besitzt das Benzolderivat eine merkliche Fluoreszenz. Diese Folgerungen der Theorie bewahrheiten sich.

Die Ausdehnung des Fluoreszenz- und des Absorptionsspektrums wird ausführlich behandelt. Dabei verteidigt STARK seine Hypothese der Koinzidenz von Absorptions- u. Fluoreszenzspektrum, die er zur Erklärung der Sensibilisation benutzt hat (Physikal. Ztschr. 8. 248; C. 1907. I. 1526) gegen KONEN (KAYSERS Handbuch der Spektroskopie, IV.). Die Vf. untersuchen das *Absorptionsspektrum des Benzols, Naphthalins und Anthracens* bei großen Schichtdicken, bezw. Konzentrationen. In dem nach längeren Wellen zu liegenden Teil des Spektrums koinzidiert die Absorption mit der Fluoreszenz. Mit steigender Konzentration rückt die Absorption nach längeren Wellen vor und verschluckt die außerhalb des Mediums wahrnehmbare Fluoreszenz im kurzwelligen Teil des Spektrums. (Physikal. Ztschr. 9. 481—95. 1/8. [23/6.] Greifswald.) W. A. ROTH-Greifswald.

Camille Matignon, *Über eine durch ein gebräuchliches Reagens hervorgerufene Explosion.* (Chem.-Ztg. 32. 607. 24/6. — C. 1908. II. 136.) HÖRN.

F. Richarz, *Die Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit.* II. Abhandlung. (Forts. von S. 476.) Vf. diskutiert weiter die von seiner Theorie geforderten Ausnahmen des Gesetzes. Die Kleinheit des Atomvolumens kann durch gleichmäßige Annäherung aller, aber auch einzelner Atome (Komplexbildung) aneinander bedingt sein. Durch B. von Atomkomplexen ist vermutlich auch das V. von allotropen Modifikationen desselben Elementes (Elemente mit abnormen Atomwärmen, meist Metalloide) zu erklären. Die Komplexbildung muß die Wärmebewegung hindern, so daß nicht mehr alle als frei beweglich in der kinetischen Theorie mitzählen. Bei verschiedenen allotropen Formen desselben Elementes weichen die Werte der Atomwärme um so mehr vom normalen ab, je kleiner das Atomvolumen ist, sind ferner die spez. Wärmen um so kleiner, je kleiner das spez. Volumen (oder je größer die D.) ist (cf. WIGAND, Ann. der Physik [4] 22. 64; C. 1907. I. 1007), zeigt endlich diejenige Form, welche das kleinere Atomvolumen (die größere D.) hat, auch die größere Abhängigkeit der spez. Wärme von der Temperatur (z. B. für Kohlenstoff nach H. F. WEBER, Ann. der Physik [4] 22. 106. [1907]). — Ebenso beeinflussen auch die verschiedenen Bearbeitungszustände bei den Metallen die spez. Wärme (cf. SCHLETT, Ann. der Physik [4] 26. 201. [1908]).

Als Ursache für das allgemeine Anwachsen der Atomwärmen mit steigender Temperatur kann in Frage kommen (cf. WIGAND), daß zu den wahren spez. Wärmen noch eine Zustandsumwandlungswärme hinzutritt (namentlich in der Nähe von FF.

und Umwandlungspunkten). Ferner verlangt die Theorie nur Konstanz von C_v , nicht von C_p ; es läßt sich allgemein Zunahme von $(C_p - C_v)$ bei Erwärmung vermuten (durch Best. der kubischen Kompressibilität bei verschiedenen Temp. zu ermitteln). Aber auch der Wert 6,012 für $A \cdot C_v$ gilt nur für einen „idealen“ festen Körper, bei welchem die Verschiebungen des Atomschwerpunktes aus der Gleichgewichtslage immer nur klein bleiben gegenüber den Abständen dieses Schwerpunktes von den der benachbarten Atome (am meisten bei hohen At.-Gew. und nicht zu kleinem Atomvolumen zu erwarten). Führt man in die Ableitung von Formel (7) allgemeinere Voraussetzungen statt der für einen idealen festen Körper ein, so kommt man zu:

$$A \cdot C_v = 6,012 - \frac{N}{J} \cdot \frac{d\bar{F}_4}{dT} \quad (10)$$

(N Zahl der Atome im Grammatomgewicht A , J mechanisches Wärmeäquivalent, T absolute Temp., F_4 die vierten Potenzen der kleinen Verrückungen des Atomschwerpunktes von dem Ort des Schwerpunktes in der stabilen Gleichgewichtslage, \bar{F}_4 Mittelwerte von F_4 , über eine längere Bewegungszeit genommen.) Die Einw. der Nachbaratome auf das betrachtete Atom kann sich mit der Temp. sehr wohl in der Weise ändern, daß $d\bar{F}_4/dT$ auch seinerseits noch Funktion von T ist. In diesem Falle würde auch C_v von der Temp. abhängig werden. Zieht man weiter den Einfluß der Zusammenballung von Atomen zu Komplexen heran, so hat man:

$$A C_v = \frac{1}{J} \cdot \frac{dN \cdot \bar{E}}{dT} \quad (11)$$

(\bar{E} die gesamte mittlere Energie eines als frei beweglich angenommenen Atoms.) N und $A C_v$ sind in (11) kleiner als in (10). Die Zusammenballung zu Komplexen wird durch Abkühlung begünstigt (cf. BRONIEWSKI, Journ. de Chim. physique 5. 609; C. 1907. I. 790). Schließlich wird noch der Einfluß der Ätherenergie, die in Form elektromagnetischer Strahlung im Innern des Körpers vorhanden ist (cf. PLANCK, Theorie der Strahlung, Leipzig 1906, S. 147) u. der Elektronen (LORENTZ, Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 237 [1907]; EINSTEIN, Ann. der Physik [4] 22. 180 u. 800 [1907]) besprochen.

Bei flüssigen Elementen ist die Wärmebewegung ganz analog ihrer unmittl. sichtbaren Folge, der BROWNSchen „Molekularbewegung“ von feinen in einer Fl. suspendierten Teilchen zu denken (cf. SEDDIG, Marburger Sitzungsber., 13. Nov. 1907, S. 128). Im Unterschied von den festen Körpern wandert die mittlere Lage des Atomschwerpunktes, und zwar mit einer gegen die der Oszillationen im allgemeinen kleinen Geschwindigkeit, u. es werden alle möglichen Übergänge von der Bewegung in festen Körpern zu der in Gasen vorhanden sein. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 146–60. 8/7. [21/5.] Marburg. Physik. Inst. d. Univ.)
GROSCHUFF.

James Frederick Spencer, Vorlesungsversuche zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen. Hierzu ist gut das früher (Journ. Chem. Soc. London 93. 68; C. 1908. I. 947) beschriebene Verf., Einw. von Mg auf Alkylhaloide ohne Anwendung von Ä., geeignet. — *Pentan* oder *Isopentan*, B. durch Erhitzen von Amyljodid oder Isoamyljodid mit trockenem Mg, bis nach $\frac{1}{2}$ Min. Rk. eintritt, und tropfenweisen Zusatz von W. nach der Abkühlung. In ähnlicher Weise kann *Benzol* aus Jodbenzol und *Naphthalin* aus α -Bromnaphthalin dargestellt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2302–3. 11/7. [16/6.] London. Bedford College.)
BUSCH.

Anorganische Chemie.

Alfred Holt jun. und Edwin Hopkinson, *Die Zersetzung von Wasserdampf durch elektrische Funken*. PERROT hat 1861 zuerst gezeigt, daß Wasserdampf durch den elektrischen Funken zerlegt wird, und hat diese Erscheinung als Elektrolyse aufgefaßt. Spätere Verss. von THOMSON und CHAPMAN und LIDBURY (Journ. Chem. Soc. London 81. 1301; C. 1902. II. 1172) erweckten Bedenken gegen diese Annahme und machten es den Vf. wahrscheinlich, daß die räumliche Trennung des Sauerstoffs und Wasserstoffs im Knallgas kein Elektrodenvorgang sei, sondern auf der Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeit beider Gase beruht. Diese Auffassung wird nunmehr durch eine größere Anzahl systematischer Verss. bewiesen, in denen die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes, der Richtungssinn der Entladung, die Form der Entladungsröhren, die Natur der Elektroden (Pt und Al) und deren Dimensionen variiert werden. Von den letzteren Bedingungen ist die Menge des zerstäubten Metalls und damit die katalytische Wiedervereinigung des zersetzten Knallgases abhängig. Aus allen Beobachtungen geht unzweideutig hervor, daß die Zers. des Wasserdampfes ein thermischer und kein elektrolytischer Vorgang ist. Dementsprechend tritt bei der Zers. von Kohlendioxyd durch den Funken keine räumliche Trennung von Kohlenoxyd und Sauerstoff ein, weil diese beiden Gase gleiche Diffusionskoeffizienten besitzen. (Philos. Magazine [6] 16. 92—110. Juli. Manchester. Univ.) SACKUR.

Georges Capelle, *Über die Änderung der Oberflächenspannung des Schwefels mit dem Ansteigen der Temperatur; S_{λ_1} und S_{λ_2}* . Der Vf. bestimmte in sehr exakter Weise die Oberflächenspannung des Schwefels bei Temp. über seinem Schmelzpunkt, zur Kontrolle in zwei nicht ganz gleich kalibrierten Capillarröhren, mit welchen beiden jedoch dieselben Resultate erhalten wurden. Er verwendete durch Krystallisieren und mehrmalige Dest. im Vakuum gereinigten S und erwärmte mit einem Glycerinbad, mit welchem es gelang, die Temp. während mehrerer Stunden genau konstant zu halten. Die endgültige Einstellung der Capillarhöhe dauerte einige Zeit. — Die Änderung der Oberflächenspannung ist von 125—142° unbeträchtlich, erst von da ab steigt sie (im Gegensatz zu den anderen Fl., bei denen sie sich mit steigender Temp. allgemein vermindert) sehr bemerkbar und schroff (Diagramm im Original). Von 160° an wird der S plötzlich so viscos, daß er im Capillarrohr erstarrt und jede weitere Beobachtung verhindert. — Nach diesen Verss. darf man vielleicht den Schwefel S_{λ} (vgl. SMITH, HOLMES, HALL, Ztschr. f. physik. Ch. 52. 602; C. 1905. II. 601. 949 u. HOFFMANN, ROTHE, Ztschr. f. physik. Ch. 55. 113; C. 1906. I. 1219) in zwei Varietäten teilen 1. in S_{λ_1} , der vom F. des S bis 142° existiert, und dessen Oberflächenspannung mit der Temp. kaum merklich wächst, u. 2. in S_{λ_2} , dessen Oberflächenspannung mit der Temp. bedeutend wächst, und welcher zwischen 142 und 160° existiert; er ist vielleicht ein Gemisch von S_{λ} und S_{μ} . Wenn dem so ist, so beginnt die Umwandlung des fl. S bei 142° und ist bei 160° beendet. Innerhalb dieser Temperaturgrenzen würde eine bedeutende B. von viscossem S_{μ} stattfinden, bis letzterer ausschließlich vorhanden ist bei 160°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 764—67. 5/7. Inst. de Chimie Gén. Univ. de Liège.) BLOCH.

K. Drucker und B. Kränjavi, *Die Überföhrungszahl der verdünnten Salzsäure*. Widersprüche in der Anionüberföhrungszahl für HCl, wie sie einerseits von JAHN und BOGDAN (Ztschr. f. physik. Ch. 37. 707; C. 1901. II. 455), andererseits von

NOYES und SAMMET (Ztschr. f. physik. Ch. 43. 49; C. 1903. I. 912) in sehr sorgfältiger Unters. gefunden worden sind, haben vorliegende Experimentalstudie der Fehlerquellen verursacht. Vf. haben nebenstehend abgebildeten App. (Fig. 26) benutzt, der einen großen Überföhrungseffekt leistet, dessen Kathode hoch über der Anode *A* liegen muß, weil an ihr die Fl. leichter wird, u. in dem so viel Fl. vorhanden ist, daß nicht nur eine, sondern mindestens 3 oder 5 Mittelschichten *Ma*, *Ma'* etc. untersucht werden können. Der App. stand nicht im Thermostaten, sondern in Luft von Zimmertemp. 18 bis 21° oder wurde durch einen Gasofen auf ca. 30° erwärmt. Die Elektroden waren aus Pd, die Anode mit H_2 beladen, die Kathode möglichst gasfrei. Eine besondere Sorgfalt wurde auf die Herst. reiner HCl verwendet. Die Analysenmethoden wichen von den allgemein gebräuchlichen nur wenig ab. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. Zusammenfassend glauben die Vf. schließen zu dürfen, daß die Überföhrungszahl des Chlors in hochverdünnter HCl bei 18° wahrscheinlich mindestens 0,170 beträgt. Der Beweglichkeitswert für Wasserstoff beträgt danach höchstens 313. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 731—42. 2/6. [März.] Leipzig u. Agram.) LEIMBACH.

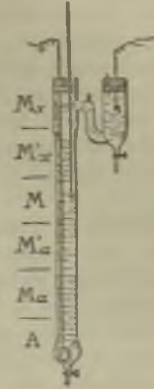


Fig. 26.

H. Baubigny, *Beitrag zur Kenntnis der durch Bromsäure und Jodsäure bewirkten Oxydationserscheinungen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 767—71. 5/7. — C. 1908. II. 137.) DÜSTERBEHN.

Fritz Ephraim, *Über die Existenz von Verbindungen des Schwefels mit Jod.* Der Vf. kommt zu nachstehenden Schlußfolgerungen: 1. Durch Zusammenschmelzen von Jod u. Schwefel entstehen nur Gemische, keine Verbb., wie aus dem Schmelzdiagramm (vgl. das Original) hervorgeht (vgl. auch SMITH, CARSON, Ztschr. f. physik. Ch. 61. 200; C. 1908. I. 707). 2. In einer gemeinsamen Lsg. von J u. S in CS_2 existieren die beiden Elemente in unverbundenem Zustande, wie aus Molekulargewichtsbestimmungen zu schließen ist. 3. Die beiden in der Literatur (SCHNEIDER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 36. 498 u. POGG. Ann. 111. 249; C. 88. 137) beschriebenen Doppelvebb. von Jodschwefel mit *Arsentrisulfid*, resp. *SnSJ*, existieren nicht; die erstere ist ein Gemisch von As_2S_3 mit einer bei der Darst. stets variierenden Menge Jod, die zweite ein Gemisch von Zinntetrajodid u. Schwefel.

Aus dem experimentellen Teil sei hervorgehoben: Jod nimmt etwa 7—8% S auf, indem sich Mischkrystalle bilden, Schwefel scheint auch mit sehr geringen Mengen Jod keine Mischkrystalle zu geben. Das Eutektikum der Jod-Schwefel-Mischung liegt bei einem Gewichtsprozentgehalt von etwa 52,3% S, entsprechend einem Molekularprozentgehalt von 81,3% S_2 ; der F. der eutektischen Mischung ist 65,7°. — Vielleicht übt das Jod (nach den Bestst. der Siedepunktserhöhung in CS_2) eine gewisse spaltende Wrkg. auf die komplizierten Moleküle des S aus. — Der eutektische Punkt der Schmelze *Zinntetrajodid und Schwefel* liegt bei 93,7°, die eutektische Mischung entspricht einem S Gehalt von etwa 68—69 oder etwa 18—19 Gewichtsprozenten. Zwischen 0 und 30—35 Molekularprozenten (4—5 Gewichtsprozenten) scheint B. von Mischkrystallen stattzufinden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 338—52. 13 6. [18.4] Anorg. Lab. der Univ. Bern.) BLOCH.

Pio Lami, *Das Jod-Jodidmolekül (La molecola jodo-jodurata).* Schon die andere Färbung, die auftritt, wenn man zu Jodwasser KJ fügt, zeigt, daß beim Lösen des

KJ chemische Rkk. mit dem gel. Jod auftreten. In KJO_3 -Lsgg. löst sich Jod wie in reinem W. Überführungsverss. mit Jodjodkaliumlsgg. werden beschrieben und Bestst. des Leitvermögens und der Löslichkeit des Jods in konz. KJ-Lsgg. werden ausgeführt. Der Vf. leitet für das Ion die Formel KJ_2 , für das nicht dissoziierte Molekül die Formel KJ_3 ab. Erniedrigt man in einer Lsg., die an KJ ungesättigt, aber an Jod gesättigt ist, die Dissoziation, so nimmt die Lsg. neues Jod auf. Steigt die Dissoziation (durch Verdünnen einer konz. Lsg. von $\text{KJ} + \text{Jod}$), so fällt aus einer an Jod gesättigten Lsg. ein Teil des Jods aus. (Boll. Chim. Farm. 47. 435—41. Juli. [3/7.] Forli.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Lewis A. Youtz, *Über die Reinheit und Flüchtigkeit von gefälltem Antimonsulfid*. Die annähernd genauen Werte, welche man bei der Best. des Antimons durch Fällung als Sulfid in Ggw. von HCl , Erhitzen des trockenen Sulfids in einer CO_2 -Atmosphäre u. Wägen erhält, entstehen nur durch Kompensation von Fehlern. Aus dem Chlorid gefälltes Antimonsulfid braucht große Mengen Waschwasser, bis letzteres chlorfrei erscheint, und dann enthält der Nd., ob Sb_2S_3 oder Sb_2S_5 , immer noch Chloride, bis 2,47% Chlorid berechnet als SbOCl und in einem Falle, in welchem der Sulfidniederachlag $\frac{1}{2}$ Stde. im CO_2 -Strom bis 250° erhitzt wurde, sogar noch 4,05% berechnet als $\text{Sb}_4\text{O}_6\text{Cl}_2$. Weinsäure ist anscheinend ohne Wrkg. auf die vom Nd. zurückgehaltene Menge von Chloriden. Löst man den Nd. in chloridfreiem Schwefelammonium und fällt ihn wieder mit chloridfreier Essigsäure, so ist er wieder chloridhaltig, und selbst nach 9-stünd. Erhitzen auf 250° enthält er noch 0,10% Cl. — Werden diese unter verschiedenen Bedingungen gefällten Ndd. nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei $105\text{--}110^\circ$ in einer CO_2 -Atmosphäre auf etwa 250° erhitzt, so wird hartnäckig Chlorid zurückgehalten, welches die Flüchtigkeit verursacht, so daß man bei Chloridgegenwart bei 250° keine konstanten Resultate erhält. Trotzdem werden bei der Analyse quantitative Resultate erhalten; in keinem Falle übersteigt der Irrtum 0,3% und beträgt gewöhnlich 0,1—0,2% auf metallisches Sb berechnet; das rührt von der annähernden Gleichheit des Mol.-Gew. von Sb_2S_3 , SbOCl und $\text{Sb}_4\text{O}_6\text{Cl}_2$ her. Wird aber länger als $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt — diese Zeit genügt, um den freien oder als Sb_2S_3 gebundenen S zu verflüchtigen u. das Sulfid in die schwarze Form überzuführen —, so wächst der Fehler stark infolge der Flüchtigkeit des Chlorids. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 975—79. Juni. Chem. Lab. LAWRENCE Univ. Appleton. Wis.)

BLOCH.

L. Arzallier, *Untersuchungen über einige saure Sulfate des Kaliums*. Der Vf. bestimmte die Bildungsbedingungen der verschiedenen von MABIGNAC, SCHULTZ, BERTHELOT u. LESCOEUR studierten sauren Kaliumsulfate. I. Einw. von H_2SO_4 auf K_2SO_4 in wss. Lsg. Entgegen MABIGNAC fand der Vf. nicht neutrales K_2SO_4 beim Verdampfen einer verd., wss. Lsg. von gleichen Molekülen K_2SO_4 u. H_2SO_4 ; er erhielt sofort rhomboedrische Krystalle von $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; bei weiterer Konzentration der Mutterlaugen setzen sich am Boden der Schale hexagonale Tafeln von gleicher Zus. (schon von MABIGNAC beschrieben), an den Wänden rechteckige Prismen der Verb. $7\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab; bei weiterem Verdampfen entstehen Krystalle der Zus. $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bereits von BERTHELOT mit 1 Mol. H_2O weniger beschrieben); haben die Mutterlaugen bei 19° eine Zus. von etwa $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ erreicht, so scheiden sich Krystalle der Zus. $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ab. Enthält die Lsg. ursprünglich überschüssige H_2SO_4 , so entsteht nicht die Verbindung $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, sondern sofort die Verb. $7\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ usw. — II. Einw. von konz. H_2SO_4 auf neutrales K_2SO_4 . Nach SCHULTZ erhält man die Verb. $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ nicht rein; zu seiner Darst. entwässert man das Salz $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 150° in einem Strom eines trockenen, inerten Gases. Dieses Salz entsteht,

wenn man die Lsg. von 1 Mol. K_2SO_4 in 6 Mol. 98%ig. H_2SO_4 mehrere Tage sich selbst überläßt. Mit 6 Mol. 100%ig. H_2SO_4 bilden sich perlmutterglänzende Blättchen der Zus. $K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot H_2O$. — III. Thermische Studien:

	Lösungs- wärme bei 19° Cal.	Hydra- tations- wärme Cal.	Neutralisa- tionswärme Cal.	Fixierungswärme	
				Cal.	Cal.
$K_2SO_4 \cdot \frac{1}{3} H_2SO_4$. . .	-8,559	—	0,6704	+7,2672	+21,801
$K_2SO_4 \cdot \frac{3}{4} H_2SO_4$. . .	-5,718	—	-1,118	+11,062	+14,75
$K_2SO_4 \cdot H_2SO_4$. . .	-7,28	—	-1,2424	+16,69	+16,69
$K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4$. . .	+21,455	—	-1,727	+21,53	+7,18
$4K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot H_2O$	-28,255	+5,383	Einw. von n Mol gelöst.	von n Mol.	bezogen
$K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot H_2O$	+15,945	+5,510	H_2SO_4 , 1 Mol = 4 l, auf	H_2SO_4 fest auf 1 Mol.	auf 1 Mol H_2SO_4 fest
$K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 3H_2O$	+5,195	+16,26	1 Mol K_2SO_4 , gelöst in 8 l	K_2SO_4	

Das Hydrat $K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot H_2O$ ist danach keine wohldefinierte Verb. Die Existenz der Verb. $K_2SO_4 \cdot \frac{3}{4} H_2SO_4$ ist thermisch nicht bewiesen. Diese Verb. bildet sich nur im hydratisierten Zustande in Ggw. von W. dank der Hydratationswärme (+5,383). Die Existenz einer stärker sauren Verb. als $K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4$ erscheint aus thermischen Gründen unmöglich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 129—31. 13/7.)
BLOCH.

J. C. Mc Lennan, *Über die Radioaktivität von Kalium und anderen Alkali-
metallen* (cf. S. 485). Der Sättigungsstrom blieb konstant, sobald die Salzschiebt
dicker als 3 mm war. Eine normale Eigenschaft des K-Atoms kann die geringe
Aktivität nicht sein. Die geringen Werte der Aktivität, die ELSTER u. GEITEL in
einem Salzbergwerk gefunden haben, bestätigen die gleiche Ansicht für das *Natrium*.
Bei keinem K-Salz ändert eine Erhöhung auf ca. 1000° die Aktivität merklich.
Elektrolyse, Umkristallisieren, Fällern mit $(NH_4)_2CO_3$ reichert die Aktivität nicht an,
vielleicht Lösen in Ä., doch war der Anstieg der Aktivität zu schwach, um Sicheres
auszusagen. (Physikal. Ztschr. 9. 510—12. 1/8. [15/4.] Toronto. Phys. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

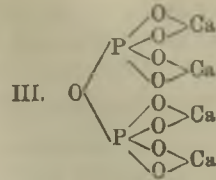
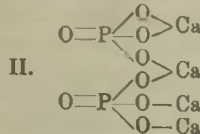
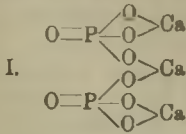
Henry Basset jr., *Beiträge zum Studium der Calciumphosphate*. (Fortsetzung
von Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 34 und 49; C. 1907. I. 1241.) III. *Das System*
CaO-P₂O₅-H₂O. Durch Löslichkeitsbest. und Dilatometerverss. wurden folgende
Quintupelpunkte des Systems aufgefunden: Bei 36° spaltet sich $1(CaHPO_4 \cdot 2H_2O)$
in $0,9985 CaHPO_4 + 0,000384 (Ca_3P_2O_8 \cdot H_2O) +$ Lsg. ($2,00036 H_2O + 0,00033 CaO +$
 $0,00036 P_2O_5$); bei 21° $1(CaHPO_4 \cdot 2H_2O) + 0,138 (CaH_4P_2O_8 \cdot H_2O)$ in $1,0747 CaHPO_4 +$
Lsg. ($2,374 H_2O + 0,10007 P_2O_5 + 0,0627 CaO$); bei 152° $1(CaH_4P_2O_8 \cdot H_2O)$ in
 $0,495 CaH_4P_2O_8 + 0,427 CaHPO_4 +$ Lsg. ($1,80 H_2O + 0,292 P_2O_5 + 0,078 CaO$).
Wegen der sehr großen Langsamkeit der Umwandlungen konnten die beiden ersten
nur beim Erwärmen beobachtet werden; die Umwandlung bei 36° muß erst durch
längere starke Überhitzung (auf etwa 65°) eingeleitet werden. Die Umwandlung
bei 152° wurde durch Löslichkeitsverss. ermittelt; sie scheint leicht in beiden Rich-
tungen stattzufinden; wegen der geringen Volumenänderung war eine dilatometrische
Best. derselben nicht möglich, auch liegt der Punkt außerhalb der Siedegrenze; bei
raschem Erhitzen im Schwefelbade fand sie bei 192,5° statt. *Löslichkeit* (nach 7 bis
15-wöchentlichem Schütteln im Thermostaten; das Verf. ist im Original sehr ein-
gehend beschrieben), charakteristische Punkte:

Bodenkörper	Temperatur in °	Zus. der Lsg.	
		% P ₂ O ₅	% CaO
CaH ₄ P ₂ O ₈ + CaH ₄ P ₂ O ₈ ·H ₂ O	50,7	62,01	0,336
„	100	53,71	2,503
„	132 (Kp. ₇₄₅)	53,43	4,327
CaH ₄ P ₂ O ₈	169 (Kp. ₇₄₅)	63,95	4,489
CaH ₄ P ₂ O ₈ ·H ₂ O + CaHPO ₄	115 (Kp. ₇₄₅)	43,60	5,623
„	50,7	29,61	5,725
„	40	27,25	5,755
„	25	24,20	5,800
CaHPO ₄ + Ca ₂ P ₂ O ₈ ·H ₂ O	50,7	0,1435	0,0565
„	40	0,140	0,0515
CaHPO ₄ ·2H ₂ O + Ca ₂ P ₂ O ₈ ·H ₂ O	25	0,140	0,0510
Ca ₂ P ₂ O ₈ ·H ₂ O + Ca ₄ P ₂ O ₈ ·4H ₂ O	50,7	0,0006	0,0006
„	40	0,00065	0,00065
„	25	0,0015	0,0034
Ca ₄ P ₂ O ₈ ·4H ₂ O + Ca(OH) ₂	25	kleine Spur	0,1131
Ca(OH) ₂	50,7	—	0,0953
„	40	—	0,102
„	25	—	0,118

Auf Grund dieser Bestst. und weiterer in der Literatur vorhandener Angaben gibt Vf. eine räumliche Darst. des Systems CaO-P₂O₅-H₂O, bezüglich dessen auf das Original verwiesen werden muß. Bei 39° ist sehr wahrscheinlich ein weiterer Quintupelpunkt mit den festen Phasen H₃PO₄, CaH₄P₂O₈ u. CaH₄P₂O₈·H₂O u. der Lsg. (71,5% P₂O₅ + Spur CaO) vorhanden. Die Existenzgebiete für H₂P₂O₇, bezw. H₃PO₄, Ca(OH)₂ sind wahrscheinlich sehr klein.

CaH₄P₂O₈. D.^{15,5} 2,546, D.¹⁰⁰ 2,461. Darst.: 35 g CaH₄P₂O₈·H₂O werden in einer Pt-Schale mit 20 ccm konz. H₃PO₄ (D. 1,6) gemischt und in einem bereits angeheizten Luftbad langsam auf 170—180° erhitzt und 1/2 Stde. bei dieser Temp. belassen. Man gießt die überstehende klare Fl. möglichst ab, dekantiert nach dem Abkühlen mit Aceton u. wäscht mit Aceton u. Ä. aus. Nach kristallographischen Unters. von C. F. Herbert Smith ist die Verb. triklin (Achsen a : b : c = 1,9250 : 1 : 0,7332; α = 86° 34', β = 91° 8', γ = 96° 17') und prismatisch. — CaH₄P₂O₈·H₂O. D.¹⁶ 2,220, D.¹⁰⁰ 2,886. — *Dicalciumphosphate*. Außer CaHPO₄·2H₂O (D.^{16,5} 2,306) u. CaHPO₄ (D.¹⁶ 2,892, D.¹⁰⁰ 2,886) existieren keine weiteren Hydrate. Die Löslichkeit dieser beiden Phosphate ist nur wenig voneinander verschieden; sie werden aber mit verschiedener Geschwindigkeit (das Dihydrat schneller) von W. zers. — *Tricalciumphosphat* besitzt ein sehr enges Existenzgebiet in Berührung mit Leg. Die bisher dargestellten Präparate, bezw. Mineralien können wahrscheinlich als Hydrogele betrachtet werden, welche ein Gemisch von Di-, Tri-, Tetracalciumphosphat u. Ca(OH)₂ enthalten. Die von REYNOSO (C. r. d. l'Acad. des sciences 34. 795) beim Erhitzen von CaH₄P₂O₈·H₂O auf 300° im geschlossenen Rohr erhaltenen Krystalle sind nicht Tricalciumphosphat, sondern wahrscheinlich CaHPO₄ gewesen. — *Tetracalciumphosphat* wird durch W. zers. und liefert alkal. Legg.

Vf. diskutiert weiter eingehend die Vorstellungen über die Basizität der Phosphorsäure und die Natur der sogenannten basischen Salze. Er betrachtet Ca₄P₂O₈ (u. ähnlich auch andere basische Salze) als gewöhnliches Salz, in dem alle Calciumatome Hydroxylwasserstoff vertreten. Gibt man dem Tricalciumphosphat die Formel I, so könnte für Tetracalciumphosphat Formel II. in Frage kommen; da aber nach HILGENSTOCK (Stahl u. Eisen 6. 525 und 719) ersteres durch Eisen reduziert wird, nicht aber letzteres, so ist für Tetracalciumphosphat Formel III. wahrscheinlicher:



Die von WERNER entwickelten Anschauungen haben in bezug auf Einfachheit hier keinen Vorzug; auch ist es weit verständlicher, anzunehmen, daß ebenso, wie bei Meta-, Pyro-, Orthophosphat, auch bei Tetracalciumphosphat die Funktion der S. und nicht die der Base sich geändert hat.

Endlich erörtert Vf. noch den *Zustand der Phosphate im Boden*. Aus den Unterss. der Bodenwässer von WHITNEY u. CAMERON [Bulletin Nr. 22. U.S. Dept. of Agriculture, Bureau of Soils (1903)] ergibt sich in Verb. mit den Verss. des Vf., daß in den löslicheren Anteilen des Bodens $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vorhanden ist, in einigen Fällen (kalkarme Böden) auch wohl Tricalciumphosphat. Die schwach saure Rk. der Bodenwässer ist durch gel. CO_2 bedingt (die Rk. wird alkal. beim Erhitzen oder beim Durchleiten von CO_2 -freier Luft). (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 1—55. 8/7. [3/4.] Liverpool. WILLIAM GOSSAGE Chem. Lab. Univ.) GROSCHUFF.

de Forcrand, *Über die Hydrate des Strontians und Baryts*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 802; C. 1908. I. 1919.) I. Strontian. Das Hydrat $\text{SrO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ verliert im Vakuum bei 10° im Laufe einer Woche 7 Mol. W., zeigt aber erst nach einem Monat die konstante Zus. $\text{SrO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wird das Hydrat $\text{SrO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in einem H-Strom auf $45\text{--}50^\circ$ erhitzt, so gelangt man nach 2 Stdn. zum Hydrat $\text{SrO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nach einem Tage zum Hydrat $\text{SrO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wo Gewichtskonstanz erreicht ist. Es existiert also sicher ein Hydrat $\text{SrO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, doch besitzt dasselbe bereits bei 10° eine solche Neigung zum Verwittern, daß seine Existenz nur durch die Verlangsamung der Entwässerung, nicht aber durch eine Gewichtskonstanz bewiesen werden kann. Erhitzt man das Hydrat $\text{SrO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ im H-Strom direkt auf 95° , so erhält man in 2 Stdn. das Monohydrat. Letztere Verb. schmilzt bei 375° und ist bis 500° völlig beständig, um erst bei 540° im H-Strom weiter W. zu verlieren. Nach 7—8-stdg. Erhitzen gelangt man zu einer neuen Grenze, die einer zwischen $\text{SrO} + 0,22$ und $+0,06$ schwankenden Zus. (im Mittel $\text{SrO} + 0,14\text{H}_2\text{O}$) entspricht. Wahrscheinlich bilden sich hierbei Gemische von verschiedenen kondensierten Hydraten von ziemlich gleicher Dissoziationsspannung. Um völlig wasserfreies SrO zu erhalten, muß man mehrere Stunden auf 850° erhitzen. Das wasserfreie SrO ist eine weiße, voluminöse, amorphe Substanz.

II. Baryt. Das Hydrat $\text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ geht im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. innerhalb 10 Tagen in das Hydrat $\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ über, welches auch im Laufe mehrerer Wochen sein Gewicht nicht ändert. Das gleiche Hydrat erhält man bei 45° in einem H-Strom in 15 Stdn. Bei 95° gelangt man vom Hydrat $\text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in einigen Stunden zum Monohydrat $\text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches bei 325° schm. und bis 600° unverändert bleibt. Bei 660° wird das Monohydrat im H-Strom innerhalb mehrerer Tage, bei 780° innerhalb 2—3 Stdn. völlig wasserfrei. Beim Baryt scheinen sich Verb. zwischen $\text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und BaO nicht zu bilden.

Calorimetrische Bestst. Die Lösungswärme der beiden Verbindungsreihen ist die folgende:



SrO	+29,76 Cal.	BaO + H ₂ O	+11,40 Cal.
BaO + 9H ₂ O	-14,50 „	BaO	+35,64 „
BaO + 2H ₂ O	+ 7,06 „		

Hieraus ergeben sich für die Fixierung von einem Mol. fl. W.:

an SrO·2H ₂ O	zur B. von SrO·9H ₂ O	+ 2,79 Cal.
„ SrO·H ₂ O	„ SrO·2H ₂ O	+ 5,06 „
„ SrO·0,14H ₂ O	„ SrO·H ₂ O	+18,34 „
„ SrO	„ SrO·0,14H ₂ O	+26,14 „
„ BaO·2H ₂ O	„ BaO·9H ₂ O	+ 3,08 „
„ BaO·H ₂ O	„ BaO·2H ₂ O	+ 4,34 „
„ BaO	„ BaO·H ₂ O	+24,24 „

An die Resultate dieser Bestat. knüpft Vf. eine Reihe von Betrachtungen, aus denen u. a. hervorgeht, daß die sogen. normalen Hydrate M(OH)₂, in Wahrheit Polymere sind, entstanden unter Wärmeabsorption aus den bereits polymerisierten Hydraten + 2H₂O, und daß diese Erscheinungen sich wahrscheinlich bei der B. des SrO und BaO fortsetzen, so daß diese Oxyde in Wirklichkeit die Zus. (SrO)_n und (BaO)_n besitzen werden. — Auch bei der Umwandlung von CaO·H₂O in CaO werden analoge Erscheinungen auftreten. — Der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 217; C. 1908. I. 1028) als Lösungswärme des Strontiumoxyds angegebene Wert +30,80 Cal. ist in +29,76 abzuändern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 165—69. [20/7.*])

DÜSTERBEHN.

Max Gröger, Über Ammoniumdoppelchromate. Vf. versuchte, ebenso wie von Kaliumchromat (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 185; C. 1907. II. 516) solche mit Ammoniumchromat herzustellen. Zu diesem Zweck war die Darst. von letzterem Salz in reinem Zustand notwendig, die aus den Komponenten NH₃ u. CrO₃ in verd. Lsg. über Ammoniumdichromat gelang. Die Doppelchromate wurden mit konz. Metallsalzlsgg. aus der kalt gesättigten Ammoniumchromatlg. gefällt. Die Fällungen wurden nur abgesaugt, nicht gewaschen. Aus der Zus. der Mutterlauge und dem Gehalt der Rohndd. an Ammoniumchlorid wurde die Zus. der Fällungen berechnet. — *Ammoniumbariumchromat*, BaCrO₄·(NH₄)₂CrO₄, blaßgelbe, sechsheitige Täfelchen. — *Ammoniumstrontiumchromat*, SrCrO₄·(NH₄)₂CrO₄, hellgelbe, trübe Krystallaggregate. — *Ammoniummagnesiumchromat*, MgCrO₄·(NH₄)₂CrO₄·6H₂O, das bereits von BRIGGS beschrieben worden ist. — *Ammoniumzinkchromat*, 4ZnO·7NH₃·6CrO₃·5H₂O, dunkelgelbe Körner. — *Ammoniumcadmiumchromat*, 2CdCrO₄·2(NH₄)₂CrO₄·NH₃·3H₂O, streifige Prismen, und CdCrO₄·NH₃·H₂O, kleine Krystallkörner. — *Mercuridiammoniumchromat*, Hg(NH₃)₂CrO₄ + H₂O, gelber Nd. — *Ammoniumnickelchromat*, 2NiCrO₄·2(NH₄)₂CrO₄·3NH₃·H₂O, rotbrauner, aus mkr. kleinen Prismen bestehender Nd. — Die von BRIGGS aufgefundenene Verb. NiCrO₄·(NH₄)₂CrO₄·2NH₃ wurde auch als dunkelrotbrauner, krystallischer Nd. erhalten. — *Ammoniumkobaltchromat*, 3CoCrO₄·(NH₄)₂CrO₄·2NH₃·3H₂O, dunkelrotbraune, undurchsichtige Körner. — *Ammoniumsilberchromat*, 3Ag₂CrO₄·(NH₄)₂CrO₄, granatbraune, eckige Körnchen. — *Ammoniumbleichromat*, PbCrO₄·(NH₄)₂CrO₄, gelber, körniger Nd. Über die Konstitution der Verbb. vgl. das Original. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 412—26. 23/6. [30/4.] Wien. Chem. Lab. d. Staatsgewerbeschule.) MEUSSEB.

Italo und Lilio Bellucci, Über die Schwefelverbindungen von Nickel und Kobalt. (Gaz. chim. ital. 38. I. 635—48. — C. 1908. I. 927.) ROTH-Cüthen.

S. Kinoshita, Kondensation der Aktinium- und Thoriumemanation. RUTHER-

FORD und SODDY haben gezeigt (Philos. Magazine [6] 5. 561; C. 1903. I. 1330), daß sich Radiumemanation bei -150° kondensiert, und daß zwischen den Temp. der vollständigen Verflüssigung und der vollständigen Verdampfung nur ein geringer Unterschied besteht. Thoriumemanation dagegen beginnt bereits bei -120° sich zu verflüssigen, die Kondensation ist jedoch erst bei -150° vollständig; außerdem ist der Betrag des verflüssigten Gases von der Natur des indifferenten, gleichzeitig anwesenden Gases abhängig. Ähnliche Verss. mit Aktiniumemanation werden durch deren raschen Zerfall erschwert, doch gelang es durch rasches Arbeiten und Anwendung starker Aktiniumpräparate Resultate zu erzielen. Auch hier zeigte sich, daß man zwischen -120 und -150° nur einen gewissen Bruchteil kondensieren kann, der vom Druck abhängig ist. Mit steigendem Druck wird der Unterschied der Temp., bei denen sich z. B. 5 und 95% der Emanation kondensieren, immer geringer. Thoriumemanation verflüssigt sich zu gleichem Bruchteil wie Aktiniumemanation bei etwa $2-3^{\circ}$ höherer Temperatur als diese. (Philos. Magazine [6] 16. 121-31. Juli. Manchester. Physical Lab. OWENS College.) SACKUR.

Bertram B. Boltwood, *Über die Lebensdauer des Radiums*. Zusammenstellung der älteren einander widersprechenden Zahlen. Rekapitulation der Entdeckung des Ioniums. — Der Vf. scheidet das Ionium aus bestimmten Mengen gewisser Uranmineralien ab u. vergleicht die von dem abgeschiedenen Ionium in bekannten Zeiträumen erzeugten Radiummengen mit den ursprünglich mit ihm vergesellschaftet gewesenen Radiummengen. Behufs letzterer Messung wird die Aktivität der Gleichgewichtsmenge der von einer kleinen Mineralprobe entwickelten Emanation mit der Aktivität der Emanation aus einer Lsg. von bekanntem Ra-Gehalt verglichen. Die Ioniumlsgg. werden in Röhren eingeschmolzen u. die Ra-Emanation von Zeit zu Zeit durch Auskochen ausgetrieben und gemessen. — Die Ioniumlsg. I. wird aus 1 kg Carnotit (enthaltend 90 g U und $3,1 \times 10^{-5}$ g Ra) hergestellt und 539 Tage untersucht. Sie führt zu einer Halbwertsperiode von 3100 Jahren; Lsg. II., aus demselben Material hergestellt, gibt den Wert 2400 Jahre. Lsg. III aus 200 g Uranit von Joachimthal ($4,26 \times 10^{-5}$ g Ra enthaltend) gibt ebenfalls 2400 Jahre. Die Herstellung von Lsg. V aus sehr reinem Uranit von North Carolina wird ausführlich beschrieben. Die in den 40 g des Minerals enthaltene Ra Menge wird zu $1,07 \times 10^{-6}$ g angenommen, die jährlich erzeugte Menge zu $3,72 \times 10^{-9}$ g gefunden; der sich jährlich unwandelnde Bruchteil des Ra ist $3,48 \times 10^{-4}$, die Halbwertszeit 1990 Jahre. Ein fast identischer Wert ($3,42 \times 10^{-4}$) ergibt sich aus den ersten 4 Lsgg. nach einer anderen Methode. Die in den Ioniumlsgg. erzeugte Emanation war entgegen GIESELS Befund (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3011; C. 1907. II. 1151) mit der Ra-Emanation in jeder Hinsicht identisch.

Die Umwandlung des Ioniums erfolgt verhältnismäßig langsam, da das Anwachsen des Ra in den Ioniumlsgg. während der Beobachtungszeit konstant war. Der Schluß ist also gerechtfertigt, daß das Ionium der Stoff ist, aus dem sich unmittelbar das Ra bildet. Die nach dem unmittelbaren Verf. des Vf. gefundene Zahl der Zerfallskonstanten des Ra [$3,48 \times 10^{-4}$ (Jahr) $^{-1}$] und der Halbwertszeit (ca. 2000 Jahre) stimmt mit der letzten von RUTHERFORD auf Grund von umständlichen theoretischen Betrachtungen vorausgesagten sehr nahe überein. (Physikal. Ztschr. 9. 502-10. 1/8. [24/3.] New Haven. Conn. Sloane Lab. Yale Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

T. E. Thorpe, *Das Atomgewicht des Radiums*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 443 bis 456. — C. 1908. I. 2135.) MEUSSER.

George Mc Phail Smith, *Über die relative Beständigkeit, resp. die Konstitution der verdünnten Amalgame der Alkali-, bezw. Erdalkalimetalle*. Vf. ist der Ansicht, XII. 2. 51

daß die Unterss. RAMSAYS, TAMMANNs u. a. nur lehren, daß die Alkali- und Erdalkalimetalle in verd. Quecksilberlsgg. entweder in Form der Einatomigkeit oder aber als Verb., die nur ein Atom des amalgamierten Metalls im Molekül enthalten, vorhanden sind. Das letztere zu beweisen, ist das Ziel der Arbeit. Zu diesem Zweck zeigt er, daß das Verhalten der Metalle in den Amalgamen wesentlich anders ist als das der reinen Metalle, und daß die relative Beständigkeit der Amalgame von K, Rb, Cs gegenüber HCl (0,025-n.) in gleicher Folge zunimmt, die H₂ Entw. abnimmt. Gegen Ammoniak sind die Amalgame in derselben Reihenfolge reaktionsfähig. K, Rb, Cs vermögen ferner unter den vom Vf. gewählten Bedingungen Natrium aus seinem Amalgam in den relativen Verhältnissen K : Rb : Cs = 23,68 : 26,87 : 32,69 zu verdrängen. Die Mercuride der Metalle sind in derselben Reihe zunehmend beständig. Zur Bestätigung dieser Resultate u. um die elektromotorische Reihe der Alkali- und Erdalkaliamalgame ausfindig zu machen, wurden polarimetrische Verss. mit äquimolaren Amalgamen, die durch Verdünnung mit Hg hergestellt wurden, vorgenommen. Daraus ergibt sich die elektromotorische Reihe der äquimolaren verd. Hg-Lsgg. wie folgt: + Li, Ca, K, Rb, Cs, Na, Sr, Ba im Gegensatz zu der der freien Metalle + Cs, Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca. — Es ist also auch hieraus zu schließen, daß in den verd. Amalgamen die Metalle nicht in freiem, einatomigem Zustand, sondern als Hg-Verb. vorhanden sind.

Anhang. Vf. rechnet nach den von v. WOGAU (Ann. der Physik [4] 23. 345; C. 1907. II. 514) gefundenen Werten der Diffusionskonstanten die relative Anzahl Atomgeww. aus, die in einem Tage durch 1 qcm hindurchdiffundieren, u. erhält mit diesen Zahlen als Ordinaten, den At.-Geww. als Abszissen zwei Kurven mit Zn, Cd, Sn u. Pb einerseits, Li, Na, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba u. Tl andererseits. Jene Metalle sind nicht imstande, mit Quecksilber Verb. zu bilden. Die Diffusionskonstanten der Stoffe sind nicht sehr voneinander verschieden, sie sind im allgemeinen um so kleiner, je größer das Mol.-Gew. ist. Es verhalten sich also die mit Hg Verb. eingehenden Stoffe anders als die übrigen, wodurch wiederum eine Stütze für die vom Vf. vertretene Anschauung gefunden worden ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 381—98. 23/6. [3/4.] Urbana, Ill. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

P. A. Meerburg, *Das ternäre System: Sublimat, Chlorammonium und Wasser bei 30°*. Vf. bestimmte die Isotherme 30° in gleicher Weise wie bei seinen früheren Unterss. (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 199; 45. 1. u. 324; C. 1903. II. 1231; 1905. I. 1632; II. 97). Löslichkeit (Gleichgewicht in 2—3 Wochen) bei 30°:

Bodenkörper:	Lösung:	
	% HgCl ₂	% NH ₄ Cl
NH ₄ Cl	—	29,5
NH ₄ Cl + HgCl ₂ · 2NH ₄ Cl · H ₂ O	50,05	24,79
HgCl ₂ · 2NH ₄ Cl · H ₂ O + HgCl ₂ · NH ₄ Cl · H ₂ O	58,9	20,0
HgCl ₂ · NH ₄ Cl · H ₂ O + 3Hg ₂ Cl ₂ · 2NH ₄ Cl · H ₂ O	57,0	14,1
3Hg ₂ Cl ₂ · 2NH ₄ Cl · H ₂ O + 9HgCl ₂ · 2NH ₄ Cl	58,65	9,20
9HgCl ₂ · 2NH ₄ Cl + HgCl ₂	29,65	3,62
HgCl ₂	7,67	—

HgCl₂ · 2NH₄Cl · H₂O läßt sich bei 30° aus W. umkrystallisieren. Die B. von 9HgCl₂ · 2NH₄Cl (scheinbar amorph, u. Mk. kleine Nadeln) in wss. Lsg. aus seinen Komponenten erfolgt nur sehr schwer; Gleichgewicht trat erst nach 4—6 Wochen ein. Von den in der Literatur angegebenen *Doppelsalzen des Salmiaks mit Sublimat* existieren HgCl₂ · NH₄Cl und 3HgCl₂ · 2NH₄Cl · 4H₂O bei 30° nicht. (Chemisch Weekblad 5. 429—35. 13/6. [April.]; Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 136—42. 8/7. [22/5.] Utrecht. Lab. d. Oberrealschule)

GROSCHUFF.

H. Baubigny, *Untersuchungen über die Löslichkeit des Silberjodids in Ammoniak.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 772—74. 5/7. — C. 1908. II. 290.) DÜSTERB.

T. Warynski und B. Mdivani, *Studium über die Reduktion der Vanadinsäure durch Jodkalium in Gegenwart von Essigsäure und von Chloressigsäuren.* Es wurden vergleichende Verss. angestellt über die Reduktion von Vanadinsäure durch Jodkalium bei Ggw. von Essigsäure und von Mono-, Di- und Trichloressigsäure. Eine abgemessene Menge titrierter Ammoniummetavanadatlg. wurde mit KJ und der zu untersuchenden Essigsäure destilliert und das übergegangene Jod in KJ-Lsg. aufgefangen und mit Natriumthiosulfatlg. titriert. Es zeigte sich, daß die Reduktion der Vanadinsäure am energischsten ist in Ggw. von Trichloressigsäure, am schwächsten in Ggw. von Essigsäure, daß also das Reduktionsvermögen des KJ in einem sauren Medium eine Funktion der elektrolytischen Dissoziation der angewandten S. ist. — Bei Ggw. von Trichloressigsäure führt die Reduktion quantitativ zu V_2O_4 , so daß Trichloressigsäure zur *jodometrischen Best. der Vanadinsäure* verwandt werden kann. (Moniteur scient. [4] 22. II. 527—28. Aug. Genf. Univ.-Lab. für anal. Chemie.)

HENLE.

Marcel Delépine, *Über die Reduktion der Alkalichloroiridate durch Oxalsäure.* Vf. bedauert, die in den Sitzungsberichten der Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux veröffentlichten Arbeiten von VÉZES (vgl. S. 389) übersehen zu haben u. macht zugleich darauf aufmerksam, daß CAREY LEA bereits 1864 (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [2] 38. 81) die Chloroiridate durch Oxalsäure reduziert habe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 198. [20/7.*])

DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

William Arthur Bone und Hubert Frank Coward, *Die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen.* Teil I. *Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen.* (Kurzes Ref. über einen Teil dieser Arbeit nach Proceedings Chem. Soc.: C. 1901. II. 394.) Zur Unters. der Zersetzungsrrk. von Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen bei Temp. von 500—1200° wurde der von BONE u. JERDAN (Journ. Chem. Soc. London 71. 46; C. 97. I. 582) angegebene App. verwendet, in welchem das zu untersuchende Gas in einem Porzellanrohr erhitzt wird, das mit einem Manometerrohr, einem zur Sammlung schwerer flüchtiger Prodd. dienenden Kondensator und einer automatisch wirkenden Sprengelpumpe verbunden ist; nur wenn unterhalb 700° die Geschwindigkeit der Zers. genügend klein war, wurde der Zirkulationsapp. von BONE und WHEELER (Journ. Chem. Soc. London 83. 1076; C. 1903. II. 653) in Gebrauch genommen. *Methan* ist bei weitem am beständigsten von den vier KW-stoffen und ist ein wichtiges Zersetzungsprod. der drei anderen. Es zerfällt hauptsächlich direkt in Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar hängt die Rk. außer von der Temp., noch von der Oberfläche ab. Bei 700° tritt nur bei sehr großer, dem Gase dargebotener Oberfläche eine merkliche Zers. ein, während bei 985° unter sonst gleichen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit 60 mal so groß ist wie bei 785°. Die B. geringer Mengen Acetylen und anderer ungesättigter KW-stoffe ist nur zu beobachten, solange die CH_4 -Konzentration 60% übersteigt. Aus den Druck-Zeitkurven geht hervor, daß die Zers. des CH_4 eine Rk. erster Ordnung ist; nur zu Beginn zeigt sich eine Abhängigkeit von der Konzentration, es ist dies dieselbe Periode, in welcher auch C_2H_2 , etc. zu beobachten sind. Die aus CH_4 entstehende Kohle lagert sich nur an der Oberfläche des Zersetzungsraumes ab und ist besonders hart und glänzend; es ist sehr wahrscheinlich, daß auch die „Gaskohle“ durch Oberflächenzers. des CH_4 im Leuchtgas gebildet wird.

Äthan zers. sich im Zirkulationsapp. bei 675° ziemlich schnell unter beträchtlicher Druckvermehrung; der äußere Verlauf der Rk. läßt sich annähernd durch das Schema: $C_2H_6 + C_2H_4 + H_2 = C + CH_4 + H_2$ wiedergeben; Acetylen tritt nur in kleiner Menge auf, ebenso etwas Naphthalin und Teer, aber kein Bzl. Bei 800° ist der Zerfall des C_2H_6 sehr schnell: nach 1 Minute sind mehr als $\frac{1}{6}$ zers., C_2H_4 ist noch in größerer Menge vorhanden, eine kleine Menge aromatischer KW-stoffe hat sich gebildet, aber das Verhältnis von $CH_4 : H_2$ beträgt in den gasförmigen Prodd. bereits 0,83; nach 30 Minuten ist es schließlich, nachdem nur noch CH_4 und H_2 vorhanden sind, auf 1,94 gestiegen, ein Befund, der mit dem oben angeführten Schema unvereinbar ist. Man muß vielmehr annehmen, daß die B. von CH_4 in einer Anlagerung von H an gasförmigen C oder wahrscheinlicher an die intermediär auftretenden Gruppen CH_1 , CH_2 oder CH_3 besteht. In Übereinstimmung hiermit wird die CH_4 -Bildung aus C_2H_6 in Ggw. von $3H_2$ bei 800° beträchtlich gesteigert, so daß ungefähr die Gleichung: $C_2H_6 + 3H_2 = 2CH_4 + 2H_2$ zutreffend ist, während eine Verdünnung des C_2H_6 durch $3N_2$ als Resultat: $C_2H_6 + 3N_2 = C + CH_4 + H_2 + 3N_2$ herbeiführt. Da bei 1000° CH_4 bereits ebenfalls zers. wird, so ist die Zers. des C_2H_6 bei dieser Temp. durch eine schnelle B. und darauffolgende langsame Abnahme des CH_4 bei anfangs schneller und dann langsam fortschreitender B. von Wasserstoff charakterisiert; bei 1140–1185° ist C_2H_6 schon nach 5 Minuten in C, H und CH_4 zerfallen; letzteres zers. sich ziemlich schnell weiter.

Die Umwandlung des *Äthylens* bei 570–580° verläuft sehr komplex: CH_4 bildet sich schnell und dauernd, während die Menge des H und C_2H_6 nach einem Maximum wieder abnimmt; besonders wichtig ist nun bei dieser niedrigen Temp. das Auftreten beträchtlicher Mengen von C_2H_2 , durch dessen Polymerisation große Mengen aromatischer KW-stoffe gebildet werden, denn hierdurch unterscheidet sich C_2H_4 von C_2H_6 , wofür letzteres an Stelle der aromatischen KW-stoffe viel C entstehen läßt. Aber schon bei 800° entsteht aus C_2H_4 wesentlich mehr C und weniger aromatische KW-stoffe, und ebenso tritt die B. von C_2H_2 und C_2H_6 zurück; die stark steigende Menge von CH_4 und das hohe Verhältnis von $CH_4 : H_2 =$ über 3 müssen wieder durch Annahme einer direkten Hydrogenation der durch thermische Dissoziation entstandenen Kohlenwasserstoffreste erklärt werden. Bei 950° und noch schneller bei 1180° wird C_2H_4 schnell zers.; als Prodd. sind nur noch C, H und CH_4 neben wenig C_2H_2 zu beobachten.

Acetylen zeigt bei niederen Temp. (480–500°) eine große Neigung zur Polymerisation und B. hydrierter Prodd. wie C_2H_4 und C_2H_6 ; schon bei 795–800° verläuft die Zers. des C_2H_2 sehr schnell; mit dem C_2H_2 verschwindet auch C_2H_4 unter den Prodd. und schließlich auch H, so daß nur C_2H_6 und CH_4 übrig bleiben; Polymerisation tritt auch noch ein, doch macht das Aufflammen des Gases beim Eintritt eine Best. des polymerisierten Anteiles unmöglich. Bei noch höheren Temp. vermindert sich die Polymerisation, deren Optimum bei 600–700° liegt, noch weiter; das Maximum des CH_4 liegt stets in der Nähe des Zeitpunktes, an welchem C_2H_2 völlig verschwindet. — Die Zers. von C_2H_6 , C_2H_4 und C_2H_2 erfolgt in der M. des Gases und ist im wesentlichen keine Oberflächenwirkung; die entstehende Kohle ist matt und weich, soweit sie nicht durch Zers. des primär gebildeten CH_4 entsteht. — Nach diesen Resultaten sind die Theorien von BERTHELOT, LEWES und HABER über die Zers. der KW-stoffe durch Hitze, wenigstens soweit sie dem Acetylen eine besondere Bedeutung in diesen Prozessen zuschreiben, recht zweifelhaft geworden. (Proceedings Chem. Soc. 24. 167–68. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1197–1225. Juli. Leeds. Univ. Departm. of Fuel and Metallurgie; Manchester. Univ. Chem. Departm.)

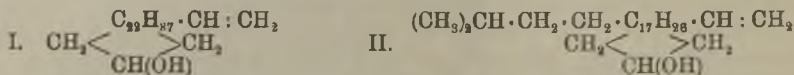
FRANZ.

Bernardo Otto, *Über das Magnesiummonobrommonoacetylen*. Vf. kann im allgemeinen die Ergebnisse seiner früheren Arbeit (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. II. 187; C. 1904. II. 943) bestätigen. Die jetzt vollständig durchgeführte Analyse der *Pyridinverb.* des *Magnesiumbromacetylen*s ergab die Formel $\text{CH}:\text{CMgBrC}_6\text{H}_5\text{NO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Die Ausbeute an Magnesiumbromacetylen ist nur sehr gering. Mit trockenem CO_2 unter starker Kühlung liefert es ganz geringe Mengen *Propionsäure*, $\text{HC}:\text{CCO}_2\text{H}$, neben *Benzoessäure*, Diphenyl, Bzl. und Brombenzol. Nach Verss. des Vfs. reagiert beim Überleiten von Acetylen über das Phenylmagnesiumbromid kaum der 14. Teil des letzteren mit dem Acetylen, das meiste bleibt unverändert, und so ist auch die B. der früher erwähnten Verb. bei Einw. von Benzaldehyd zu erklären. Der *KW-stoff*, F., entgegen den früheren Angaben, 209° , ist *Tetraphenyläthan*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$, statt $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ (l. c.); in seinen Mutterlaugen fand sich noch der Ä. des Diphenylcarbinols; ferner ließen sich nachweisen Benzylalkohol und Benzyläther, sowie der bereits früher (l. c.) aufgefundene Ä. des Phenylacetylen-carbinols. (Gaz. chim. ital. 38. I. 625—35. 30/6. [Januar.] Pavia. Allgem. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

A. Windaus, *Über Cholesterin. XI*. Der Vf. hat die kürzlich von ihm aus Cholesterin erhaltene *Tricarbonsäure*, $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_8$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 611; C. 1908. I. 1257) der Einw. von HNO_3 unterworfen. Ein Teil der S. wird hierbei in α -Oxybuttersäure und eine *Tetracarbonsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$, zerlegt, ein anderer Teil in ein *Trinitrosubstitutionsprod.* übergeführt, das in Aceton und eine *Tetracarbonsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8$, gespalten werden kann. — Die Säure $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_8$, welche aus der früher beschriebenen *Diketotricarbonsäure*, $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_4$, durch Oxydation mit HNO_3 an Stelle der bisher verwendeten *Chromsäure* erhalten wird, erwärmt man mit einem Gemisch von gleichen Volumenteilen Eg. und rauchender HNO_3 auf 75° . Beim Fällen der Lsg. mit h. W. scheidet sich die *Säure* $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{O}_{13}\text{N}_3$ ab. Aus dem mit W. verd. Mutterlaugen dieser S. wird durch Eindampfen, Extrahieren des Rückstandes mit W. u. Einengen der wss. Lsg. über H_2SO_4 die *Tetracarbonsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$, gewonnen und aus dem Filtrate der letzteren S. die α -Oxyisobuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$, als Zinksalz isoliert. — Die *Trinitrosäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{22}(\text{CO}_2\text{H})_2$, kristallisiert aus Eg. in rhombischen Blättchen, schm. bei $234\text{--}235^\circ$ unter Zers.; wl. in A., Aceton, Eg., Ä. und Essigester, fast unl. in Chlf., Bzl., PAe. u. W., farblos und unzers. l. in Soda und k. KOH; spaltet bei längerem Kochen mit KOH KNO_3 ab; wird von KCN und Anilin nicht verändert, ist gegen Oxydationsmittel, wie rauchende HNO_3 beständig. — Rb- $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{N}_3$. Nadeln aus 50% ig. A. — Saures K-Salz. $\text{K}_3 \cdot \text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{13}\text{N}_3 + \text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{O}_{13}\text{N}_3$. — Beim Kochen mit Zinkstaub u. Eg. wird die *Trinitrosäure* unter B. eines amorphen, harzigen Nebenprod. in Aceton und ein *Nitril*, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}(\text{CO}_2\text{H})_3 \cdot \text{CN}$, gespalten; Nadeln u. Prismen aus verd. Essigsäure, sintert gegen 127° ; fällt bei $137\text{--}138^\circ$ zusammen. — Beim Kochen mit 5% ig. KOH liefert das Nitril die *Tetracarbonsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8$; Prismen aus verd. Essigsäure, F. 189° nach vorherigem Sintern; ll. in Eg., Aceton, A., Essigäther; weniger l. in Ä.; wl. in sd. W.; fast unl. in PAe. — Cs- $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_8$. Nadeln aus A. — Behandelt man das soeben erwähnte harzige Nebenprod. mit KOH u. salzsaurem Hydroxylamin, so erhält man das *Oxim*, $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{O}_7\text{N}$, einer *Ketonsäure*, $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{O}_7$, deren wahrscheinliche Zus. $(\text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{28}(\text{CO}_2\text{H})_3$ ist. Das Oxim kristallisiert aus verd. A. in vierseitigen Blättchen vom F. $230\text{--}231^\circ$.

Die *Tetracarbonsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8 = \text{C}_{17}\text{H}_{20}(\text{CO}_2\text{H})_4$ (s. o.), kristallisiert aus k. W. in kristallwasserhaltigen Nadeln, beim Eindampfen der wss. Lsg. auf dem Wasserbade in wasserfreien Prismen oder vierseitigen Tafeln. Die lufttrocknen, wasserhaltigen Nadeln schm. gegen 70° in ihrem Krystallwasser, geben gegen 100° das Krystallwasser ab; es scheiden sich dann Tafeln aus, die bei ca. 234° unter Auf-

schäumen schm. Die wasserfreien Tafeln schm. direkt bei ca. 234°. Die über H_2SO_4 getrockneten Nadeln sintern bei ca. 135° zusammen und bilden bei weiterem Erhitzen Tafeln (234°). Die S. ist sehr widerstandsfähig gegen chemische Reagenzien; so wird sie weder von schm. KOH angegriffen, noch durch HNO_3 , $H_2SO_4 + CrO_3$ oder $KMnO_4$ in alkal. Lsg. oxydiert; sie addiert kein Brom. — $C_{25} \cdot H_{46} \cdot O_8$. Rhombische u. dreiseitige Blättchen aus verd. A. — Die Tetracarbonsäure entsteht auch aus der oben erwähnten Ketosäure, $C_{25}H_{46}O_7$ (dargestellt aus dem kristallisierten Oxim vom F. 230—231°) durch Oxydation mit Eg. + rauchender HNO_3 . — Die auf Grund früherer Arbeiten für das Cholesterin aufgestellte Formel I läßt sich unter



Berücksichtigung der obigen Unterss. in die Formel II. auflösen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2558—68. 25/7. [16/7.] Freiburg i. B. Med. Abt. des Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Otto Diels, *Zur Kenntnis des Cholesterins*. (VII. Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. DIELS, LINN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 544; C. 1908. I. 1156.) Die Mitteilung von DORÉE u. GARDNER, S. 676) über die *Ozonierung des Cholesterins und Cholestenons* veranlassen den Vf., über ähnliche Veres. zu berichten. — Der Beweis für die gleiche Struktur des Kohlenstoffskeletts im Cholesterin u. Cholestenon, für welchen die genannten Autoren die Priorität beanspruchen, ist bereits von DIELS und LINN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 260; C. 1908. I. 811) auf indirektem Wege u. von WILLSTÄTTER (S. 390) durch Hydrierung des Cholesterins zu β -Cholestanol erbracht worden. — Läßt man auf das Cholesterin in Chlf.-Lsg. Ozon einwirken, so erhält man beim Verdunsten des Chlf. ein schaumartiges, sprödes Rohozonid, das sich zu einem weißen Pulver zerreiben läßt und jedenfalls mehr O enthält, als der Formel $C_{27}H_{46}O \cdot O_3$ entspricht (vgl. LANGHELD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1023; C. 1908. I. 1681). Behandelt man das Rohozonid mit k. A., so verliert es O und geht in ein *Ozonid* $C_{27}H_{46}O \cdot O_4$ über; weißes, kaum kristallinisches Pulver aus sd. Aceton; verwandelt sich bei ca. 140° in einen feinblasigen Schaum und fließt dann zu einer gelblichen Fl. zusammen; sehr beständig, explodiert nicht bei direktem Erhitzen, sondern verbrennt nur lebhaft. — Die Spaltung des Ozonids, sowohl des Rohozonids, wie des aus diesem durch A. gewonnenen Prod. durch W. verläuft nur langsam und unvollständig. Es entsteht als Hauptprod. ein sprödes, gelbes Harz, das noch weiter untersucht werden soll. Neben diesem bildet sich in sehr geringer Menge eine angenehm riechende Verb., die Aldehydcharakter zu besitzen scheint. — Ebenso wie Cholesterin geben nach dem gleichen Ozonisierungsverf. auch Cholesterylacetat, Cholesterylchlorid, Cholestenon u. Cholestenen relativ beständige Ozonide, die sich aus Chlf. als spröde MM. abscheiden. Sie werden durch W. unter B. harzartiger Prodd. angegriffen. Außerdem tritt stets derselbe angenehme Geruch auf, so daß aus allen diesen Ozoniden ein gleiches Spaltstück zu entstehen scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41. 2596—2600. 25/7. [11/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Richard Meyer und Karl Marx, *Zur Tautomerie des Succinylchlorids*. R. MEYER und IUGILEWITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 780; C. 97. I. 920) haben früher nachgewiesen, daß die aus dem Silbersalz der Phthalsäure und dem Phthalylchlorid entstehenden Ester identisch sind, daß das Phthalylchlorid also anscheinend tautomer ist. Die Vf. machen jetzt die gleichen Verss. mit der *Bernsteinsäure* und der *Dibrombernsteinsäure* und finden auch hier völlige Identität der auf beide Weisen dargestellten Ester.

Ester der *Bernsteinsäure*. *Benzylester*, $C_9H_8(COOC_6H_5)_2$. Flache Säulen aus Bzn., F. 49–50°, ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W. — *Cetylexer*, $C_{25}H_{48}(COOC_{16}H_{33})_2$. Blättchen aus A., F. 58°, wl. in A., Eg., ll. in Bzl., Chlf., Ä. — *p-Nitrobenzylester*, $C_9H_7(NO_2)(COOCH_2 \cdot C_6H_4NO_2)_2$. Nadeln aus A., F. 90°, ll. in Bzl., Chlf., Ä., wl. in A. — *o-Nitrobenzylester*, $C_9H_7(NO_2)(COOCH_2 \cdot C_6H_4NO_2)_2$. Krystalle aus Lg., F. 104–105°, ll. in Chlf., wl. in Bzl., A., Lg.

Ester der *Dibrombernsteinsäure*. (Das für diese Verss. nötige *Dibromsuccinylchlorid* wurde entweder aus Fumarylchlorid und Brom bei 140–150° oder aus Succinylchlorid durch Kochen mit Brom dargestellt, Kp._{15–18} ca. 107°.) *Methylester*. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 60–61°. — *Äthylester*. Nadeln aus A., F. 58°. — *Cetylexer*, $C_{25}H_{48}Br_2(COOC_{16}H_{33})_2$. Krystalle aus viel A., F. 36–37°. — *Benzylester*, $C_9H_7Br_2(COOC_6H_5)_2$. Kurze, dicke Krystalle aus verd. A., F. 92–93°, ll. in Bzl., Ä., Chlf., zwl. in Bzn. und Eg.

Schließlich ließen die Vf. verschiedene Fraktionen des Dibromsuccinylchlorids bei Ggw. von $AlCl_3$ auf Bzl. einwirken. Als Hauptprod. entstand stets *Dibromsuccinophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. Das Chlorid hatte also im Sinne der symmetrischen Formel reagiert. Aus der höher sd. Chloridfraktion war daneben noch eine andere Verb. entstanden, deren Natur aber nicht aufgeklärt werden konnte. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Dibromsuccinophenon entstand eine bromfreie *Verb.* $C_{26}H_{24}N_2$ (oder $C_{25}H_{22}N_2$), wahrscheinlich $C_6H_5NH \cdot N=C(C_6H_5) \cdot CH=CH \cdot C(C_6H_5) \cdot N \cdot NHC_6H_5$. Gelbe Flocken aus A. Erweicht bei 60°. Zers. sich bei ca. 100°. H_2SO_4 löst braun, mit $FeCl_3$ blaugrün. Mit as. Benzylphenylhydrazin entsteht das *Benzylphenylosazon*, $C_{44}H_{36}N_6$, wahrscheinlich $(C_6H_5)(C_7H_7)N \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot N(C_7H_7)(C_6H_5)$. Farblose Nadeln, F. 109°. H_2SO_4 löst gelb, mit $FeCl_3$ braunrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2459 bis 2471. 11/7. [22/6.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) POSNER.

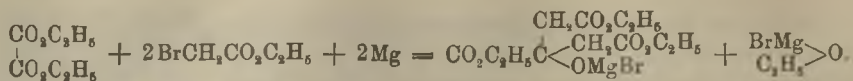
G. Blanc, *Über eine neue Methode zur Ringschließung der Adipin- und Pimelinsäuren*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 778–80. 5/7. — C. 1907. II. 685.)

DÜSTERBEHN.

P. Quinet, *Bildung von Verbindungen in den Lösungen von Weinsäure und Natriummolybdat*. GERNEZ hat, indem er das $[\alpha]_D$ von Lsgg. studierte, die in demselben Volumen eine bestimmte Menge d-Weinsäure und wechselnde Mengen von Natriummolybdat enthielten, aus den Unterbrechungen der Kurve $\alpha = f(p)$ auf die B. von bestimmten Verb. in der Fl. geschlossen. Vf. hat außer dem $[\alpha]_D$ auch die D., den elektrischen Widerstand und die Gefrierpunkt-erniedrigung dieser Lsgg. bestimmt, welche in 50 ccm 1,25 g d-Weinsäure und wachsende Mengen von Natriummolybdat enthielten. Trägt man die Molybdatmengen als Abszissen, die Drehungs-, Widerstands- und Gefrierpunktwerte als Ordinaten ein, so erhält man 3 Kurven, die sämtlich auf einer Ordinate einen Knick zeigen, deren Abszisse 2,016 g Natriummolybdat entspricht. Dieser Wert deutet auf eine Verb. von 1 Mol. d-Weinsäure mit 2 Mol. Natriummolybdat hin. Ferner zeigt der Knick der Gefrierpunktkurve bei 1,008 g Natriummolybdat deutlich die Existenz einer Verb. von 1 Mol. d-Weinsäure und 1 Mol. Natriummolybdat an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 203–6. [20/7.*])

DÜSTERBEHN.

E. Ferrario, *Neue Synthesen der Citronensäure*. Vorläufige Mitteilung. Nach CLAISEN und HORI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 120) ist die B. von *Citronensäure* bei Vereinigung von 2 Mol. Essigsäure mit 1 Mol. Oxalsäure unter Austritt von 1 Mol. H_2O anzunehmen. Dementsprechend war auch die B. von *Citronensäure*, bezw. ihrem *Triäthylester* bei Kondensation von Äthylbromacetat mit dem *Diäthylester* der Oxalsäure bei Ggw. von Mg zu erwarten nach dem Schema:



Der Vers. entsprach der Annahme. 2 Mol. Äthylbromacetat ergaben in äth. Lsg., bezw. Bzn.-Lsg. mit 1 Mol. Oxalsäurediäthylester in Ggw. von 2Mg die entsprechende Organomagnesiumverb., ein schweres, gelbes Öl, unl. in Ä., das, 3 Stdn. erhitzt, mit mit H_2SO_4 angesäuertem W. zers. und mit Ä. extrahiert wurde. Dabei wurde aus der äth. Lsg. als Rückstand ein Öl der Zus. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_7$, Kp_{75} 215°, erhalten. (Gaz. chim. ital. 38. II. 99—100. 23/7. [8/6.] Genf. Organ. Univ.-Lab.)
ROTH Cöthen.

E. E. Blaise und H. Gault, *Untersuchungen über die Ketodisäuren*. Unterwirft man den Oxalbernstensäureester der Verseifung mittels HCl in der Kälte und erhitzt die M. sodann zum Sieden, so erhält man im Sinne der Gleichung:



α -Ketoglutar säure, F. 112—113°, welche mit ihrer Ketongruppe sehr leicht reagiert. — Um die Homologen der Ketoglutar säure darzustellen, kondensierten Vf. den Brenzweinsäure- und Oxalsäureester miteinander in Ggw. von Na-Äthylat und erhielten hierbei den nicht ohne Zers. siedenden α' -Methyl- α -oxalbernstensäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, in ausgezeichneter Ausbeute, der bei der Verseifung wahrscheinlich die α' -Methyl- α -ketoglutar säure liefern wird. — Andererseits erhielten Vf. bei der Einw. von Propyljodid auf die Na-Verb. des Oxalbernstensäureesters ausschließlich den der Enolform des Oxalbernstensäureesters entsprechenden Propyläther, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, Kp_{20} 202—203°, der bei der Verseifung mittels HBr Äthylbromid, Propylbromid und α -Ketoglutar säure lieferte. — Wird der Dioxalbernstensäureester durch konz. HCl in der Kälte verseift und die wss. Lsg. der intermediär entstandenen S. zum Sieden erhitzt, so entsteht an Stelle der erwarteten Diketoglutar säure β -Oxy- α -pyron- α' -carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$, färbt FeCl_3 grün, gibt keine Ketonrkk. Beim Erhitzen auf 200° verliert diese S. 1 Mol. CO_2 und geht in β -Oxy- α -pyron (Isobrenzschleimsäure), $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$, über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 198—200. [20/7*.]
DÜSTERBEHN.

D. Ackermann, *Ein Fäulnisversuch mit Arginin*. Die vom Vf. als Putridin bezeichnete, aus gefaultem Pankreasgewebe dargestellte Base (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 1; C. 1908. I. 477) hat die Zus. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_3\cdot\text{HAuCl}_4$ und ist identisch mit der durch E. u. H. SALKOWSKI als Fäulnisprodukt bekannt gewordenen δ -Aminovaleriansäure (F. 86—87°). Das Chlorid der δ -Aminovaleriansäure destilliert trocken erhitzt zum großen Teil unzersetzt. Die δ -Aminovaleriansäure scheint ein konstantes Prod. der putriden Zers. von Albuminsubstanzen zu sein. — Um zu unterscheiden, ob die Muttersubstanz der δ -Aminovaleriansäure das Arginin ist, ließ Vf. 58 g d-Arginincarbonat bei sodaalkal. Lsg. 16 Tage lang faulen. Er konnte kein Tetramethylen, hingegen optisch-inaktives Ornithin als Fäulnisprod. isolieren. Das Au-Salz des inaktiven Ornithins, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\cdot 2(\text{HAuCl}_4) + \text{H}_2\text{O}$ wurde in großen, dunkelorange gefärbten, ziemlich ll. Krystallen erhalten durch Fällung des Chlorids bei Ggw. von HCl mit 33%ig. wss. Goldchloridlg. — Hellgelbe Nadeln radiär angeordnet, wenn in möglichst wenig konz. HCl durch Erhitzen gel. und erkaltet gelassen. Bei 173—175° zers. unter Dunkelfärben und Aufschäumen. δ -Aminovaleriansäure wurde bei der Fäulnis nicht gebildet. — Vf. stellte ferner das Au-Salz des Lysins dar. Das Chloraurat des rechtsdrehenden Lysins, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\cdot\text{HCl}\cdot 3(\text{HAuCl}_4) + 2\text{H}_2\text{O}$, beginnt bei 120° zu sintern, 152—155° klare, rote Schmelze. — Das Chloraurat des inaktiven Lysins, $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\cdot 2(\text{HAuCl}_4)]_2 + \text{H}_2\text{O}$, zers. bei

173—176° unter Aufschäumen, bei ca. 170° Braunfärbung. — Das *Platinat des inaktiven Lysins*, $C_6H_{14}N_2O_3 \cdot H_2PtCl_6$. Enthält 1 Mol. Krystallalkohol, der sich nach langem Stehen über konz. H_2SO_4 oder schneller beim Erhitzen auf 120° beseitigen läßt. Beide Au-Salze sind wesentlich weniger l. als die Platinate des inaktiven u. des rechtsdrehenden Lysins. — Die Lysinpräparate gaben keine Fällung mit dem DRAGENDORFF'schem Reagens. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 305—15. 28/7. [31/5.] Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) ROMA.

H. N. Morse und W. W. Holland, *Der osmotische Druck von Glucoselösungen bei 10°*. (Vgl. S. 400). Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Messungen wurden unter günstigeren Bedingungen ausgeführt, als die der früheren Versuchsreihen. Sie zeigen, daß bei 10° der osmotische Druck von *Glucoselsgg.* der Konz. proportional ist. Dies ergibt sich am deutlichsten aus dem Mittel der molekularen, osmotischen Drucke. Der mittlere molekulare osmotische Druck aller 10 Konz. (0,1—1,0-n.) ist 23,80 Atmosphären, bei einem Maximum von 23,87 und einem Minimum von 23,70 Atmosphären. In bezug auf die Proportionalität zwischen Druck und Konz. verhält sich Glucose bei 10° genau wie bei 0 u. 20°. Der Überschuß des osmotischen Druckes über den Gasdruck, der in der Nähe von 0° beobachtet worden ist, ist auch bei 10° nicht verschwunden, da der mittlere molekulare osmotische Druck 23,80 Atmosphären, der mittlere molekulare Gasdruck dagegen 23,09 Atmosphären beträgt. Das Verhältnis des osmotischen Druckes zum Gasdruck ist für alle Konz. im Mittel 1,031, bei einem Maximum von 1,035 und einem Minimum von 1,027. Bei 10° ist demnach der osmotische Druck von *Glucoselsgg.* um ca. 3% höher, als der Gasdruck. Bei 0° betrug der Überschuß des osmotischen Druckes über den Gasdruck ca. 5%. Die größere Annäherung des osmotischen Druckes an den Gasdruck bei 10° wird in stärkerem Maße durch das Ansteigen des Gasdruckes zwischen 0 u. 10°, als durch die Erhöhung des osmotischen Druckes veranlaßt. Der mittlere Gasdruck bei den Temperaturen um 0°, bei denen die früheren Messungen ausgeführt wurden, betrug 22,28 Atmosphären. Das Mittel 23,09 bei den vorliegenden Messungen bei 10° ist demnach um 0,81 Atmosphären höher, während der mittlere molekulare osmotische Druck von 23,45 auf 23,80, also nur um 0,35 Atmosphären ansteigt. Vf. nehmen an, daß bei einer Wiederholung der Messungen bei 0° unter den jetzt gegebenen besseren Bedingungen ein molekularer osmotischer Druck von ca. 23,36 Atmosphären gefunden werden würde, so daß die Erhöhung zwischen 0 u. 10° anstatt 0,35 Atmosphären 0,46 Atmosphären betragen würde. Es scheint, daß die Erhöhung des osmotischen Druckes von *Glucoselsgg.* beim Ansteigen der Temperatur von 0 auf 10° nur ca. halb so groß ist, wie die Erhöhung des Gasdruckes.

Die bei den verschiedenen Versuchsreihen ermittelten Verhältnisse des osmotischen Druckes zum Gasdruck und die mittleren osmotischen Drucke von *Glucoselsgg.* von 0,1—1-n. Gewicht sind:

	Temperaturen	Mittleres Verhältnis Osmot. Druck : Gasdruck	Mittlerer molekularer osmotischer Druck
Versuchsreihe I.	21,7—26,9°	0,993	24,01 Atmosphären
„ III.	10°	1,031	23,80 „
„ II.	0°	1,052	23,45 „

Wenn die unter den ungünstigsten Bedingungen ausgeführten Messungen der Versuchsreihe I. wiederholt würden, so würde wahrscheinlich das Verhältnis Osmotischer Druck : Gasdruck um einen Bruchteil von 1,49% und entsprechend der mittlere, molekulare, osmotische Druck modifiziert werden. (Amer. Chem. Journ. 40. 1—18. Juli. [15/4.] JOHNS HOPKINS Univ.)

ALEXANDER.

C. S. Hudson, *Die Inversion von Rohrzucker durch Invertase*. Wenn man die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase polariskopisch verfolgt, so ist es, wie schon O'SULLIVAN und TOMPSON (Journ. Chem. Soc. London 57. 834; C. 90. II. 561) gezeigt haben, erforderlich, vor jeder polariskopischen Ablesung die zu untersuchende Lsg. mit etwas NaOH zu versetzen, andernfalls tritt Mutarotation in Erscheinung, und die optische Aktivität einer Inversion erfahrenden Lsg. ist dann kein Wegweiser für den quantitativen Verlauf der Inversion. Eigentümlicherweise sind diese Feststellungen von O'SULLIVAN u. TOMPSON unbeachtet geblieben, und man hat fälschlich behauptet, daß die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase der unimolekularen Reaktionsformel nicht folge und anders verlaufe als die Inversion durch SS. Um zu zeigen, daß die Rk. in der Tat dem unimolekularen Gesetz gehorcht, wurde die Inversion durch Invertase in zweierlei Weise gemessen, einmal ohne Alkalizusatz, ein zweites Mal unter Zusatz einer geringen Spur starker NaOH-Lsg. vor jeder Ablesung. Die mit Alkalizusatz ausgeführten Messungen ergaben einen konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten und bestätigten durchaus die Auffassung von O'SULLIVAN und TOMPSON. Man kann nun die Frage aufwerfen, warum die Messung der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren im Polariskop richtige, von obengenannter Fehlerquelle nicht beeinflußt Resultate ergibt. Darauf ist zu antworten, daß in Ggw. von SS. die Mutarotation des Invertzuckers so schnell vollständig wird, daß derselbe zu allen Zeiten der Inversion praktisch sein normales Drehvermögen zeigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1160—66. Juli.)

HENLE.

H. Kiliani, *Über die Produkte aus Milchzucker und Calciumhydroxyd*. Wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 158; C. 1908. I. 940) gezeigt hat, ist von den Prodd., die bei der Einw. von Calciumhydroxyd auf Milchzucker entstehen, ca. $\frac{1}{3}$ aufgeklärt. Da eine direkte Charakterisierung der „Restprodd.“ sich als unmöglich erwies, wurden dieselben nach pas-ender Fraktionierung mittels HNO_3 oxydiert, um so einen Anhalt für die darin enthaltenen Verb. zu gewinnen. — Aus den nach dem l. c. angegebenen Verf. gewonnenen Milchzucker-Kalkmischungen wurden nach Entfernung der Ca-Salze des Iso- u. Metasaccharins durch Oxalsäure das Ca gefällt und die Lsg. der „Restsäuren“ zum Sirup eingedampft. Dieser wurde zuerst mit Ä. (Auszug I.), dann mit 1 Tl. absol. A. + 2 Tln. chlorcalciumtrocknem Ä. (Auszug II.), darauf mit einem Gemisch von gleichen Teilen dieser Lösungsmittel (Auszug III.) und schließlich mit absol. A. (Auszug IV.) extrahiert. Die Auszüge II. und IV. wurden nach dem Abdestillieren des A. und Ä. direkt, der Auszug III. nach Entfernung des Parasaccharins mit HNO_3 von D. 1,4, bezw. 1,2 oxydiert. — Der aus Auszug II. gewonnene Sirup wurde mit HNO_3 (D. 1,4) auf 30—40° erwärmt. Die Oxydationsprodd. wurden nach dem Verjagen der HNO_3 in W. gel., die Lsg. nach Entfernung der Oxalsäure mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neutralisiert und eingeeengt. Es schied sich das Ca Salz einer dreibasischen Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8$ ab, welches mittels Oxalsäure in das saure Salz übergeführt wurde. Aus dieser wurde die freie Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8$ durch Zerlegung mit Oxalsäure gewonnen; Krystalle, sehr hygroskopisch, schwach rechtsdrehend, gibt beim Kochen der konz. wss. Lsg. unter CO_2 -Abspaltung 2 Dioxylglutarsäuren. — $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Zeigt die gleichen Eigenschaften (Schwerlöslichkeit, Metallgehalt, Lactoncharakter) wie das entsprechende Ca-Salz der von KILIANI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2674; C. 1905. II. 1087) beschriebenen α, γ -Dioxypropan α, α, γ -tricarbonsäure. — $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8) \cdot \text{CuOH}]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Blaue, säulenförmige Krystalle mit gekrümmten Flächen. — Die S. zeigt eine große Ähnlichkeit mit der von KILIANI aus Isosaccharin erhaltenen α, γ -Dioxypropan- α, α, γ -tricarbonsäure, ist mit ihr vielleicht identisch. Als ihre Muttersubstanz kommt aber nicht das Isosaccharin, sondern eine neue, bisher nicht isolierte Saccharinsäure in Betracht. — Aus den Mutterlaugen des Ca-Salzes der Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8$ (s. o.) wurde

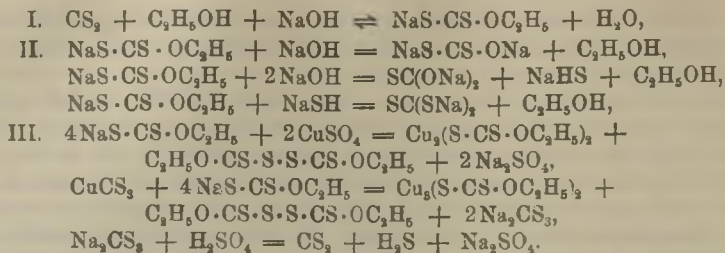
durch A. die *l*-Weinsäure als Ca-Salz gefällt. Ihre B. dürfte auf das V. einer Trioxobuttersäure (Erythronsäure) oder einer leicht spaltbaren Ketose (Sorbose?) unter den Spaltungsprodd. zurückzuführen sein.

Der aus dem Auszug IV. gewonnene Sirup wurde mit HNO_3 (D. 1,2) auf 35–40° erwärmt. Nach dem Verjagen der HNO_3 und Anfällen der Oxalsäure wurde aus der wss. Lsg. der Oxydationsprodd. durch Kochen mit CaCO_3 das Ca-Salz einer S. erhalten, das sich durch partielle Entziehung des Ca nicht in ein saures Salz überführen ließ. Aus den Mutterlängen dieses Salzes ließ sich durch A. das Ca-Salz einer *weibasischen Säure* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ fällen. Die über das Zinksalz gereinigte Säure krystallisiert aus W. in Säulen oder Tafeln, F. 159–160°; schwach rechtsdrehend; ist mit keiner der bisher bekannten metameren SS. identisch. — $\text{Zn}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$. Krystallwarzen. — $\text{Ca}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$. Säulen. — $\text{Cu}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$. Hellblaue Krystalle.

Anhang. Der Vf. berichtigt und ergänzt einige frühere Angaben. — *Trioxo-adeptinsäure aus Metasaccharin* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1556). $\text{Ca}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$; früher $4\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Zn}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$; früher $2(\text{Zn}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) + 7\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ca}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$. — *α,γ -Dioxypropion- α,α,γ -tricarbonsäure (aus Isosaccharin)*. Das Cu-Salz hat nicht die Zus. $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2$, sondern $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)\cdot\text{CuOH}_2] + 5\text{H}_2\text{O}$. — *Parasaccharonsäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3614; C. 1904. II. 1454). $2(\text{Zn}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) + 3\text{H}_2\text{O}$. Kügelchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2650–58. 257. [137.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Gabriel Bertrand, *Ein neuer krystallinischer Zucker mit sieben Kohlenstoffatomen, die Perseulose*. Der neue Zucker wird durch Oxydation von *Perseol* mit Hilfe eines sehr aktiven Sorbosebakteriums in der früher angegebenen Weise (Ann. Chim. et Phys. [8] 3. 181; C. 1904. II. 1291) erhalten. Gut ausgebildete, der Glucose sehr ähnliche Krystalle von ausgeprägtem Zuckergeschmack, swl. in k. A., ll. in sd. A., Zus.: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$, F. 110–115° unter Zers. (MAQUENNEScher Block), dreht in 10%ig. wss. Lsg. gleich nach der Auflösung um mindestens 90°, einige Stunden später um 81° nach links, reduziert FEHLINGsche Lsg. weniger stark als Glucose, aber stärker als Sorbose; 100 mg Perseulose reduzieren 157,3, 100 mg Glucose 177,8, 100 mg Sorbose 142,8 mg Cu. *Osazon*, $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{N}_4$. Nadeln aus A., F. 233° (MAQUENNEScher Block), swl. in Holzgeist und A., l. in sd. A. zu 0,5%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 201–3. [207.]) DÜSTERBEHN.

Manfred Ragg, *Über Xanthogensäure*. Die aus CS_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ u. Alkalihydroxyd in der üblichen Weise dargestellten Lsgg. der Alkalixanthogenate geben mit Cuprisalzen gewöhnlich zuerst einen schwarzbraunen Nd., der rasch in den charakteristischen hellgelben übergeht. Der Vf. berichtet über einige Rkk., die mit den *Cu-Salzen der Xanthogensäure* zusammenhängen. Nach MACAGNO und später nach JOHNSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1209; C. 1906. II. 1283) u. nach HARDING u. DORAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1476; C. 1908. I. 1092) soll dem gelben Körper die Zus. eines Cuprixanthogenats zukommen. Es seien hier sogleich die Schlüsse angegeben, zu denen der Vf. gelangt ist: 1. Der gelbe Nd., den Alkalixanthogenate in Kupfersalzlsgg. erzeugen, ist *Cuproxanthogenat*. — 2. Cuprixanthogenat entsetzt bei der Rk. überhaupt nicht. Der sich zu Anfang bildende, rasch verschwindende, dunkelgefärbte Nd., den man bisher für Cuprixanthogenat hielt, ist der Hauptsache nach *Kupferthiocarbonat*. — 3. Die Entstehung dieser Verb. und ähnlicher Körper hat ihre Ursache in einer allmählichen, durch Alkalihydroxyd bewirkten Zers. der Xanthogenatlsgg. — 4. Bei der Fällung von Cuprisalzen mit Alkalixanthogenat entsteht neben Cuproxanthogenat *Dioxanthogenat*:



Aus der Arbeit selbst sei folgendes herausgehoben: Eine Mitwirkung von W. bei Umwandlung des braunschwarzen Nd. in den gelben ist nicht anzunehmen; die Umwandlung erfolgt auch, wenn xanthogensaures Na auf harz- oder ölsaures Cu in CS₂ einwirkt oder sogar mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit als in wss. Lsg., wenn eine alkoh. Kupferacetatlg. mit alkoh. Na-Xanthogenat gefällt wird. Die Ggw. von A. oder Glycerin beschleunigt die B. des gelben Nd. aus wss. Lsgg. Bei Ggw. von freier S. oder in neutraler Lsg. (Verwendung von festem Alkalixanthogenat) benötigt 1 Mol. CuSO₄ zur vollständigen Fällung 2 Mol. Natriumxanthogenat; bei Ggw. von freiem Alkali [Gemenge von Cu(OH)₂ u. Kupferxanthogenat] wird weniger Xanthogenat verbraucht, bei sehr großem Alkaliüberschuß erfolgt überhaupt keine Fällung, da sich Cu(OH)₂ mit Na-Xanthogenat nicht vollständig umsetzt (umkehrbare Rk.) und in der Lsg. Doppelsalzbildung eintritt; die Doppelsalzbildg. scheidet beim Kochen einen schwarzen, bei längerem Stehen einen grünen, beim Ansäuern einen gelben Nd. aus. — Das gelbe Kupferxanthogenat quillt mit CS₂ stark, ist aber entgegen PHIPSONS Angabe, darin nur spurenweise l., ist dagegen l. in konz. NH₃ mit blauer Farbe und wird aus der Lsg. mit SS. wieder gefällt. Durch HNO₃ wird nicht der gesamte S in H₂SO₄ verwandelt, ein bedeutender Teil desselben verflüchtigt sich. Die Entstehung von Spaltprodd. des Cu-Xanthogenats bei der Rk. hat auf die volumetrische Best. von Schwefelkohlenstoff keinen Einfluß, da stets 1 CuO 2 CS₂ anzeigt. Das Dixanthogen, den Diäthylester einer Tetrathio-perkohlensäure, C₆H₁₀O₂S₄ (vgl. Gleichung III), erhält man, wenn man das in gewohnter Weise gefällte Cuproxanthogenat abfiltriert, auf H₂SO₄-Freiheit wäscht, mit A. wäscht und dann mit CCl₄ extrahiert, ferner die Waschwässer stark verd. und mit CCl₄ ausschüttelt; es scheidet sich ein gelbes Öl von D. 1,2905 ab, aus welchem bisweilen schwach gelbe, rhombische Täfelchen oder seideglänzende Schuppen (aus CS₂) auskristallisieren; F. 72°; Kp. 112°; unter Zers. u. pilzartigem Geruch destilliert dabei eine farblose Fl. über; ll. in h. A., in CS₂, CCl₄, Bzl., Bzn. etc., unl. in W. Jod löst sich mit brauner Farbe ohne Einw., mit wss. Alkalien entsteht eine feste, gelbe, wasserunl. Verb., mit alkoh. KOH anscheinend xanthogensaures Salz; ebenso führen nascierender H in saurer Lsg. und Na-Metall zur Xanthogensäure; mit Na₂Hg entsteht ein in W. unl. Körper neben Mercaptanen, sowie eine l. Na-Verb., die von Cu-Lsgg. schwarzbraun gefällt wird.

Werden neutrale Na-Xanthogenatlsgg. längere Zeit unter Luftzutritt aufbewahrt, so zers. sie sich unter S-Abscheidung, wohl nach:



ohne ihr qualitatives Verhalten gegenüber Kupferlsgg. zu ändern. Die aus den Komponenten erzeugten alkal. Na-Xanthogenatlsgg., mit denen man es zumeist zu tun hat, geben mit Kupferlsgg., je mehr sie altern, einen um so dunkleren Nd., der sich schließlich überhaupt nicht mehr in Cuproxanthogenat verwandelt. Man kann diesen rötlichschwarzen Nd. isolieren, wenn man 200 ccm einer angesäuerten CuSO₄-Lsg., enthaltend 100 g CuSO₄·5H₂O in 1 l., mit 200 ccm einer Na-Xanthogenatlsg.,

enthaltend 60,8 g CS_2 in 1 l, bei Ggw. von 200 ccm CCl_4 unter kräftigem Schütteln fällt, die untere, schwarze Schicht am Scheidetrichter abtrennt, einige Male mit W. durchschüttelt und mit 400 ccm 95%ig. A. verd., das ausfallende schwarzrote Pulver filtriert, mit A. u. W. wäscht, mit A. u. Ä. behandelt und trocknet. Er ist ein Gemenge von Cuproxanthogenat, CuS , Kupferthiocarbonaten, Kupfermercaptid und S. Der Vf. diaktiert die Entstehung dieser Körper. Es gelingt nicht, aus CS_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und NaOH Lsgg. herzustellen, die sofort gelbes Cuproxanthogenat fällen. Wärme beschleunigt die Entstehung obiger Verb., und sie sind dann besonders reichlich vorhanden, wenn bei der Darst. des Alkalixanthogenats nicht gekühlt wurde. Daher ist das von HARDING und DORAN (a. a. O.) vorgechlagene Aufkochen der Kalixanthogenatlsgg. bei der *Best. von CS_2 im Leuchtgas* nicht zu empfehlen. Die Xanthogenatlsgg., wie sie im Laboratorium hergestellt werden, enthalten danach außer Xanthogenat noch Alkali und A., wechselnde Mengen von Thiocarbonaten, Mercaptiden, Sulfiden, Thiosulfat, Carbonat u. Dicarbonat. Kupfersulfid setzt sich mit alkal. Xanthogenat nicht um, wohl aber bei Ggw. von S. Der geringe Gehalt des Cuproxanthogenats an CuS läßt sich durch Lösen in alkal. Alkalixanthogenat nachweisen. Erfolgt die Fällung des Cu-Salzes in saurer Lsg. — was gewöhnlich der Fall ist —, so werden die Alkalithiocarbonate und -sulfide zerstört, und es entwickelt sich COS , CS_2 u. H_2S , besonders reichlich in alten Lsgg. In dem Maße, als die Zers. des Xanthogenats fortschreitet, wird die Ausbeute an Dixanthogen bei der Fällung von Kupferlsgg. mit alkal. Xanthogenatlsgg. geringer; die Menge des Dixanthogens bietet einen Anhaltspunkt für den Prozentsatz an noch nicht zers. Xanthogenat.

Cuproxanthogenat u. Kupferthiocarbonate lösen sich in den aus den Komponenten dargestellten Alkalixanthogenatlsgg. u. in Na_2CS_3 zu Doppelsalzen. Die Lsgg. der Doppelsalze aus Cuproxanthogenat u. alkoh. Alkalixanthogenat sind tiefbraun gefärbt und werden durch SS. nicht gelb, sondern schwarzrot gefärbt, solange das Verhältnis von Cupro- zu Na-Salz größer ist als 1:6. Ist das Verhältnis kleiner, so fällen SS. einen braunen Nd., der rasch ziegelrot wird. Auch beim Erhitzen oder Stehen erfolgt Fällung. Aus Doppelsalzen mit Cyanalkalien fällen SS. die gelösten Körper unverändert in kolloidaler Form, das Cuproxanthogenat als orangegelbe Gallerte, die beim Erhitzen gelb und flockig wird. (Chem.-Ztg. 32. 630—31. 1/7. 654—56. 8/7. 677—79. 15/7. Woodfordgreen.) BLOCH.

E. Rupp und S. Goy, Über eine neue und billige Darstellungsweise für Quecksilbercyanid. HgCl_2 setzt sich mit KCN unter starker Wärmeentw. zu einem Doppelsalz von Quecksilbercyanid und KCl von der Zus. $\text{HgCy}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ um. Man versetzt 5,4 g HgCl_2 mit 15 ccm W., gibt unter Umschütteln allmählich 2,7 g KCN hinzu und krystallisiert die sich beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit abscheidende Verb. aus sd. W. um. Das gleiche Prod. erhält man durch Zusammenkrystallisieren von äquimolekularen Mengen HgCy_2 und KCl . Eine analoge Doppelverb. entsteht aus HgCy_2 und KBr , dagegen bildet sich aus HgCy_2 und KJ , ebenso aus HgJ_2 und KCN das Tripelsalz $\text{HgJ}_2 \cdot \text{HgCy}_2 \cdot 2\text{KC}_y$, atlasglänzende, breite und schiefe abgeschnittene Nadeln, die durch SS. unter Abscheidung von HgJ_2 zers. werden. — Zur Darst. von reinem HgCy_2 setzt man HgSO_4 mit NaCN in Ggw. von W. um. Man löst das NaCy in der 8—10fachen Gewichtsmenge W. und trägt das HgSO_4 portionsweise in diese Lsg. ein, nachdem man dieselbe zuvor mit etwas verd. H_2SO_4 (20 ccm pro 100 g Sulfat) angesäuert hat. Infolge der starken Wärmetönung resultiert eine völlig klare Lsg., aus der bei 33° nahezu vollkommen reines HgCy_2 auskrystallisiert. Die günstigste Ausbeute an HgCy_2 (85—90%) liefert die Extraktion der Reaktionsmasse aus 31 g NaCy , 50 ccm W. und 90 g HgSO_4 mit sd. 95%ig. A. im Extraktionsapp. (Apoth.-Ztg. 23 373—74. 23/5.) DÜSTERBEHN.

E. Rupp und S. Goy, Über das Quecksilberoxycyanid. (Vgl. K. HOLDERMANN, Arch. der Pharm. 243. 600; C. 1906. I. 188.) Das HgO addiert sich an das HgCy_2 nicht in Form des Oxyds, sondern in der des Hydroxyds. Es muß also von Vorteil sein, die Hydroxylionenkonzentration im Reaktionsgemisch zu erhöhen und die Hydratisierung des HgO zu erleichtern. Beides ist durch einen Zusatz von Lauge oder Alkalicyanid zu erreichen. Das zweckmäßigste ist, zugleich mit der Lauge einen minimalen Überschuß von HgCy_2 zuzusetzen. Man zerreibt 22,2 g gelbes HgO in einem Mörser mit 60 ccm W. und 4 ccm offizineller Natronlauge, setzt 27 g fein pulverisiertes HgCy_2 hinzu, mischt so lange weiter, bis keine HgO -Partikelchen mehr sichtbar sind, saugt ab und krystallisiert eventuell aus h. W. um.

Zur Darst. des Oxycyanids aus HgCl_2 , HgCy_2 und Natronlauge ist lediglich ein ganz unbedeutender Cyanidüberschuß notwendig. 52 g HgCy_2 und 50 g HgCl_2 löst man in 300 ccm w. W., filtriert und versetzt das Filtrat unter Schütteln so lange mit kleinen Portionen 15–30%ig. Natronlauge, bis das ausgefallene Oxycyanid rein weiß ist. Auch Quecksilbersulfat und -nitrat liefern unter analogen Bedingungen Quecksilberoxycyanid. Die Nichtfällbarkeit von Hg-Salzen durch Lauge bei Ggw. von HgCy_2 beruht daher auf der B. von Quecksilberoxycyanid.

Die Darst. des Oxycyanids aus HgCl_2 und Alkalicyanid (DRP.) im Sinne der Gleichung: $2\text{HgCl}_2 + 2\text{NaCy} + 2\text{NaOH} = \text{HgO} \cdot \text{HgCy}_2 + 4\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ gelingt am besten bei Einhaltung folgender Bedingungen: Zu einer Lsg. von 70 g NaCy in 350–500 ccm W. fügt man allmählich 360 g HgCl_2 (wobei sich die Fl. bis zum Kp. erhitzt), filtriert und versetzt das Filtrat unter Schütteln so lange portionsweise mit 25%ig. Natronlauge, bis der ausfallende Nd. völlig farblos geworden ist. Ausbeute etwa 90%. (Arch. der Pharm. 246. 367–73. 24/7. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Carlo Palazzo und Giuseppe Scelsi, Über die Konstitution einiger Cyanverbindungen. Im Anschluß an die Unterss. von PALAZZO und CABAPPELLE (Gaz. chim. ital. 37. I. 184; C. 1907. II. 392) haben Vff. auf verschiedene Cyanverb. fette Diazokohlenwasserstoffe einwirken lassen, um so die Konstitution der Cyan-derivate sicher zu stellen. Feingepulverte, wasserfreie Cyanursäure wurde vorsichtig zu einer äth. Lsg. von Diazomethan gefügt und dabei in theoretischer Ausbeute *N-Trimethylisocyanurat*, F. 175°, erhalten, wodurch die Formel $(\text{CON})_3\text{H}_3$ für die Cyanursäure (vergl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 139; C. 1906. I. 657) bestätigt wird. — Im Gegensatz zur Cyansäure zeigt Rhodansäure, wohl infolge des mehr negativen Charakters des Schwefels (im Vergleich zum Sauerstoff), die normale Konstitution, $\text{N}:\text{CSH}$. Denn die aus wss., mit H_2SO_4 angesäuerten Rhodankaliumlsgg. bei -5° mit Ä. extrahierten Rhodansäurelsgg. gaben bei vorsichtigem Zusatz zu äth. Diazomethanlsgg. bei ebenfalls -5° reines *Methylthiocyanat*, Kp. 130 bis 133°; analog lieferte Diazöthan *Äthylthiocyanat*, Kp. 140–142°, das mit NH_3 nicht reagierte. Die Darst. von festem, reinem Rhodanwasserstoff nach den Angaben von ROSENHEIM und LEVY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2155; C. 1907. II. 140) gelang den Vff. nicht. Die verschiedene Konstitution von Cyan- (Isocyan-) u. Rhodansäure erklärt auch das verschiedene Verhalten dieser SS. beim Stehen, daß nämlich unter den Umwandlungsprodd. der Rhodansäure sich keine der Cyanursäure oder dem Cyanmelid entsprechende Verb. findet. — *Thiocyanursäure* liefert mit Diazomethan ein gemischtes *Trimethylderivat*, das einen Teil des Methyls am Schwefel u. den anderen am Stickstoff gebunden enthält. Dies Verhalten steht im Einklang mit der verschiedenen Konstitution von Cyanur- und Rhodansäure. Das mit Diazomethan bei gewöhnlicher Temp. erhaltene *Prod.* $\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_6(\text{CH}_3)_6$, gelbliche Krystalle (aus Essigsäure oder aus Methylalkohol), F. 133–135° (der normale Trimethylthiocyanursäureester schm. bei 188°), gibt, mit W. (und HCl) überhitzt, ein

Beweis für seine gemischte Konstitution, CO_2 , H_2S , Methylamin u. Methylmercaptan. — Cyanamid, F. 40° , ergab mit Diazomethan quantitativ *Isotrimethylmelamin*, $(\text{CHN}_2\text{CH}_2)_3$, bereits in der Literatur vielfach beschrieben, und mit Diazoäthan das ebenfalls bekannte *Isotriäthylmelamin*, F. 92° . Diese Polymerisationsprodd. können sich nur von einem Monoäther der Formel $\text{HN}:\text{C}:\text{NR}$ ableiten, so daß also sich für das Cyanamid die Formel $\text{HN}:\text{C}:\text{NH}$ ergibt.

F. C. Palazzo weist in einem Anhang darauf hin, daß sich Diazomethan zu Esterifizierungszwecken u. damit zur Aufklärung der Konstitution von Verb. weit besser eignet als die Anwendung von Salzen zur Esterifizierung. Vf. behält sich weitere diesbezügliche Unterss. vor. (Gaz. chim. ital. 38 I. 659—81. 30/6. Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Hermann Grossmann. *Über die Hydrolyse wässriger Lösungen von Ammoniumrhodanid bei Gegenwart von Metallhydroxyden.* (Vgl. FLEISCHER, LIEBIGS Ann. 179. 225.) In den Rkk. der Metallhydroxyde auf Ammoniumrhodanid u. wohl allgemein auf Ammoniumsalze besteht eine größere Mannigfaltigkeit, als man bisher vermutete. Der Vf. ließ frisch gefällte u. gut ausgewaschene Hydroxyde auf sd. 10%ige Lsgg. von Ammoniumrhodanid einwirken, kochte so lange, bis nichts mehr aufgenommen wurde, u. ersetzte das verdampfende W. stets wieder. Hierbei wurde sämtliches NH_4SCN zers. u. aus dem Filtrat das reine Rhodanid des als Hydroxyd zur Rk. gebrachten Metalls erhalten bei den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen, dem Li und Mg, also den nach ABEGG-BODLÄNDER stark elektroaffinen Elementen. Beim Mg entsteht nur das schon bekannte Rhodanid $\text{Mg}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und kein komplexes Ion. Sehr ähnlich dem Mg-Ion verhält sich das stark elektropositive Manganion. Bei den schwächer basischen Hydroxyden entstand entweder nur ein komplexes Kation, z. B. mit $\text{Zn}(\text{OH})_2$ wurden isoliert $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$, resp. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2](\text{SCN})_2$, schwieriger löste sich $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$, resp. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{SCN})_2$; oder es entstand nur ein komplexes rhodanhaltiges Anion, z. B. aus der roten, beim Konzentrieren blau werdenden Fl. mit $\text{Co}(\text{OH})_2$ schieden sich blaue Nadeln von $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus; danach ist TREADWELLS Angabe (Ztschr. f. anorg. Ch. 26. 109; C. 1901 I. 421), daß das wasserfreie Salz durch Lsg. in W. vollständig in die Komponenten gespalten wird, nicht ganz richtig; oder endlich es entsteht ein komplexes Kation u. ein komplexes Anion, z. B. erhielt der Vf. mit $\text{Ni}(\text{OH})_2$ blau-grünes, durch W. zersetzliches $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und grüne, zerfließliche Doppelrhodanide; versetzte er die vom überschüssigen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ befreite Lsg. mit konz. NH_3 , so entstanden dunkelblaue Krystalle der Verb. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$.

Der Vf. klassifiziert zum Schluß die anorganischen Hydroxyde in drei Gruppen: 1. starke Basen, welche beim Kochen mit NH_4 -Salzen diese quantitativ zersetzen: NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, LiOH und $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 2. Hydroxyde mittlerer Kapazität, welche Ammoniakadditionsprodd., Doppel- oder Komplexsalze oder beides beim Kochen mit NH_4 -Salzen bilden: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ag}(\text{OH})_2$; 3. schwache Basen, welche auf NH_4 -Salze wenig oder nicht einwirken: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Th}(\text{OH})_4$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ u. a. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 265—71. 13/6. [9/4.] Chem. Inst. d. Univ. Münster.) BLOCH.

P. Pfeiffer und M. Tilgner, *Über die Einwirkung von Jod auf einige Rhodanverbindungen.* Jodadditionsprodd. von Rhodankalium oder auch mit Luteorhodanid herzustellen, ist nicht gelungen, dagegen führten die Unterss. der Rk. zwischen J und Tetrapyridinkobaltorhodanid, $\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2$, zum Ziele. Diese Rk. ist schon von SAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1436; C. 1903. I. 1306) studiert worden. Es sollte sich danach ein braunes Salz gebildet haben, das mit dem Ausgangsprod.

stereoisomer sei. Den Vff. ist es indes nicht gelungen, ein jodfreies Präparat zu erhalten. In dem Einwirkungsprod. von J auf das Rhodanid lassen sich schwarze Krystalle erkennen, die sich als $\text{CoPy}_4(\text{SCN})_3\text{J}_4$ herausgestellt haben. Daß ein Perjodid nicht vorliegt, zeigt die Existenz des analogen Salzes von Ni. Dieses bildet keine Salze, die sich vom dreiwertigen Metall ableiten. Für die Tetrapyridinverb. leiten die Vff. ab, daß sie koordinativ gesättigte Derivate zweiwertiger Metalle seien mit den Konstitutionen $\left[\text{Co}^{\text{IV}} \begin{array}{c} \text{Py}_4 \\ (\text{SCN})_2 \end{array}\right]$ und $\left[\text{Ni}^{\text{II}} \begin{array}{c} \text{Py}_4 \\ (\text{SCN})_2 \end{array}\right]$. — Für die von NOR-
DENSKJÖLD dargestellte Verb. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{K}$, J und $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4](\text{NH}_4)\text{J}$ leiten die Vff. die verdoppelten Formeln ab.

Experimenteller Teil. Einw. von J auf Tetrapyridinkobaltorhoda-
nid. Man kocht 15 ccm A., 2 g Rhodanid u. 4 g J 1—2 Stdn. Nach dem Um-
krystallisieren aus A. schwarze, in W. swl., an der Luft zers. Krystalle. — Das
von SAND beschriebene braune Salz ist kein Isomeres des rohen Rhodanids, sondern
besteht aus dem durch eine braune Beimengung verunreinigten Ausgangsprod. —
Einw. von J auf Tetrapyridinnickelrhodanid. Das Ausgangsmaterial entsteht aus
20 g Nickelchloridhydrat, 50 ccm h. A. und 16,4 g KSCN in 30 ccm A. + 20 ccm
W. auf Zusatz von 100 ccm Py. Beim Erhitzen der umkrystallisierten Verb. mit
J in A. entstehen kompakte, an der Luft matt werdende schwarze Krystalle. —
Einw. von Jod auf Ammoniumtetrarhodanatodiamminkobaltiat. 1 g
des Salzes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{NH}_4$ in einer h. Lsg. von 1 g NH_4J u. 0,3 g J in 12 ccm
W. braune, in k. W. unl. Hexaeder. — Perjodid des Triäthylendiamminkobaltijodids,
 $[\text{Co en}_3\text{J}_2 \cdot 2\text{J}_2]$. Darst. aus dem Luteorhodanid, $[\text{Co en}_2(\text{SCN})_3]$, mit J u. A. durch
Kochen. Tiefschwarze, glänzende, tafel- oder nadelförmige Krystalle oder aus 10 g
KJ, gel. in 55 ccm W. + 2 g Luteojodid, $[\text{Co en}_3\text{J}_2]$, und 3,3 g J durch Erhitzen
am Rückflußkühler. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 433—43. 23/6. [28/4.] Zürich. Chem.
Univ.-Lab.) MEUSSER.

G. Blanc, Über einige neue cyclische Ketone. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad.
des sciences s. C. 1907. II. 685). Nachzutragen ist folgendes. α, α -Dimethylcyclo-
pentanon, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, bewegliche Fl. von starkem Campher- und Minzengeruch. —

Benzylidenderivat, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus 1 g Benzaldehyd, 1 g
Keton, 6 ccm A. und 1 ccm 10% ig. Natronlauge in der angegebenen Reihenfolge,
Prismen aus PAe, F. 36°. — α, α, δ -Trimethylcyclopentanon, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, bewegliche Fl.
von intensivem Campher- u. Mentholgeruch, in dem letzterer vorherrscht. — α Iso-

propylcyclopentanon, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$, aus α -Isopropyladipinsäure in der
l. c. angegebenen Weise, bewegliche, nach Menthol riechende Fl., Kp. 174°. —
Semicarbazon, weiße Nadeln, F. 199—200°, wl. in Holzgeist. — β, β -Dimethylcyclo-
pentanon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$, aus β, β -Dimethyladipinsäure in der l. c. ange-
gebenen Weise, bewegliche, nach Campher, Menthol u. Benzaldehyd riechende
Fl., Kp. 153—154°. — Semicarbazon, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ON}_2$, weiße Nadeln, F. 178—179°, zl. in

Holzgeist. — Dibenzylidenderivat, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O} = \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,
aus 1 g Keton, 2 g Benzaldehyd, 6 ccm A. und 1,5 ccm 10% ig. Natronlauge,
lebbhaft gelb gefärbte Nadeln, F. 137—138°, swl. in k. A. Das Oxim ist ölig. — β, β -Di-
methylcyclohexanon, bewegliche, nach Menthol riechende Fl. Benzylidenderivat,
 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$, aus 1,2 g Keton, 2 g Benzaldehyd, 6 ccm A. u. 1,5 ccm 10% ig. Natronlauge,
nahezu farblose Prismen aus PAe, F. 56°, ll. in den organischen Lösungsmitteln; die
 $-\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe befindet sich zur Dimethylgruppe wahrscheinlich in der 4-Stellung.

β, β -Dimethylcyclohexanol, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2$, durch

Reduktion des Ketons mittels Na und A., farbloses, campherartig riechendes Öl, Kp.₁₅ 78°, erstarrt in Eis, F. ca. 12°. — β,β,ε -Trimethylcyclohexanon, C₉H₁₈O, bewegliche Fl. von starkem Mentholgeruch. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 780 bis 786. 5/7. Paris. Lab. f. org. Chemie. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

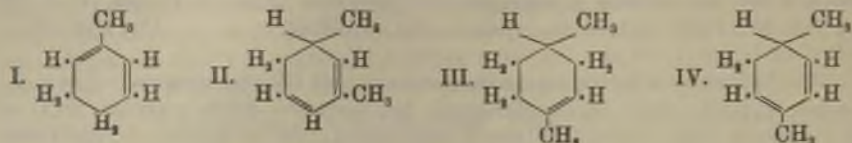
N. Zelinsky, *Über Cyclopentancarbonsäure und Chlorcyclopentan*. Chlorcyclopentan, C₅H₉Cl, wird aus synthetischem Cyclopentanol durch gesättigte HCl bei 110° erhalten; Kp. 114,5—115° (korr.), D.₄²⁰ 1,0051, n_D²⁰ = 1,4510. — Zur Darst. des Chlorids kann man auch von käuflichem Adipinketon ausgehen, das zunächst über Na-Bisulfit gereinigt und dann zum Cyclopentanol reduziert wird. — Bringt man das Chlorcyclopentan mit Mg und CO₂ zur Rk., so erhält man die von WISLICENUS und GÄRTNER (LIEBIGS ANN. 275. 337; C. 93. II. 321) kurz beschriebene Cyclopentancarbonsäure, C₅H₉·CO₂H; Kp.₁₁ 104°; Kp. 215,5—216° (korr.), D.₄²⁰ 1,051; n_D¹⁸ = 1,4534. — Aus der S. wird durch aufeinanderfolgende Einw. von PCl₅ und NH₃ das Amid dargestellt; glimmerartige Platten aus Methylalkohol, F. 179° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2627—28. 25/7. [14/7.] Moskau. Lab. f. org. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

N. Zelinsky, *Über Hexahydrophenyläthanol und Cyclopentylcarbinol*. Kocht man Hexahydrobenzylmagnesiumjodid in Ä. mit Trioxymethylen und zers. das Reaktionsprod. mit W., so erhält man das 1-Hexahydrophenyläthanol (2), C₈H₁₁·CH₂·CH₂·OH; Fl. von rosenblähnlichem Geruch, Kp.₁₃ 97—100°; Kp. 206—207° (korr.); D.₄²⁰ 0,9153, n_D²⁰ = 1,4647; wird in 50%ig. Essigsäure durch CrO₃ zu Hexahydrobenzaldehyd oxydiert. — Die aus Chlorcyclopentan und Mg in Ä. dargestellte Mg-Verb. gibt mit Trioxymethylen das Cyclopentylcarbinol, C₅H₉·CH₂·OH; Kp. 162 bis 163,5° (korr.); D.₄²⁰ 0,926; n_D²⁰ = 1,4555; gibt bei der Oxydation mit CrO₃ in verd. Essigsäure das Methylalicyclopentan. Sein Phenylurethan schm. bei 110° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2628—29. 25/7. [14/7.] Moskau. Lab. f. org. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

N. Zelinsky und A. Gorsky, *Über Cyclohexadiene*. (II. Mitteilung.) Im Anschluß über ihre Unterss. über die Dihydrobenzole u. das Dihydrotoluol (S. 500) berichten die Vf. über ein noch unbekanntes Dihydrotoluol u. zwei Dihydroxylole. — Das 1-Methylcyclohexen-(1) gibt mit Brom in Chlf. das Dibromid, C₇H₁₁Br₂, vom Kp.₁₃ 100—102°. — Aus dem Dibromid wird durch Chinolin des 1-Methylcyclohexadien-(2,6) (I) erhalten; Kp. 110° (korr.), D.₄²⁰ 0,8292; n_D²⁰ = 1,471; Mol.-Refr.: gef. 31,70, ber. 31,43. — Das 1,3-Dimethylcyclohexen von ZELINSKY und ZELIKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3255; C. 1901. II. 1157) liefert mit Brom in Chlf. das Dibromid C₈H₁₄Br₂; Kp.₃₅ 130—135°; $\alpha_D = 48,58^\circ$. — Durch Dest. des Dibromids mit Chinolin erhält man das aktive 1,3-Dimethylcyclohexadien-(2,4) (II); Kp.₇₄₅ 129 bis 130°; D.₄²⁰ 0,8225; $[\alpha]_D = 27,38^\circ$; n_D²⁰ = 1,4675; Mol.-Refr.: gef. 36,47, ber. 36,03. Das geringe Drehungsvermögen des KW-stoffes ist vielleicht durch die Anwesenheit des 1^{1,3}-Dihydro-m-xylol von KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2362; C. 1907. II. 333) zu erklären.

Das 1,4-Dimethylcyclohexen-(3) (III) wird durch Kochen von 1,4-Dimethylcyclohexanol-(4) mit wss. Oxalsäure erhalten; anisartig riechende Fl., Kp. 128,5° (korr.) D.₄²⁰ 0,8005; n_D²⁰ = 1,4457. Der KW-stoff ist nicht identisch mit dem von SABATIER und MAILHE (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 20; C. 1905. II. 483) aus dem gleichen Alkohol durch ZnCl₂ gewonnenen. — Das aus dem KW-stoff durch Br in Chlf. gewonnene Dibromid, C₈H₁₄Br₂, ist ein mit geringer Zers. sd. Öl. — Bei der Dest. mit Chinolin liefert das Dibromid das 1,4-Dimethylcyclohexanen-(2,4) IV.); Kp. 132,5—133,5° (korr.), D.₄²⁰ 0,8223; n_D²⁰ = 1,4675; Mol.-Refr.: gef. 36,49;

ber. 36,03; riecht schwach anisartig. — Bei der Einw. von wss. Oxalsäure auf 1,2-Dimethylcyclohexanol-(2) entsteht ein 1,2-Dimethylcyclohexen, C_8H_{14} , das



verschieden ist von dem von SABATIER und MAILHE aus dem gleichen Alkohol mittels $ZnCl_2$ gewonnenen KW-stoff vom Kp. 132° ; Kp. $135,5-136,5^\circ$; D.²⁰. 0,8226; $n_D^{21,5} = 1,458$. Über das Dibromid dieses KW-stoffes und das aus ihm gewonnene 1,4-Dimethylcyclohexadien-(2,6) soll später berichtet werden. — Bei den von den Vff. beschriebenen einfachen und substituierten Cyclohexadienen machen sich trotz des Vorhandenseins konjugierter Doppelbindungen keine erheblichen Exaltationen in ihrem optischen Verhalten bemerkbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2630—34. 25/7. [15/7.] Moskau. Lab. für organ. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

G. Ponzio und G. Charrier, *Halogenderivate der primären Dinitrokohlenwasserstoffe* (vgl. S. 406). Die von PONZIO (Gaz. chim. ital. 32. I. 462; 33. I. 412; 36. II. 287. 588; C. 1902. II. 185; 1903. II. 551; 1906. II. 1494; 1907. I. 154) angenommene Konstitution für das gelbe K-Salz des Phenylidinitromethans, $C_6H_5C(ONO_2)$: NOK, steht nicht im Einklang mit den Eigenschaften der aus demselben Salze durch Einw. der Halogene in alkal. Lsg. erhaltenen Halogenderivate. Denn das Phenylchloridinitromethan, $C_6H_5CClN_2O_4$, ist eine farblose, beständige Verb., die weder mit Silbernitrit, noch mit Silberbenzoat reagiert, so daß also Formeln mit der Gruppe $>C(NO)Cl$ (Chlornitrosoverb.) ausgeschlossen sind. In Betracht kommt vielmehr die Konstitution $C_6H_5C(NO_2)(OCl)(NO)$, da bei Einw. von alkoh. KOH Kaliumbenzoat, -nitrat und -nitrit neben dem K-Salze des Dinitrokohlenwasserstoffs entsteht. Für letzteres ergibt sich die Formel $C_6H_5C(NO_2)(OK)(NO)$ und für das daraus durch Einw. von Phenyläzidoniumacetat erhaltene ebenfalls gelbe Phenyläzidoniumsalz die Struktur $C_6H_5C(NO_2)(NO)(ON : NC_6H_5)$. Die Umwandlung dieser letzteren Verb. in Benzoylphenylnitrosohydrazin (S. 406) würde danach analog dem von DIMROTH und HARTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4460; C. 1908. I. 21) beobachteten Übergang eines Azokörpers in ein Hydrazon erscheinen; z. B. von $(C_6H_5CO)_2(CH_3CO)CN : NC_6H_5$ in $(C_6H_5CO)_2C : NN(COCH_3)(C_6H_5)$.

Experimenteller Teil. *Phenylchloridinitromethan*, $C_6H_5CClN_2O_4$. B. bei Zusatz einer verd. Lsg. von Phenylidinitromethankalium, $C_6H_5CKN_2O_4$, zu einer alkal. Lsg. von Cl bei 0° . Farbloses, beständiges Öl von angenehmem Geruch; gibt beim Erhitzen mit W. unter Entw. von Stickoxyden Benzoesäure, mit alkoh. KOH $C_6H_5CKN_2O_4$, KCl, KNO_3 , KNO_2 und Kaliumbenzoat. — Behufs Best. des Halogens in der beschriebenen und den folgenden Verb. wird die Substanz mit gepulvertem KOH in einem Porzellantiegel vorsichtig erhitzt. — *Phenylbromidinitromethan*, $C_6H_5CBrN_2O_4$, gelbliches Öl. — *Phenylhydrazinsalz des Phenylidinitromethans*, $C_6H_5CHN_2O_4 \cdot H_2NNHC_6H_5$. B. beim Mischen wss. Lsgg. äquimolekularer Mengen von Phenylidinitromethankalium und Phenylhydrazinchlorhydrat. Gelbe Blättchen, F. 87° , wl. in k. A., in Ä. und W. — *Anisylchloridinitromethan*, $CH_3OC_6H_4CClN_2O_4$. B. bei Zusatz einer wss. Lsg. des K-Salzes des Anisylidinitromethans, $CH_3OC_6H_4CKN_2O_4$, zu einer alkal. Cl-Lsg. Farbloses, beständiges Öl, mit W. unter Entw. nitroser Dämpfe Anissäure und mit alkoh. KOH das Salz $CH_3OC_6H_4CKN_2O_4$ zurückbildend. — *Anisylbromidinitromethan*, $CH_3OC_6H_4CBrN_2O_4$, eine etwas über 0° schm. M. — *Phenylhydrazinsalz des Anisylidinitromethans*, $CH_3OC_6H_4CHN_2O_4 \cdot H_2NNHC_6H_5$. B.

aus dem Anisylidinitromethankalium und Phenylhydrazinchlorhydrat in wss. Lsg. Gelbe Blättchen, F. 79°, wl. in k. A., in Ä. und W. — *Piperonylchloridnitromethan*, $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5\text{CClN}_2\text{O}_4$. B. bei Zusatz einer wss. Lsg. von $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5\text{CKN}_2\text{O}_4$ zu einer alkal. Cl-Lsg. unter Eiskühlung. Gelbliche Blättchen (aus A. oder PAe.), bei 55° schm. und über 100° unter Gasentw. sich zers., l. in k. Ä., Bzl., Chlf., wl. in k. A. und in PAe. Die entsprechende *Bromverb.* bildet gelbliche Blättchen (aus PAe.), F. 81°, wl. in k. A., swl. in k. PAe., l. in Ä., Bzl. und Chlf. (Gaz. chim. ital. 38. I. 648—54. 30/6. [Februar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Reginald William Everatt, *Der Einfluß der Konstitution auf die optische Aktivität von Stickstoffverbindungen*. Zur Ergänzung des bereits vorliegenden Materials (vgl. JONES, HILL, Journ. Chem. Soc. London 93. 295; C. 1908. I. 1618) wurden optisch-aktive Ammoniumverbb. hergestellt, welche das n-Butylradikal enthalten. Eine einfache Beziehung zwischen der GUYESchen Hypothese und dem Drehungsvermögen ist auch bei diesen Verbb. nicht zu erkennen. — *Phenylmethyl-n-butylallylammoniumjodid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NJ}$, aus Methyl-n-butylanilin (Darst. nach WEDEKIND, FRÖHLICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1646; C. 1907. I. 1739) und Allyljodid beim Stehen des molekularen Gemisches, farblose Nadeln aus A., Ä., F. 80 bis 81°. Das d-Camphersulfonat krystallisiert nicht. Beim Umkrystallisieren des d-Bromcamphersulfonats, zunächst aus Essigester + Ä. und dann aus Aceton erhält man das Salz der d-Base, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{NBrS}$, farblose Nadeln, F. 149—150°, $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +70^\circ$ (0,1264 g in 11,1376 g W.), $[\text{M}]_{\text{D}}^{14} = +359,8^\circ$, für das basische Ion: $[\text{M}]_{\text{D}}^{14} = +85,6^\circ$; die Drehung nimmt bei steigender Temp. langsam ab. Aus der wss. Lsg. des d-Salzes fällt KJ das aktive Jodid, Prismen aus A., F. 80°, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +31,72^\circ$ (0,1846 g in 12,0115 g A.); racemisiert sich schnell in Chlf. — *p-Bromphenylmethyl-n-butylallylammoniumjodid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{NBtJ}$, aus p-Bromphenylmethyl-n-butylamin und Allyljodid, Nadeln aus A. + Ä., F. 105—106°. Da das Campher- u. Bromcamphersulfonat zur Spaltung nicht geeignet waren, wurde das saure d-Tartrat dargestellt; beim Umkrystallisieren desselben aus A. + Ä. erhält man das Salz der d-Base, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{NBr} + \text{H}_2\text{O}$, Nadeln, F. ca. 115°, Zers. bei 141°, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +31,49^\circ$ (0,2328 g in 15,7693 g Wasser), für das basische Ion: $[\text{M}]_{\text{D}} = 98^\circ$; die Drehung nimmt bei steigender Temp. langsam ab; das aktive Jodid, Nadeln, $[\alpha]_{\text{D}} = +27,78^\circ$ (0,1035 g in 12,8905 g A.), racemisiert sich in Chlf. Die Spaltung gelingt auch mit d-Camphersäure; die Krystallisation aus A. + Ä. liefert das d-camphersaure Salz der l-Base, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{NBr}$, Nadeln, F. 147—148° $[\alpha]_{\text{D}} = -7,08^\circ$ (0,1973 g in 15,5198 g W.), für das basische Ion $[\text{M}]_{\text{D}} = -95,9^\circ$, da für das saure Ion $[\text{M}]_{\text{D}}^{16-18} = +61,4^\circ$ gefunden wurde.

p-Bromphenylmethyl-n-butylamin entsteht aus Methyl-n-butylanilin und 1 Mol. Brom in Eg., Öl, Kp₁₈₋₂₀ 177—181°; verbindet sich mit CH_3J zu *p-Bromphenyl-dimethyl-n-butylammoniumjodid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NBrJ}$, Krystalle aus A. + Aceton, F. 155—156°, das beim Erhitzen mit überschüssigem CH_3J in p-Bromphenyltrimethylammoniumjodid (HILL, Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 351; C. 1908. I. 1385) übergeht. — p-Bromphenylmethyl-n-butylamin verbindet sich mit 1 Mol. Benzyljodid zu *p-Bromphenylbenzylmethyl-n-butylammoniumjodid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NBrJ}$, Krystallpulver aus A. + Ä., F. 135—136°; die Spaltung gelingt mit d-Camphersulfosäure. Das d-Camphersulfonat der l-Base, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{NBrS}$, bildet Tafeln aus Aceton + Ä., F. 174—175°, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -45,90^\circ$ (0,2442 g in 12,8178 g W.), für das basische Ion $[\text{M}]_{\text{D}} = -309,4^\circ$; die Abnahme der Drehung mit steigender Temp. ist nur gering; das aktive Jodid, F. 137—138°, $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = -76,89^\circ$ (0,1172 g in 13,2110 g A.), racemisiert sich in Chlf. — *p-Bromphenylbenzylmethylamin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NBr}$, aus Benzylmethylamin und 1 Mol. Brom in Eg., Prismen aus A., F. ca. 25°, Kp₈₋₉ 218—220°, sl. in Ä., unl. in PAe. liefert beim Erhitzen mit CH_3J ebenfalls p-Bromphenyltrimethylammoniumjodid.

Mit 1 Mol. Allyljodid vereinigt es sich zu *p*-Bromphenylbenzylmethylallylammoniumjodid, $C_{17}H_{19}NBrJ$, Blättchen aus A. + Ä., F. 133—134°. Zur Spaltung wird das *d*-Camphersulfonat zunächst durch Eindunsten der mit PAc. versetzten Lsg. in Aceton über H_2SO_4 und dann aus Aceton + Essigester umkristallisiert; man erhält das Salz der l-Base, $C_{27}H_{34}O_4NBrS$, Nadeln, F. 169°, $[\alpha]_D^{15} = -25,59^\circ$ (0,1774 g in 12,7911 g W.), für das basische Ion $[M]_D^{15} = -191,13^\circ$; die Änderung der Drehung mit der Temp. ist wie bei den anderen Salzen. Das aktive Jodid, F. 134 bis 135°, $[\alpha]_D^{15} = -53,68^\circ$ (0,1246 g in 10,4191 g A.) racemisiert sich in Chlf. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 148. 16/6; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1225—42. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Alice Emily Smith und Kennedy Joseph Previté Orton, *Die Beschleunigung der Acetylierung von Aminogruppen durch Säuren*. Die Monoacetylverbb. der negativ di-*o* substituerten Aniline sind nur schwer zugänglich, da die Einw. von Essigsäureanhydrid auf diese Basen nur beim Erhitzen erfolgt und dann gleich zu den diacetylierten Körpern führt. Es hat sich nun aber herausgestellt, daß schon sehr kleine Mengen aller starken SS., soweit diese nicht in besonderer Weise (wie HNO_3 oder CrO_3) reagieren, die Rk. zwischen Essigsäureanhydrid und den Anilinen so beschleunigen, daß in der Kälte die Monoacetylverb. in wenigen Minuten gebildet wird, während in etwas längerer Zeit oder bei etwas erhöhter Temp. die Diacetylverbb. entstehen. Ist aber die basische Natur nicht durch die negativen Substituenten aufgehoben, so reagiert die NH_2 -Gruppe sehr lebhaft mit Essigsäureanhydrid; in solchen Fällen wirkt die anwesende starke S. schwach hemmend. Für diese Verss. ist konz. H_2SO_4 am besten geeignet; HCl ist in Essigsäureanhydrid zu wenig l.; Trichloressigsäure wirkt schwächer; mit 5-n. Perchlorsäure wurde ebenfalls ein positives Resultat erzielt. Die Wirkungsweise der SS. bei diesen Rkk. steht noch nicht fest; vielleicht bildet sich ein Anlagerungsprod. von S. und Essigsäureanhydrid in Form eines Oxoniumsalzes; wahrscheinlich wird aber auch die Rk. zwischen dem entstehenden W. u. dem überschüssigen Anhydrid beschleunigt. Vorverss. deuten darauf hin, daß die Geschwindigkeit der Acetylierung dem Quadrat der Säurekonzentration proportional ist.

Zur Darstellung von Monoacetylderivaten von di-*o*-substituierten Anilinen, wie 2,4,6-Tribromanilin und anderen s. Trihalogenanilinen, 2,6-Dichlor-, 2,6-Dibrom-4-nitro-, 2,4-Dichlor-6-nitroanilin und 3-Brom-5-nitro-*p*-toluidin löst oder suspendiert man 1 g des Anilins in 40 ccm Eg., fügt gewöhnlich 15 Grammoll. Essigsäureanhydrid u. 4 Tropfen (0,08 ccm) konz. H_2SO_4 hinzu, läßt $\frac{3}{4}$ —1 Stde. bei gewöhnlicher Temp. stehen und gießt in 100 ccm w. W.; bei 2,6-Dibromanilin mußte beträchtlich mehr Anhydrid angewendet werden, doch muß allgemein ein zu großer Überschuß vermieden werden, da dieser die B. von Diacetylprodd. fördert. Bei der Darstellung von Diacetylderivaten verwendet man auf 1 g des Anilins 40 ccm Essigsäureanhydrid und 0,08 ccm konz. H_2SO_4 und erwärmt event. noch auf 70—80°. — Die durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht darstellbaren *O*-Acetylivate der *p*-Oxydiphenylamine (Journ. Chem. Soc. London **93**. 314; C. 1908. I. 1619) gewinnt man durch Ersatz des Natriumacetats durch eine Spur konz. H_2SO_4 ; so entsteht s. Tribromphenyl-2',3',5',6'-tetrabrom-4-acetoxyphenylamin, $C_{14}H_8O_3NBr_7$, farblose Krystalle, F. 193°, unl. in w., alkoh. KOH, wenn man 0,5 g Heptabromoxydiphenylamin in 50 ccm Essigsäureanhydrid, mit 0,1 ccm H_2SO_4 versetzt, suspendiert, die Mischung 15 Min. lang auf dem Wasserbade erwärmt und wieder abkühlen läßt. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 132. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1242—50. Juli. Bangor. Univ. College of North Wales.) FRANZ.

Carl Bülow und Herm. Schmachtenberg, *Bromierungsversuche mit Diazo-*

benzylperbromiden. Während BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1273) das *Diazobenzolperbromid* als Tribromphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot NBr \cdot NBr_2$, auffaßt, wird es jetzt, unter die salzartigen Perhalogenide mit fünfwertigem Stickstoff gerechnet, da es, diesen ähnlich, als Benzoldiazoniumbromid plus freies Brom reagiert (DIMBOTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2386; C. 1907. II. 313). Die Bestätigung für letztere Auffassung bringen die Vf. durch eine Reihe von Verss. Mit Aceton und Acetophenon gibt das Diazobenzolperbromid neben Benzoldiazoniumbromid das Monobromaceton, bezw. -acetophenon. Ungesättigte Verbb., wie Zimtsäure etc., liefern mit dem Perbromid in essigsaurer Lsg. Dibromadditionsprodd. Mit Anilin in alkoh. Lsg. entsteht neben dem HBr-Salz der Base Diazoaminobenzol, sowie in geringer Menge Aminoazobenzol und Tribromphenol. — Analoge Bromierungsverss. lassen sich auch mit dem *Acetyl-p-aminobenzoldiazoniumperbromid* ausführen.

Zur Darst. des Diazobenzolperbromids, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br \cdot Br_2$, werden 5 g Anilin, gemischt mit 15 g konz. HCl und 30 g Eis durch eine Lsg. von 5 g $NaNO_2$ in 15 cem H_2O + 2 Tropfen HCl diazotiert und hierzu eine Lsg. von 14,85 g Br und 8,9 g KBr in 17,8 cem W. hinzugegeben. Das krystallinische Perbromid wird nach dem Waschen mit W., A. und Ä. bei höchstens 40° getrocknet. — Läßt man das Perbromid 14 Tage in einem lose bedeckten Becherglas an feuchter Luft stehen, so zerfällt es in Phenol, Tribromphenol, HBr und N. — Löst man das Perbromid in Aceton bei Zimmertemperatur oder bei niedriger Temp. ($1,1^\circ$), so scheidet sich beim Stehen das *Benzoldiazoniumbromid*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br$, ab, das bei 109° unter Zers. schm., entgegen der Angabe von GRIESS sich längere Zeit im braunen Exsiccator unverändert aufbewahren und nach DUMAS analysieren läßt. In der Acetonlsg. läßt sich das *Monobromaceton* nachweisen. Bei der Einw. von Perbromid auf Acetophenon werden unter gleichen Bedingungen Benzoldiazoniumbromid und Monobromacetophenon erhalten. — Gibt man zu einer Lsg. von Zimtsäure in Eg. oder Bzl. das Perbromid, so bildet sich neben Zersetzungsprodd. des Benzoldiazoniumbromids die *Dibromhydrozimtsäure*. — Zimtsäureäthylester gibt in analoger Weise den *Dibromhydrozimtsäureester*. — Bei der Umsetzung der Propiolsäure mit dem Perbromid werden die α - u. β -*Dibromzimtsäure*, $C_6H_5 \cdot O_2 \cdot Br_2$, erhalten.

Unter Abänderung des Verf. von SILBERRAD und SMART (Journ. Chem. Soc. London 89. 170; C. 1906. I. 1338) haben die Vf. das *Acetyl-p-aminobenzoldiazoniumperbromid* durch Eintragen einer aus 75 g p-Aminoacetanilid gewonnenen Diazoniumsalzlg. in eine Lsg. von 42 cem Brom und 50 g KBr in 100 cem W. dargestellt. Das rohe Perbromid läßt sich aus sd. A. umkrystallisieren und ist in trockener Atmosphäre relativ beständig. Beim Liegen an feuchter Luft oder beim Abdampfen mit W. geht es in das *Acetyl-p-aminobenzoldiazoniumbromid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br$, über; Nadeln aus A. + Ä., F. 116° ; all. in W.; weniger l. in A.; unl. in Ä., Bzl., Lg., verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech; relativ beständig gegen Druck. — Löst man das Perbromid in Aceton, so scheidet sich das eben beschriebene Diazoniumbromid ab, während in dem Aceton das Bromaceton gelöst bleibt. — Acetophenon gibt in analoger Weise neben dem Diazoniumbromid das Bromacetophenon. — Zimtsäure in Eg. liefert mit dem Perbromid auf dem Wasserbade die *Dibromhydrozimtsäure*, Zimtsäurediäthylester den *Dibromhydrozimtsäureester*, Propiolsäure in Bzl. die α - und β -*Dibromzimtsäure*. — Bei der Einw. von Diazobenzolperbromid auf Anilin in A. entsteht bei Vermeidung stärkerer Temperaturerhöhung *Diazoaminobenzol*, $C_{12}H_{11}N_3$, neben geringen Mengen von Tribromphenol, HBr-saurem Anilin und Aminoazobenzolhydrobromid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2607—14. 25/7. [8/7.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Frank Lee Pyman und William Colebrook Reynolds, *Aromatische Arson- und Arsinsäuren*. Vf. haben sich ebenfalls mit der Darst. von Aminoarylderivaten

der Arsensäure nach dem BÉCHAMPSchen Verf. beschäftigt u. teilen ihre Resultate mit, soweit diese nicht schon von anderen Forschern (vgl. BENDA, KAHN, S. 301) publiziert worden sind. — 2-Aminotolyl-5-arsonsäure, F. 198—200°, gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 und KJ 5-Jod-o-toluidin, F. 80—85°. $Na \cdot C_7H_9O_2NAs$ bildet Tafeln aus verd. A. mit $3\frac{1}{2}H_2O$ oder Krystalle mit $5H_2O$ aus W. — 2-Acetylaminotolyl-5-arsonsäures Natrium, $Na \cdot C_9H_{11}O_4NAs$, bildet Tafeln aus $50\frac{0}{10}ig.$ wss. A. mit $5H_2O$ oder Krystalle aus W. mit $7H_2O$. — Bis-2-aminotolyl-5-arsinsäure, $C_{14}H_{17}O_2N_2As = [CH_3 \cdot C_6H_4(NH_2)]_2AsO \cdot OH$, entsteht als Nebenprod. bei der Darst. von 2-Aminotolyl-5-arsonsäure durch 1-stdg. Erhitzen von 200 g arsensaurem o-Toluidin mit 400 g o-Toluidin auf 180—185°; man behandelt die erkaltete M. mit $10\frac{0}{10}ig.$, wss. Na_2CO_3 und dampft die alkal. Lsg. ein; in den letzten Mutterlaugen findet sich das Na-Salz der Arsinsäure, die mkr. Nadeln aus sd. W., F. 247—249° (Zers.), zl. in $Eg.$, fast unl. in k. W. und anderen organischen Mitteln, bildet; ll. in verd. Alkalien und Mineralsäuren; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 und KJ entsteht wieder 5-Jod-o-toluidin. $Na \cdot C_{14}H_{16}O_2N_2As + 7\frac{1}{2}H_2O$, Nadeln aus W., F. 74—75° (im Krystallwasser), verliert $5H_2O$ bei 100°, den Rest bei 130°; löst sich bei 16° in $1\frac{1}{2}$ Tln. W., sl. in A. — Bis-2-acetylaminotolyl-5-arsinsäure, $C_{18}H_{21}O_4N_2As$, aus 20 g Arsinsäure beim Stehen mit 60 g Essigsäureanhydrid, mkr. Prismen aus sd. W. mit $\frac{2}{3}H_2O$, F. 242—244°, zl. in $Eg.$, unl. in k. W. und anderen organischen Mitteln; ll. in verd. Alkalien, unl. in verd. SS. $Na \cdot C_{18}H_{20}O_4N_2As + 6H_2O$, Nadeln aus W., schm. bei 106—107° im Krystallwasser; bei 16° in 2 Tln. W. l., sl. in A.; die Lsg. in W. reagiert alkal. — Bis-p-aminophenylarsinsäure, $C_{14}H_{13}O_2N_2As = [NH_2 \cdot C_6H_4]_2 \cdot AsO \cdot OH$, Nebenprod. der Darst. von p-Aminophenylarsonsäure, wird aus der eingengten Lsg. der beiden Na-Salze durch HCl gefällt und durch Umkrystallisieren des Ba-Salzes gereinigt; sie bildet aus der Lsg. des Ba-Salzes mit der berechneten Menge HCl abgeschieden, Nadeln, F. 248—249° (Zers.), wl. in $Eg.$, swl. in W. und organischen Mitteln, ll. in verd. Alkalien und SS.; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 und KJ entsteht p-Jodanilin. $Na \cdot C_{15}H_{13}O_2N_2As$ bildet monokline Tafeln mit 5 oder $6H_2O$ aus W., schm. bei 83° im Krystallwasser, löst sich in 1 Tl. W., sl. in A. $Ba(C_{15}H_{12}O_2N_2As)_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$, Prismen aus W., l. in 2 Tln. W., wl. in A.; die wss. Lsg. reagiert alkal. — Bis-p-acetylaminophenylarsinsäure, $C_{18}H_{17}O_4N_2As$, Nadeln aus W. mit $3H_2O$, F. 275°. $Na \cdot C_{18}H_{16}O_4N_2As + 9H_2O$, Nadeln aus W., schm. bei ca. 50° im Krystallwasser, löst sich in 1 Tl. W., ll. in A. (Proceedings Chem. Soc. 24. 143—44. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1180—85. Juli. Dartford. The Wellcome Chem. Works)

FRANZ.

L. Benda, Über sekundäre aromatische Arsinsäuren. Bei der Einw. von Anilin auf Arsensäure bei 170—200° entsteht dadurch, daß ein zweites Molekül Anilin in Rk. tritt, neben der Aminophenylarsinsäure (vgl. S. 301) die sekundäre pp-Diaminodiphenylarsinsäure; es treten also zwei Hydroxyle der dreibasischen Orthoarsensäure mit je einem Kernwasserstoff zweier Anilinkomplexe als W. aus. Auch eine Anzahl der Derivate des Anilins ist befähigt, sekundäre Aminoarsinsäuren zu bilden. Die Aminogruppen befinden sich in beiden Kernen in der p-Stellung zum As; beim Ersatz des Arsensäurerestes durch J mittels HJ entsteht ausschließlich p-Jodanilin. Die Diaminodiarylararsinsäuren sind in mancher Hinsicht den entsprechenden primären SS. ähnlich; sie sind l. in überschüssigen SS. und in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien; ihr saurer Charakter ist gegenüber dem der primären Verbb. abgeschwächt; aus einer Lsg. der Na-Salze beider SS. wird beim Füllen mit HCl zuerst die sekundäre S. in Freiheit gesetzt. Die Azofarbstoffe aus den diazotierten, resp. tetrazotierten sekundären SS. haben dementsprechend keinen Säurecharakter mehr; während der Farbstoff aus Diazophenylarsinsäure + β -Naphthylamin sl. in Soda ist, ist der analoge aus der sekundären S. selbst in NaOH unl. (auch in S.). Das Kuppelungs-

prod. mit 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure zeigt Verwandtschaft zur ungebeizten, vegetabilischen Faser; es erinnert also an echte Tetrazofarbstoffe. Die Azofarbstoffe aus Diaminodiphenylarsinsäuren sind nach EHRlich therapeutisch wertlos. Die ammoniakalischen Lsg. der sekundären SS. geben im Gegensatz zu den primären Aminosäuren mit Magnesiamischung in der Hitze keine Fällungen. Während aus der wss.-alkal. Lsg. der primären Aminoarylarinsäuren durch Zusatz von A. die Na-Salze gefällt werden, bleiben die sekundären Verb. in Lsg.; hierdurch ermöglicht sich die Trennung der beiden Säurekategorien.

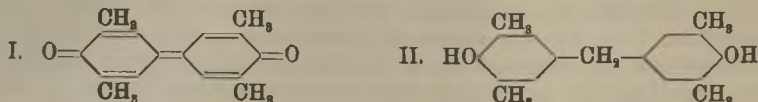
p,p-Diaminodiphenylarsinsäure, $C_{12}H_{10}O_2N_2As = (NH_2C_6H_4)_2 \cdot AsO(OH)$, verfilzte Nadeln (aus 50% ig. Essigsäure), F. 232°, l. in h., swl. in k. W., ll. in überschüssigen Mineralsäuren, kaustischen und kohlenanren Alkalien, h. Methylalkohol und A., w. Eg.; unl. in Ä., Aceton, Bzl., Chlf. Mit $AgNO_3$ gibt sie in neutraler Lsg. weiße, in HNO_3 und Ammoniak lösliche Flocken. — *p,p*-Bisacetaminodiphenylarsinsäure, $C_{16}H_{17}O_4N_2As = (CH_3 \cdot CO \cdot HN \cdot C_6H_4)_2 \cdot AsO(OH)$, B. durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Lsg. von Diaminodiphenylarsinsäure in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH bei gewöhnlicher Temp. und Fällen mit $\frac{1}{4}$ -n. HCl. Aus 30% ig. Essigsäure (in h. ll.) weißes Krystallpulver, F. 260–262°, aus verd. Lsg. beim langsamen Krystallisieren derbe, bernsteinfarbige Prismen, F. 263°, zl. in h., swl. in k. W.; ll. in Soda, Ammoniak, verd. Lauge; beim Kochen mit letzterer tritt Verseifung ein; l. in überschüssiger w. HCl, beim Kochen Verseifung; ll. in w. A., Eg., wl. in Aceton und Ä. Zur Analyse wurde die Substanz bei 150° im Vakuum erhitzt. — *p,p*-Dioxydiphenylarsinsäure, $C_{12}H_{11}O_4As = [(OH) \cdot C_6H_4]_2 \cdot AsO(OH)$, B. durch Diazotieren von Diaminodiphenylarsinsäure und Verkochen durch Einleiten von Dampf. Dünne Platten mit riesiger Oberfläche (aus 50% ig. Essigsäure), F. 239°; wl. in k., l. in sd. W.; sl. in Lauge, Soda, Ammoniak; wl. in k., ll. in w. $\frac{1}{2}$ -n. HCl, ll. in h. A. und Eg.; unl. in Ä., Bzl., Lg. — *p,p*-Diaminodi-*o*-tolylarsinsäure, $C_{14}H_{17}O_2N_2As = [(CH_3)(NH_2) \cdot C_6H_3]_2 \cdot AsO(OH)$, B. aus Arsensäure und *o*-Toluidin, wie oben beschrieben; schief abgeschchnittene Prismen (aus 35% ig. Essigsäure), F. 243°; fast unl. in k., wl. in h. W.; sl. in überschüssiger Mineralsäure, Soda, NaOH, Ammoniak, h. Methylalkohol und Eg., ll. in h. A.; unl. in Ä., Aceton, Bzl., Chlf. — *p,p*-Bisacetaminodi-*o*-tolylarsinsäure, $C_{18}H_{21}O_4N_2As = [(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_3]_2 \cdot AsO(OH)$, B. mittels Essigsäureanhydrid.; aus 25% ig. Essigsäure, abgeschrägte, diamantglänzende Prismen, die bei 237° erweichen, bei 255° unter Aufschäumen sich zers. Das Rohprod. schm. unter Zers. und Aufschäumen bei 255°. Löslichkeitsverhältnisse etc. sind denen des Anilinderivates analog. Zur Analyse wurde die Verb. bei 150° im Vakuum getrocknet. — *p,p*-Dioxydi-*o*-tolylarsinsäure, $C_{14}H_{15}O_4As = [(OH)(CH_3) \cdot C_6H_3]_2 \cdot AsO(OH)$, B. wie bei der Anilinverb. Aus 75% ig. Essigsäure, Krystallpulver, F. 247°; swl. in W., auch in sd.; sl. in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH, verd. Soda, Ammoniak; swl. in k. $\frac{1}{4}$ -n. HC, ll. in h., sl. in w. A., zll. in h. Eg., unl. in Ä., Bzl., Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2367–73. 11/7. [22/6.] Mainkur bei Frankfurt a. M. Lab. von L. CASSELLA & Co.)

BUSCH.

K. Auwers und Th. Markovits, Zur Kenntnis des vic-m-Xylenols. Im Anschluß an die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 226; C. 1905. I. 612) berichtete leichte Oxydierbarkeit des vic-m-Xylenols zu Tetramethyldiphenochinon (I.) teilen die Vff. folgende Verss. mit. Der Ersatz eines der beiden m-ständigen Wasserstoffatome im vic-m-Xylenol durch Chlor, Brom oder NO_2 hebt die direkte Oxydierbarkeit zu einem Diphenochinon auf. Durch stark verd. salpetrige S. wird das vic-m-Xylenol nicht oxydiert, sondern in eine Nitrosoverb. übergeführt. Noch leichter oxydierbar als das vic-m-Xylenol selbst, ist das *p*-Amino-vic-m-xylenol.

Bei der Bromierung, der Behandlung nach FRIEDEL-CRAFTS und der Kuppelung mit Diazoverbb. reagiert vic-m-Xylenol normal, dagegen liefert die LEDERER-MANASSEsche Rk. an Stelle des zu erwartenden Phenolalkohols das Diphenylmethan-

derivat II. Auch bei der REIMERSchen Synthese entsteht neben dem zu erwartenden *p*-Oxymesitylenaldehyd eine hochschmelzende, noch nicht aufgeklärte Verb.



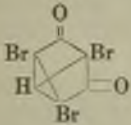
Experimenteller Teil. *3,5,3',5'-Tetramethyl-1-diphenochinon-4,4'* (I.) (l. c.). Die Lsg. ist intensiv gelb, liefert ein Spektrum ohne Absorptionsstreifen und löst in starker Verdünnung den violetten Teil des Spektrums aus, in etwas weniger starker auch den blauen Teil, l. in konz. H_2SO_4 ohne Blaufärbung. — *p*-Nitro-*vic-m*-xylenol, $C_8H_6O_2N$. Aus 2 g Xylenol in 20 ccm Eg. mit 1,03 g 80%ig. HNO_3 u. 10 ccm Eg. unter Eiskühlung. Derbe, farblose Prismen aus Methylalkohol, F. 169—170°, wl. in Lg. u. Bzl., zll. in A., sl. in Chlf. — *p*-Nitroso-*vic-m*-xylenol, $C_8H_6O_2N$. Aus *vic-m*-Xylidin in schwefelsaurer Lsg. mit 2 Mol. $NaNO_2$ bei allmählichem Erwärmen oder aus dem *vic-m*-Xylenol mit $NaNO_2$ u. S. Gelbe Prismen und Tafeln aus Bzl., wl. in Lg. u. Bzl., ll. in A. u. Eg., F. 170—171°. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_{11}O_3N$. Gelbliches Krystallmehl aus Lg., F. 84—86°, ll. in A. u. Chlf., wl. in Bzl. und Lg. — *p*-Bromxylenol, C_8H_6OBr . In k. Eg. mit der berechneten Menge Brom. Farblose Nadeln aus verd. Eg. oder PAe., F. 79,5°, ll. in fast allen organischen Lösungsmitteln. — *m,p*-Dibromxylenol, $C_8H_6OBr_2$, entsteht in Eg. oder Chlf. mit Brom bei Ggw. von etwas Jod oder Eisen. Derbe Krystalle mit Krystall-Eg. oder farblose Nadelchen aus PAe., F. 86—87°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln außer PAe. Tribromxylenol, $C_8H_4OBr_3$. Beim Eintragen von Xylenol in überschüssiges Brom unter 10°. Derbe, farblose Nadeln aus Lg. oder PAe., wl. in A., zll. in Bzl. und Chlf., F. 200—201°. Die früher (JACOBSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 26) als Tribrom-*vic-m*-xylenol beschriebene Verb. vom F. 175° ist Tribrom-*p*-xylenol. — *m*-Brom-*vic-m*-nitroxylol, $C_8H_6O_2NBr$. Aus Nitroxylol und Brom bei 100° im Rohr oder bei gewöhnlicher Temp. bei Ggw. von etwas Eisenpulver. Nadeln aus A., F. 70—71°, ll. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und sd. 75%ig. Essigsäure *m*-Brom-*vic-m*-aminoxylol, dessen Chlorhydrat sofort mit Natriumnitrit behandelt wurde. So entsteht *m*-Brom-*vic-m*-xylenol, C_8H_6OBr . Farblose Nadelchen aus Lg., F. 60—61,5°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ließ sich nicht zum Diphenochinon oxydieren. Als Nebenprod. bei der Darst. des Bromxylenols entsteht *p*-Nitroso-*m*-bromxylenol, $C_8H_6O_2NBr$. Gelbliche Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 190—192°, ll. in A. und Eg., zll. in Bzl.

m-Nitro-*vic-m*-xylenol, $C_8H_6O_2N_2$. Aus *m*-Nitro-*vic-m*-xylidin durch Diazotieren in schwefelsaurer Lsg. u. Kochen. Fast farblose Blättchen und Prismen aus Bzl. Nadelchen aus Lg., F. 99—100°, ll. in A. u. Chlf. Läßt sich nicht zu einem Diphenochinon oxydieren. — *Methyläther* des *vic-m* Xylenols, $C_8H_{10}O$. Entsteht nur schwierig mit CH_3J , glatt dagegen mit Dimethylsulfat durch Erhitzen in alkal. Lsg. Farbloses Öl. Kp. 182°. — *3,5-Dimethyl-4-methoxybenzophenon*, $C_{16}H_{16}O_2$. Aus vorstehendem *vic-m*-Xylenolmethyläther u. Benzoylchlorid nach der FRIEDEL-CRAFTSchen Methoden. Dickes, stark lichtbrechendes, gelbliches Öl. Wasserhelle Krystallmasse, F. 44°. Liefert mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid bei 100—110° *3,5-Dimethyl-4-oxylbenzophenon*, $C_{16}H_{14}O_2$. Farblose Blättchen aus verd. Eg., F. 141 bis 142°, wl. in Lg., ll. in Eg. u. A. — *p*-Benzolazo-*vic-m*-xylenol, $C_{14}H_{14}ON_2$. Aus Xylenol und diazotiertem Anilin in alkal. Lsg. Chromgelbe Tafeln und Prismen aus Lg., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, F. 95—96°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2332—40. 11/7. [25/6.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

H. Cousin und H. Hérissey, Über die Oxydation des Thymols durch das oxy-

dierende Ferment der Champignons. (Arch. der Pharm. 246. 325—28. 24/7. — C. 1908. I. 352. 1388.) DÜSTERBEHN.

Richard Meyer und Kurt Desamari, *Über das Tribromresochinon*. Ausgehend von der Frage nach der chinoiden Struktur der Phthaleinsalze und im besonderen des Hydrochinonphthaleins (R. MEYER, SPENGLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2950; 38. 1318; C. 1903. II. 1005; 1905. I. 1495), suchen die Vff. Anhaltspunkte für die Existenzfähigkeit einfacher (d. h. auch elektrisch neutraler) *m*-Chinone zu gewinnen. Ein möglicherweise *m*-chinoider Körper ist das schon bekannte Tribromresochinon (LIEBERMANN, DITTLER, LIEBIGS Ann. 169. 252). Die Vff. bestätigten zunächst die Formel $C_6HBr_3O_2$ durch erneute Analysen und Molekulargewichtsbest. Ebenso wurde für das durch Reduktion daraus entstehende Tetrabromdiresorcin die Formel $C_{12}H_6O_4Br_4$ bestätigt. Das Tribromresochinon macht aus Jodkalium Jod frei und reagiert heftig mit Anilin. Oxim oder Hydrazone konnten nicht daraus erhalten werden, vielmehr wirken Hydroxylamin u. Phenylhydrazin nur reduzierend ein. Bei der Einw. des Broms auf Resorcin entsteht wahrscheinlich zunächst das gewöhnliche 2,4,6-Tribromresorcin, das dann unter Abspaltung der beiden Hydroxylwasserstoffatome und Aufnahme von 2 At. Brom Pentabromresorcin liefert. Diese beiden Brom werden beim Erwärmen wieder abgespalten, u. es resultiert Tribromresochinon, dem vermutlich nebenstehende metachinoide Formel zukommt.

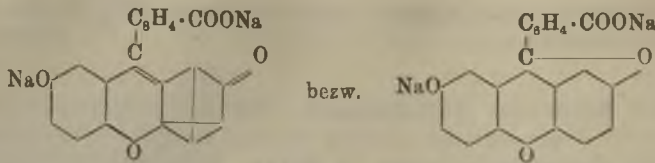


Pentabromresorcin, $C_6HO_2Br_5$, liefert beim Erhitzen auf $157-160^\circ$ Tribromresochinon, $C_6HO_2Br_3$. Gelbrote Nadelchen aus thiophenfreiem Bzl. Färbt sich bei 190° dunkel. F. 220° unter Zers. Reduziert man Tribromresochinon mit Stanniol und verd. Salzsäure, so entsteht Tetrabromdiresorcin, $C_{12}H_6O_4Br_4$. Rötliche Nadeln aus Eg. F. 280° . Farblos l. in NH_3 , mit dunkler Farbe in Alkali. Dieselbe Verb. entsteht auch bei der Einw. von Hydroxylamin und Phenylhydrazin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2437—45. 11/7. [22/6] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Richard Meyer und Karl Marx, *Zur Konstitution der Phthaleinsalze*. Phenolphthalein liefert beim Lösen in Alkali und Eindampfen folgende Salze: K-Salz, $C_{30}H_{12}O_4K_2$. Tiefrote, hygroskopische M. — Na-Salz, $C_{30}H_{12}O_4Na_2$. Fast schwarze M. mit metallischem Glanz. Das K-Salz liefert in Bzl. mit Bromäthyl bei 100° den chinoiden Phenolphthaleindiäthyläther, $C_{30}H_{11}O_2(OC_2H_5)_2$. Gelbe Krystalle aus Bzl. + Lg. F. $98-104^\circ$. Beim Umkrystallisieren aus Bzl. geht er allmählich, mit A. sofort in den lactoiden Phenolphthaleindiäthyläther, $C_{10}H_{11}O_2(OC_2H_5)_2$, über. Weiße Blättchen aus A. F. $118-120^\circ$. Letzterer entsteht auch direkt aus Phenolphthalein mit alkoh. KOH und Jodäthyl.

Weiter werden die Absorptionsspektren der Alkalisalze von Phenolphthalein, Tetrabromphenolphthalein, Hydrochinonphthalein, Fluorescein u. Eosin genau untersucht. Die Spektalkurven sind für alle fünf Phthaleine außerordentlich ähnlich. In den alkal. Lsgg. befindet sich danach hauptsächlich das chinoides Salz $NaOOC \cdot C_6H_4 \cdot C(=C_6H_4=O)(C_6H_4ONa)$, daneben aber auch nach Ansicht der Vff. etwas farbloses, lactoides Salz $OOC \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_4ONa)_2$, das die B. der Diäther bedingt.

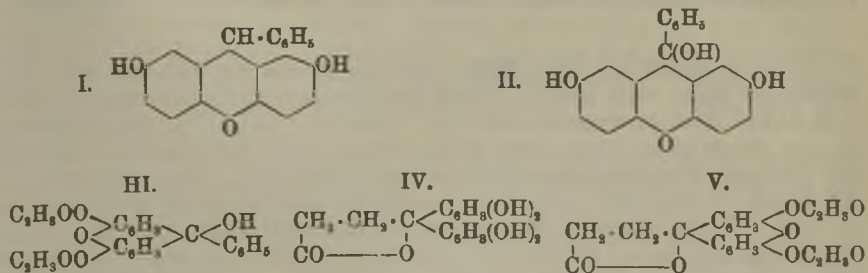
Die Verschiedenheit der Farbe der chinoiden Äther und der Alkalisalze läßt sich vielleicht aus verschiedener räumlicher Anordnung erklären. Für die Salze des Hydrochinonphthaleins nehmen die Vff. die metachinoiden Formeln:



an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2446—53. 11/7. [22/6.] Braunschweig. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) POSNER.

Richard Meyer und Karl Witte, *Kondensationsprodukte des Hydrochinons*. Bei dem Studium der Kondensation von Hydrochinon u. Benzaldehyd sind die Vff. zu anderen Ergebnissen gekommen als SCHORYGIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1094; C. 1908 I. 824). Versetzt man die w. Lsg. von Hydrochinon in W. mit H_2SO_4 und allmählich mit Benzaldehyd, so erhält man 2,7-Dioxyphenylxanthen von der Formel (I). Farblose Nadeln aus verd. A. oder Eg. F. 259° unter Zers. und Rotfärbung. — *Acetylverb.*, $C_{19}H_{13}O_3(C_2H_5O)_2$. Weiße Nadeln aus Eg. F. 200° unter Zers. — *Benzoylverb.*, $C_{19}H_{13}O_3(C_7H_5O)_2$. Feine Nadeln aus Eg. F. 237° . — *Dimethyläther*, $C_9H_9O(OCH_3)_2$. Mit Dimethylsulfat und Alkali unter Selbsterwärmung. Farblose Kryställchen. F. 132° . — *Diäthyläther*, $C_{13}H_{15}O(OC_2H_5)_2$. Mit alkoh. KOH und Bromäthyl beim Kochen. Weiße Nadeln aus A. F. $100-101^\circ$. — *Dibenzyläther*, $C_{13}H_{15}O(OC_6H_5)_2$. Nadeln aus Bzl + A. F. 190° .

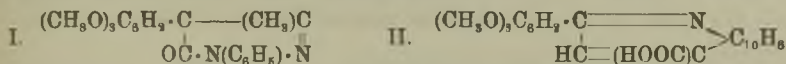
Oxydiert man die Acetylderivate des 2,7-Dioxyphenylxanthen (I), so wird das Triphenylmethanderivat zu einem Triphenylcarbinolderivat von der Formel II. oxydiert. — *Verb.* $C_{19}H_{13}O_4(C_2H_5O)_2$ (III). Aus der Acetylverb. des 2,7-Dioxyphenylxanthen in Eg. beim Kochen mit Chromsäure. Krystalle aus A. F. $171-172^\circ$. — *Verb.* $C_{19}H_{13}O_4(C_7H_5O)_2$ (analog III). Entsteht in gleicher Weise aus der Benzoylverb. des Dioxyphenylxanthen. Krystalle aus A. oder Eg. F. 209° . Durch Verseifung der beiden Verbb. konnte kein faßbares Prod. erhalten werden. Vers., Hydrochinon mit anderen Aldehyden zu kondensieren, ergaben kein Resultat.



Beim Sieden von Bernsteinsäureanhydrid mit 2 Mol. Hydrochinon entstand *Hydrochinonsuccinein*, $C_{18}H_{14}O_6$ (IV). Weiße Nadeln aus A. oder Eg. F. 217° . Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Wasserabspaltung die *Acetylverb.* $C_{18}H_{10}O_6(C_2H_5O)_2$ (V). Weiße Kryställchen aus Eg. F. $161-162^\circ$. An Stelle einer entsprechenden Benzoylverb. entstand nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode nur Hydrochinonbenzoat. Bei der Verseifung der Acetylverb. tritt Zerfall ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2453—59. 11/7. [22/6.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

F. Mauthner, *Zur Kenntnis des Trimethylgallusaldehyds. Synthese der Methylsinapinsäure*. Der vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 920; C. 1908. I. 1623)

künstlich dargestellte, von SEMMLER (S. 169) durch Abbau des Isoelemicins mit Ozon erhaltene *Trimethylgallus-(3,4,5-Trimethoxybenz)-aldehyd* wurde durch die folgenden Derivate u. Rkk. näher charakterisiert: Mit Hydrazin entsteht das *3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxydibenzalazin*, $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{N}-]_2$; gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 195—196°; unl. in Ä., wl. in h. W., Lg., ll. in A.; Lsg. in konz. H_2SO_4 rot. — *Oxim*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$. Nadeln aus Bzl.; F. 83—84°; ll. in A., Ä., schwerer in b. Bzl.; unl. in Lg. — Das mit *Benzidin* gewonnene *3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxydibenzalderivat*, $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4-]_2$, kristallisiert aus Bzl. und Lg. in gelben Nadeln; F. 210—211°; ll. in h. A., Bzl., unl. in Lg. — Die nach der PERKINSchen Rk. bei 140—150° erhaltene *3,4,5-Trimethoxyzimtsäure* erwies sich identisch mit GADAMERS *Methylsinapinsäure*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$; Nadeln aus W.; F. 124°; wl. in k. W., sonst ll. — Die Kondensation mit Propionsäureanhydrid + Na-Propionat führte analog zur *3,4,5-Trimethoxy- α -methylzimtsäure*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$; Nadeln aus Bzl. und Lg.; F. 157—158°; ll. in w. W., Bzl., schwerer in Lg. Das ölige Nebenprod. scheint aus *3,4,5-Trimethoxypropenylbenzol* zu bestehen, das wegen seiner konstitutiven Beziehungen zum Anethol noch eingehender untersucht werden soll. — Durch Erhitzen des Trimethylgallusaldehyds mit *3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon* in Eg. wurde das *Trimethoxybenzalderivat* der Formel I. erhalten; rote Nadeln aus Bzl. und Lg.; F. 141—142°; wl. in



Ä., Lg., ll. in A., Bzl. — Bei der alkal. Kondensation des Aldehyds mit Acetophenon trat das *3,4,5-Trimethoxybenzalbisacetophenon*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, auf, das nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. und Lg. bei 105—106° schm.; unl. in Ä., ll. in A., Bzl., wl. in w. Lg. — Beim Kochen von Trimethylgallusaldehyd mit β -Naphthylamin und Brenztraubensäure in A. resultierte die *α -3,4,5-Trimethoxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure* (II.); gelbe, in A. und Ä. unl., in b. Xylol wl., in w. Nitrobenzol leichter l. Nadeln vom F. 262—263°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2530—33. 25/7. [4/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

G. Ponzio und B. Giovetti, Umwandlung der Benzhydroxamsäure in Anilide.

Benzhydroxamsäure liefert in alkal. Lsg. mit Aryldiazoniumchloriden (vgl. BOESCHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 737; C. 1907. I. 960) wenig beständige Verbb., wahrscheinlich Diazoniumsalze der S., die beim Erhitzen mit A. unter N_2O -Entw. Anilide der Formel $\text{ArNHCOC}_6\text{H}_5$ geben. Danach kommt auch den Diazoniumsalzen die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{NHO}(\text{N}_2\text{Ar})$ zu und der Benzhydroxamsäure die entsprechende Struktur $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{NHOH}$. Die angegebene Zers. zu den Aniliden ist jedenfalls mit der von STIEGLITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 3148) beobachteten zu vergleichen.

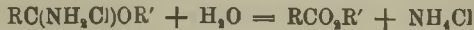
Experimenteller Teil. *Benzhydroxamsäure* und a) *Diazobenzolchlorid*. Zu einer Lsg. von 3,4 g Benzhydroxamsäure in 40 ccm 10%_{ig} NaOH fügt man eine Lsg. von Diazobenzolchlorid (erhalten aus 2,3 g Anilin durch 1,65 g NaNO_2 , 7,35 g rauchender HCl und 45 ccm W.) und erhitzt den entstehenden Nd. mit wenig A., wobei unter N_2O -Entw. *Benzanilid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5$, F. 161—162°, erhalten wird. b) *o-Diazotoluolchlorid*. Dabei wurde das *Benzoyl-o-toluid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, F. 142—143°, und analog aus c) *p-Diazotoluolchlorid* die entsprechende *p-Verb.*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, F. 158°, erhalten. d) *p-Diazoanisolchlorid*. Dabei wurde das *Benzoyl-p-anisidin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, F. 153—154°, und aus e) *as. m-Diazoxylol* das *Benzoyl-m-xyliidin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, F. 192°, gewonnen. Alle diese Anilide sind bereits in der Literatur beschrieben. (Gaz. chim. ital. 38. I. 655—57. 30/6. [Februar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Identität der aus beiden Modifikationen gebildeten Imidoestersalze ergibt sich daraus, daß diese beim Erhitzen entsprechend der Gleichung:



in Säureamide zerfallen, deren FF. bei jedem der Isomeren identisch sind, gleichviel ob die reinen Amide oder Gemische aus beiden Isomeren geprüft werden. Die Identität der Imidoestersalze ergibt sich fernerhin daraus, daß bei der Einw. von W. derselbe Säureester entsprechend der Gleichung:



gebildet wird. Daß beide Formen dasselbe Mol.-Gew. besitzen, wurde durch Mol.-Gew.-Bestst. festgestellt. Physikalische oder Krystallisomerie ist deshalb ausgeschlossen, weil beide Formen durch physikalische Mittel (Erhitzen, Schmelzen, Umkrystallisieren) nicht ineinander übergeführt werden können. Ein Gemisch beider Formen hat immer einen bedeutend (zuweilen um 20—50°) niedrigeren F., als jede der beiden Formen. Der F. des Gemisches bleibt nach dem Stehen und Wiedererstarren unverändert. Ein weiterer Beweis für die Stereoisomerie dieser Verb. besteht darin, daß die unbeständigere Form durch Cl leicht in die beständigere übergeführt werden kann, und daß diese Rk. umkehrbar ist, ein Verhalten, das für stereoisomere Verb. dieser Art charakteristisch ist.

Die stereoisomeren Chlorimidoester sind die ersten bekannten Verb. vom

Typus: $\begin{array}{c} X-C-Y \\ | \\ Z-N \end{array}$ und $\begin{array}{c} X-C-Y \\ | \\ N-Z \end{array}$ (vgl. HANTZSCH und WERNER, Ber. Dtsch. Chem.

Ges. 23. 11. 1243), bei denen Z als Cl-Atom die einfachst mögliche Form besitzt. (Amer. Chem. Journ. 40. 36—46. Juli 1908. [Sept. 1907.] Chicago. Kent Chem. Lab. of the Univ.) ALEXANDER.

Arthur George Perkin und Frederick Mollwo Perkin, *Die elektrolytische Oxydation einiger Oxybenzoesäuren*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. C. 1905. II. 620.) Bei der Elektrolyse einer Lsg. von 20 g *Gallussäure* in 1 l einer 15%ig. Na_2SO_4 -Lsg. zu welcher 5 ccm 4-n. H_2SO_4 gesetzt sind, mit einem Strom von 4 Amp. u. 7 Volt erhält man in 7 Stdn. *Purpurogallincarbonsäure* in ca. 34% Ausbeute; hierbei wurde eine rotierende Bleikathode von 0,5 qdm Oberfläche und eine Platinanode von 1,5 qdm Oberfläche angewendet, die durch keine Scheidewand getrennt waren. Bessere Resultate erzielt man bei der Elektrolyse von 30 g *Gallussäure* in ca. 800 ccm einer 15%ig. Natriumacetatlsg. mit einem Strom von 2,5 bis 3 Amp. und 5—6 Volt; das Oxydationsprod. besteht aus reinem purpurogallincarbonsauren Natrium, $Na \cdot C_{12}H_7O_7 + 4H_2O$, das sich als orangebraunes Krystallpulver bei längerem Stehen absetzt; nach dem Trocknen bei 160° zieht es 1 H_2O aus der Luft an; es ist swl. in sd. W. u. krystallisiert aus konz. Lsg. in Nadeln ohne W. $K \cdot C_{12}H_7O_7 + 3H_2O$, Nadeln. $Ba(C_{12}H_7O_7)_2$, orangefarbene Nadeln, fast unl. in W. Die aus dem Na Salz frisch gefällte *Purpurogallincarbonsäure*, $C_{12}H_7O_7$, ist zl. in sd. A. und krystallisiert nach dem Einengen der Lsg. in orangefelben Blättchen, welche bis 300° nicht schm. und bei starkem Erhitzen etwas sublimieren; die S. zeigt in alkal. Lsg. die Rkk. des Purpurogallins. Acetylderivate und Prodd. der Einw. von Brom konnten nicht krystallisiert erhalten werden. — *Tetramethylpurpurogallincarbonsäuremethylester*, $C_{17}H_{13}O_7 = C_{11}H_9O(OCH_3)_4 \cdot CO_2CH_3$, durch Einw. von sehr viel Methylsulfit und konz. KOH auf die S. in ca. 25% Ausbeute erhalten, bildet blaßgelbe Nadeln aus A., F. 120—121°, wl. in A. — Bei kurzem Digerieren des Esters mit verd. alkob. KOH und Ansäuern der mit W. versetzten Lsg. erhält man die *Tetramethylpurpurogallincarbonsäure*, $C_{16}H_{11}O_7 = C_{11}H_9O(OCH_3)_4 \cdot CO_2H$, schwachgelbliche Nadeln aus verd. A., F. 182—183°, ll. in A., wl. in Bzl. — Wie

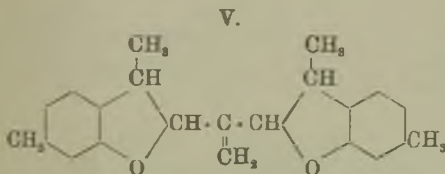
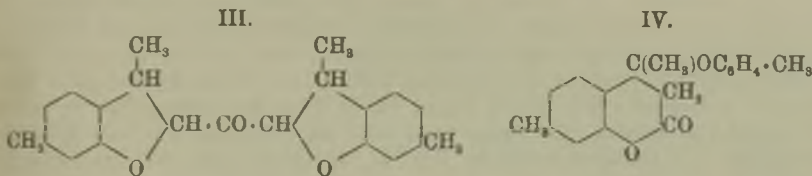
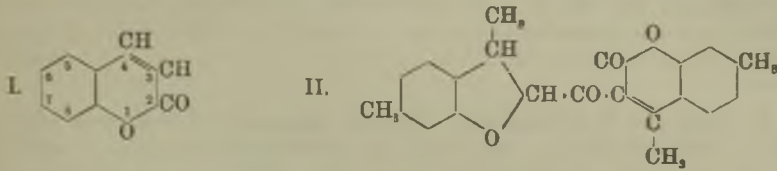
Purpurogallin (A. G. PERKIN, STEVEN, Journ. Chem. Soc. London 83. 192; C. 1903. I. 639) erleidet auch Purpurogallincarbonsäure eine Isomerisierung, wenn man 3 g der S. mit 30 cem 50% ig. KOH erhitzt, bis beim Verdünnen keine Grünfärbung mehr auftritt; nun fällt verd. H_2SO_4 aus der Lsg. *Purpurogallincarbonsäure*, $C_{13}H_8O_7$, gelbe Nadeln aus verd. A., wasserfrei oder mit ca. $2H_2O$, schm. nicht bis 300° ; die alkal. Lsg. färbt sich ebenso wie die der Purpurogallinsäure an der Luft rot, doch konnten die entstandenen Prodd. nicht isoliert werden; färbt gebeizte Wolle wie Purpurogallon. Essigsäureanhydrid bewirkt in Ggw. von etwas Pyridin Acetylierung unter Abspaltung von H_2O ; *Acetylanhydropurpurogallincarbonsäure*, $C_{12}H_4O_6(C_2H_3O)_2$, bildet farblose Nadeln aus Bzl. + Nitrobenzol, F. 236–238° (unter Aufschäumen); bei der Hydrolyse wird H_2O wieder angelagert. — *Tetramethylpurpurogallincarbonsäuremethylester*, $C_{17}H_{18}O_7 = C_{11}H_5O(OCH_3)_4 \cdot CO_2CH_3$, farblose Prismen aus PAe., F. 110–111°. — *Tetramethylpurpurogallonsäure*, $C_{16}H_{16}O_7 = C_{11}H_5O(OCH_3)_4 \cdot CO_2H$, farblose Nadeln aus Bzl. oder A., F. 166–167°. — Die elektrolytische Oxydation von *Gallussäure* und *Protocatechusäure* in 60% ig. H_2SO_4 ergab *Flavellagsäure*, $C_{14}H_6O_9$, und *Catellagsäure*, doch sind die Resultate nicht so günstig, wie bei der Oxydation mit Persulfat. (PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 89. 251; C. 1906. I. 1417.) (Proceedings Chem. Soc. 24. 149. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1186–97. Juli. Leeds. Univ. The Clothworkers Research Lab.) FRANZ.

K. Fries und W. Klostermann, Über die Umwandlung von Cumarinen in Cumarinsäuren und o-Cumarsäuren. Zwischen dem Cumarin u. seinen im Benzolkern alkylierten Derivaten einerseits und den im Pyronring in der 4-Stellung (s. Formel I.) alkylierten Abkömmlingen andererseits existieren bemerkenswerte Unterschiede. Die Vff. untersuchen die Umwandlung der verschieden substituierten Cumarine in Cumarinsäuren und o-Cumarsäuren (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 871; C. 1906. I. 1247, siehe auch STOERMER, FRIDERICI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 343; C. 1908. I. 833). Es zeigte sich, daß nicht nur mit steigender Zahl, sondern auch mit zunehmender Größe der KW-stoffreste die Geschwindigkeit der Cumarinsäurebildung sinkt. Verwickelter liegen die Verhältnisse bei der Umwandlung der Cumarine oder Cumarinsäuren in o-Cumarsäuren. *Cumarin* und die Benzolkernhomologen werden durch wss. KOH sehr langsam, *4-Methylcumarine* dagegen rasch, *3,4-Dialkylcumarine* gar nicht aufgespalten. Mit Natriumäthylat werden *Cumarin* und *7-Methylcumarin* leicht aufgespalten. Hierbei entstehen als Zwischenprodd. *Cumarsäureester*, die leuchtend gelbgefärbte Alkalisalze liefern. Ganz anders verhält sich *4,7-Dimethylcumarin*. Dasselbe liefert gar keine Cumarsäure, sondern zwei Verb. $C_{23}H_{30}O_4$ und $C_{31}H_{32}O_8$. Letztere entsteht auch aus ersterer durch CO_2 -Abspaltung mit Alkali. Beide Verb. sind Ketone. Die Vff. nehmen vorläufig unter Vorbehalt für die Verb. $C_{23}H_{30}O_4$ die Formel II. und für die Verb. $C_{31}H_{32}O_8$ die Formel III. an. — *4,6-Dimethylcumarin* verhält sich ganz ebenso wie die *4,7-Dimethylverb.* Auch hier entsteht ein Keton, $C_{21}H_{24}O_2$. — *3,4,7-Trimethylcumarin* liefert nur Cumarinsäure, aber weder Cumarsäure noch eine den eben erwähnten Ketonen ähnliche Verb. Das Gleiche gilt für *3-Äthyl-4,7-dimethylcumarin* und für *3-Benzyl-4,7-dimethylcumarin*. Umgekehrt werden *1,4-* und *1,5-Dimethyl-o-cumarsäure* mit HCl bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden in die entsprechenden Cumarine verwandelt, während *o-Cumarsäure* u. *4-Methyl-o-cumarsäure* auch nach tagelangem Stehen kaum verändert werden.

Experimenteller Teil. *o-Cumarsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_8 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$. Aus 10 g Cumarin beim 8-stdg Kochen mit 3,5 g Natrium in 70 cem absol. A., Eingießen in Eiswasser mit 10 cem Eg. u. Übersättigen mit Soda. Derbe Täfelchen aus PAe. F. 87° ; ll. in Eg., A., Chlf., wl. in Bzn. und PAe. In sehr verd. Alkali tiefgelb ohne Fluorescenz l. Nach kurzer Zeit verschwindet die gelbe

Farbe, und Fluorescenz tritt auf (Verseifung zu *o*-Cumarsäure). Die alkoh. ammoniakalische Lsg. reduziert beim Erwärmen AgNO_3 . — 4-Methylcumarsäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3 = (\text{OH})^{\text{A}}(\text{CH}_3)^{\text{A}}\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Wird analog dargestellt. Tafeln aus wenig Methylalkohol. F. 105° ; zll. in A. und Bzl., wl. in Bzn. Verhält sich genau wie der *o*-Cumarsäureester.

4,7-Dimethylcumarin (l. c.) liefert bei der Natronschmelze 4-Methyl-2,1-salicylsäure. Mit wss. Alkali entsteht 1',4-Dimethyl-*o*-cumarsäure. Dieselbe gibt beim Erhitzen über den F. 1',4-Dimethyl-2-oxystyrol. Die S. ist in konz. H_2SO_4 gelb l. Die gelbe Farbe verschwindet nach kurzer Zeit unter Rückbildung von Dimethylcumarin. Auch die Lsg. in Soda scheidet allmählich Dimethylcumarin ab. Wenn man bei der Darst. des 4,7-Dimethylcumarins weniger H_2SO_4 anwendet (15 g *m*-Kresol, 13 g Acetessigester, 10 ccm H_2SO_4), so entsteht eine Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$, die die Vff. für Kresocyl-4,7-dimethylhydrocumarin (IV.) halten. Längliche Prismen



aus A. F. 220° . Siedet ohne Zers.; unl. in k., l. in sd. Alkali, zll. in h. A., Eg., Bzl., Ä. Liefert beim Erwärmen mit SS. Dimethylcumarin und *m*-Kresol. Erhitzt man 45 g 4,7-Dimethylcumarin mit 14 g Natrium in 300 ccm absol. A. auf 160 bis 170° , so entsteht eine Verb.

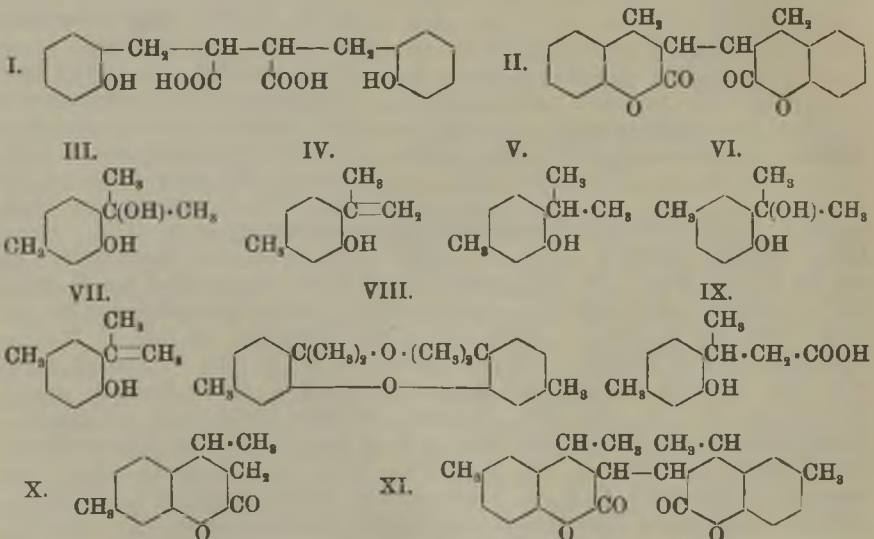
$\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{O}_3$ [1-(2,5-Dimethylhydrocumarilyl)-2,5-dimethylhydrocumaron] (III.) Monokline, dimorphe Krystalle aus A. F. $185,5^\circ$. Erstarrt zu einer glasigen M., die erst bei $93-95^\circ$ schm., bei 140° wieder fest wird und dann wieder den F. $185,5^\circ$ zeigt. Langsam l. in k. Alkali. — $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{O}_3$, HBr. Gelber, krystallinischer Nd. aus Chlf. Wird von W. zers. — Oxim, $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}$. Täfelchen aus Bzl. F. 220° . — Phenylhydrazon, $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_2$. Gelbliche Nadeln aus A. F. 198° . — Verb. $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (V.). Aus der Verb. $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{O}_3$ mit Magnesiumjodmethyl. Große Krystalle aus A. F. 145° ; zll. in h. A., Eg., Bzl. Blutrot l. in konz. H_2SO_4 , unl. in Alkali. — Methoxyverb. $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_5$. Aus der Verb. $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{O}_3$ mit Jodmethyl u. Natriumäthylat. Tafeln aus Methylalkohol F. 165° ; ll. in Chlf., Bzl., l. in w. A. u. Eg. H_2SO_4 löst braunrot. — Äthoxyverb. $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6$. Darst. analog. Derbe Prismen aus A. F. 156° . — Verb. $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4$ [3-(2,5-Dimethylhydrocumarilyl)-4,7-dimethylcumarin] (II.). Aus 4,7-Dimethylcumarin durch Erhitzen mit Natriumäthylat. Weiße Nadeln aus Eg. F. 257° unter Zers.; ll. in Bzl., zwl. in Eg., wl. in A., Ä. Liefert beim Kochen mit wss. Alkali die vorher beschriebene Verb. $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_3$. Orangerot l. in H_2SO_4 .

4,6-Dimethylcumarin. Aus *p*-Kresol und Acetessigester analog der 4,7-Verb. Flache Tafeln. F. 150° ; ll. in h. Eg., Bzl., zwl. in A., wl. in Bzn. u. W. Farblos

l. in Alkali und konz. H_2SO_4 . Liefert beim 4-stdg. Kochen mit 40%ig. Kalilauge *1,5-Dimethyl-o-cumarsäure*, $C_{11}H_{12}O_3 = (OH)(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$. Blättchen aus Methylalkohol + W. Zers. sich bei ca. 138° unter CO_2 -Abspaltung und B. von *1,5-Dimethyl-2-oxystyrol*. Erhitzt man 4,6-Dimethylcumarin mit Natriumäthylat, so entsteht eine Verb. $C_{21}H_{22}O_3$ (analog III.). Farblose Krystalle aus A. F. 199° ; sl. in Chlf., zwl. in Ä., A., Eg., wl. in Bzl. Gelbrot l. in H_2SO_4 , gelb in w. Alkali. — Oxim $C_{21}H_{23}O_3 \cdot N$. Mkr. Nadelchen aus Bzn. F. ca. 120° .

3-Äthyl-4,7-dimethylcumarin, $C_{18}H_{16}O_2$. Aus 14 g m-Kresol, 15 g Äthylacetessigester und 10 cem H_2SO_4 . Nadeln aus A. F. 87° ; ll. in w. A., Bzl., Eg. Liefert beim Kochen mit Alkali oder Natriumäthylat nur die entsprechende Cumarinsäure. — *3-Benzyl-4,7-dimethylcumarin*, $C_{18}H_{16}O_2$. Aus 10 g Benzylacetessigester und 7 g m-Kresol mit H_2SO_4 . Weiße Nadeln aus A. F. 117° ; sl. in Chlf., zll. in A., Bzl., Eg., wl. in Ä. Liefert mit Alkali oder Natriumäthylat zur Cumarinsäure. Schließlich bestimmen die Vff. für die verschiedenen substituierten Cumarine die Geschwindigkeit der Cumarinsäurebildung. (LIEBIG'S Ann. **362**. 1—29. 9/7. [30/4.] Marburg. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

K. Fries und G. Fickewirth, *Über die Reduktion von Cumarinen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung*. Die Vers., die Cumarine mit Zinkstaub in alkal. Lsg. zu Hydrocumarinen zu reduzieren, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Aus Cumarin selbst entsteht hierbei hauptsächlich *Melilotsäure* und daneben *Tetrahydrodicumarsäure* (I.) in zwei isomeren Modifikationen, deren jede ein besonderes *Tetrahydrodicumarin* (II.) liefert. Im Gegensatz dazu liefert 4,7-Dimethylcumarin (Nomenklatur s. vorstehendes Ref. Formel I.) bei der gleichen Behandlung *Dimethyl-(2-oxyl-4-methylphenyl)-carbinol* (III.) (diese Verb. wird im folgenden kurz als *Oxythymol* bezeichnet), *1,4-Dimethyl-2-oxystyrol* (IV.) u. *Thymol* (V.), und zwar das *Oxythymol*



III. als primäres Prod. Dieselben Ergebnisse hat die gleiche Reduktion der zugehörigen *1,4-Dimethylcumarsäure*. Genau ebenso wie das 4,7-Dimethylcumarin verhält sich 4,6-Dimethylcumarin. Es liefert *Dimethyl-(2-oxyl-5-methylphenyl)-carbinol* (VI.) und *1,5-Dimethyl-2-oxystyrol* (VII.); dagegen konnte das dem Thymol

entsprechende Prod. noch nicht rein erhalten werden. 3,4,7-Trimethylcumarin wird durch Zinkstaub in alkal. Lsg. kaum angegriffen.

Experimenteller Teil. Löst man Cumarin in 10%ig. Natronlauge u. kocht nach dem Verdünnen mit Zinkstaub, so entsteht als Hauptprod. Melilotsäure. Daneben entstehen zwei isomere Tetrahydrodicumarsäuren. α -Tetrahydrodicumarsäure, $C_{18}H_{18}O_6$ (I). Tafeln aus Aceton (mit Krystallaceton), F. 280–282°, sll. in A., Eg., wl. in Bzl., Chlf., Ä. Liefert beim Erhitzen (am besten in Eg) α -Tetrahydrodicumarin, $C_{18}H_{14}O_4$ (II). Nadelchen aus Eg., F. 284°; von 220° ab Gelb- bis Braunfärbung, wl. in Ä., Bzl., A., zll. in Eg., Chlf. β -Tetrahydrodicumarsäure findet sich als Anhydrid im Rückstand von der Vakuumdestillation der Melilotsäure. Prismen mit Krystallaceton aus Aceton, F. 158° unter B. von β -Tetrahydrodicumarin. Nadeln aus Eg., F. 256° unter Bräunung.

4,7-Dimethylcumarin liefert beim Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub Dimethyl-(2-oxy-4-methylphenyl)-carbinol, $C_{10}H_{14}O_3$ (Oxythymol III). Rosettenförmig vereinigte Spieße aus Bzl., F. 64°, sll. in den meisten Lösungsmitteln. Geht beim Erhitzen für sich in 1,4-Dimethyl-2-oxystyrol (s. unten) über. Beim Kochen mit W. oder SS. entsteht das dimolekulare Styrolderivat. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht eine Verb. $C_{20}H_{24}O_3$, der die Vff. die Formel VIII. zuerteilen. Farblose, derbe Prismen aus A., F. 132°. — Dimolekulares 1,4-Dimethyl-2-oxystyrol, $(C_{10}H_{12}O)_2$, entsteht bei längerem Kochen (40 Stdn.) von 4,7-Dimethylcumarin mit Natronlauge u. Zinkstaub. Farblose, derbe Krystalle aus Ä. auf 1 Mol. Ä. Weißes Pulver (ohne Krystalläther), F. 72–74°. Depolymerisiert sich bei der Dest. zu 1,4-Dimethyl-2-oxystyrol (IV). Außerdem entsteht bei der genannten Reduktion von 4,7-Dimethylcumarin etwas Thymol (V.) und eine noch nicht aufgeklärte Verb. $(C_{10}H_{12}O)_4$. Täfelchen aus A., F. 186°.

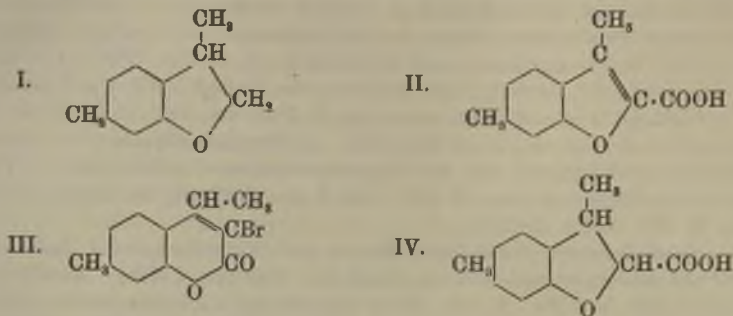
Reduziert man 1,4-Dimethyl-o-cumarsäure in sd. W. mit Natriumamalgam, so entsteht 1,4-Dimethyl-o-hydrocumarsäure, $C_{11}H_{14}O_3$ (IX.). Hakenförmige Nadeln aus Bzn., F. 98°, sll. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen 4,7-Dimethylhydrocumarin (X.). Öl. Hält man die Fl. bei der Reduktion essigsauer, so entsteht daneben etwas Tetramethyltetrahydrodicumarin, F. gegen 250°.

Reduziert man 4,6-Dimethylcumarin durch Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub, so entsteht Dimethyl-(2-oxy-5-methylphenyl)-carbinol, $C_{10}H_{14}O_3$ (VI.). Zu Rosetten vereinigte Stäbchen aus Bzn., F. 82°. Bei längerem Kochen entsteht auch hier zunächst dimolekulares 1,5-Dimethyl-2-oxystyrol u. daraus durch Dest. 1,5-Dimethyl-2-oxystyrol (VII.), Kp. 217°. Benzoylverbindung. Krystalle, F. 49°. Nebenbei entstehen zwei isomere Tetrahydrodi-(4,6-dimethylcumarine), $C_{22}H_{22}O_4$ (XI.). α -Verb. Derbe Nadelchen aus Eg., F. 284°, wl. in Alkali. β -Verb. (entsteht namentlich, wenn man anstatt vom 4,6-Dimethylcumarin von 1,5-Dimethylcumarsäure ausgeht). Derbe, farblose Kryställchen aus A., F. 254°. (LIEBIGS Ann. 362. 30–48. 9/7. [30/4.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Fries und G. Fickewirth, Cumarone- und Hydrocumaronderivate aus 4,7-Dimethylcumarin. Die folgenden Verss. bezweckten hauptsächlich die Gewinnung von 2,5-Dimethylhydrocumarone (I) zu Vergleichszwecken. Die Darst. gelang leicht aus 2,5-Dimethylcumarsäure (II.) durch Reduktion und CO_2 -Abspaltung.

Versetzt man 4,7-Dimethylcumarin in Chlf. mit der gleichen Menge Brom, so entsteht 3-Brom-4,7-dimethylcumarin, $C_{11}H_8O_2Br$ (III.). Weiße Nadeln aus A. F. 138°. Liefert mit h., alkoh. KOH 2,5-Dimethylcumarone-1-carbonsäure (2,5-Dimethylcumarsäure), $C_{11}H_{10}O_3$ (II.). Schiefwinklige Tafeln aus A. F. ca. 212° unter geringer Zers.; zll. in h. A., Eg., zwl. in Bzl. — Äthylester. Nadelchen aus PAe. F. 38°. Die S. liefert bei der Destillation mit 3 Tln. Natronkalk 2,5-Dimethylcumarone, $C_{10}H_{10}O$. Kp. 218°. — Pikrat. F. 79°. Die Dimethylcumarsäure liefert bei der

Reduktion mit 15 Thn. 8%ig. Natriumamalgam und sd. W. *2,5-Dimethylhydrocumaron-1-carbonsäure* (*2,5-Dimethylhydrocumarilsäure*), $C_{11}H_{12}O_3$ (IV.). Derbe Kryställchen aus Bzn. F. 95°; sl. in A., Eg., Bzl. Liefert bei der Destillation mit



$1\frac{1}{2}$ Thn. Natronkalk *2,5-Dimethylhydrocumaron*, $C_{10}H_{12}O$ (I.). Öl. Kp. 222°; l. in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe. (LIEBIGS Ann. 362. 49—53. 9/7. [30/4.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

L. Mascarelli und U. Pestalozza, *Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromatischen und den entsprechenden Hexahydroverbindungen. (Gleichgewicht im System Phenol—Cyclohexanol.)* (Cf. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 567; C. 1908. I. 252.) Es handelt sich in diesem System um einen Fall von Isodimorphie. Die Reinheit der Präparate geht aus folgenden Daten hervor: *Phenol*, F. 40,7°, Kp. 183°, *Cyclohexanol*, F. 20°, Kp. 161°. Die FF. der Gemische, im BECKMANNschen App. bestimmt, werden tabelliert und in Kurven veranschaulicht. Bis zu ca. 20% Cyclohexanol ist die Gefrierkurve n., dann tritt ein anderer Bodenkörper auf, die Kurve zeigt einen Knick und fällt nach einem sehr flachen Ansteigen mit wachsenden Cyclohexanolen bis zu Gefrierpunkten unter -30° , um bei ganz geringen Phenolmengen neben viel Cyclohexanol steil zum F. des reinen Cyclohexanols anzusteigen. Die Bestst. werden in Ggw. eines indifferenten dritten Körpers (Äthylurethan) wiederholt, der 10 und in einer zweiten Versuchsreihe 25% des ternären Gemisches ausmacht. Das flache Maximum wird durch den Zusatz etwas verschoben, ein Zeichen dafür, daß der neue Bodenkörper keine Verb. zwischen Phenol und Cyclohexanol ist. Es handelt sich vielmehr um eine feste Lag. beider Körper. Der Bodenkörper wird isoliert, indem Benzil als dritter Körper gebraucht wird. Ist das Cyclohexanol Lösungsmittel, so scheint es sich in reinem Zustande abzuschcheiden, da sich aus den Depressionen eine gute molekulare Gefrierpunktniedrigung (470) berechnet. Die beiden Körper sind also dimorph, aber nur je eine einzige der beiden Formen kann mit einer anderen feste Lagg. bilden. Aus dem Diagramm lassen sich die FF. der beiden instabilen Modifikationen entnehmen, derjenige der instabilen Phenolmodifikation ist ca. $+10-20^\circ$, derjenige der isomorphen Form des Cyclohexanols liegt sehr tief. Schon aus TAMMANNs Unterss. über das Verhalten des Phenols unter Druck läßt sich die Existenz einer instabilen Form des Phenols entnehmen. Der Umwandlungspunkt der beiden Phenolformen muß bei ca. -20 bis 30° liegen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 601 bis 609. 3/5*. Bologna. Lab. f. allgem. Chem. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Raymond F. Bacon, *Terpene und ätherische Öle von den Philippinen. I. Limonenmonochlorhydrat* reagiert in reinstem Zustande (zweimal im Vakuum destilliert) bei Ggw. von reinem, absol. Ä. mit Magnesium unter B. von *Hydrolimonen-Magne-*

siumchlorid, das in absol. Ä. l. ist; die Vereinigung vollzieht sich in normaler Weise, wenn man sie durch Zugabe einiger Tropfen Äthylbromid oder Methyljodid und Jod einleitet und sie in Wasserstoffatmosphäre vor sich gehen läßt, nach dem Typus der von GRIGNARD entdeckten Rk. Wird dies Additionsprod. durch W. zersetzt, wobei Wärme sich entwickelt, so erhält man neben etwas Diterpen ein eigentümlich äth. riechendes *Dihydroterpen*, $C_{10}H_{18}$, Kp. 174—176°, D.²⁰ 0,8257 bis 0,8258, $n_D^{20} = 1,4580-1,4585$, $\alpha_D^{20} = +78,2$ bis $+90,3^\circ$, das wahrscheinlich mit dem *Δ¹-p-Menthen* identisch ist, das SEMMLER bei der Reduktion von Limonenmonochlorhydrat mittels Natrium und A. bei -10° erhielt. Dieses Dihydroterpen nimmt in CS₂-Lsg. ein Mol. HCl auf und geht in das *Chlorid* $C_{10}H_{18}Cl$, Kp.₈₀ 110 bis 115°, D.²⁰ 0,931, $n_D^{20} = 1,4624$, $\alpha_D^{20} = +6,8^\circ$, über; unterwirft man dies noch einmal der GRIGNARDSchen Rk. und zersetzt die gebildete Mg-Verb. mit W., so entsteht ein gesättigter *KW-stoff* $C_{10}H_{20}$, Kp. 171—174°, D.²⁰ 0,8052, $n_D^{20} = 1,4459$, der, weil er geringes optisches Drehungsvermögen besaß, noch nicht in ganz reinem Zustande vorgelegen hat. Man hat also in der GRIGNARDSchen Rk. ein Mittel an der Hand, um von Terpenen und ihren Abkömmlingen aus zu di- und tetrahydrierten Verb. zu gelangen, und damit auch einen einfachen und gangbaren Weg zur Darst. von Tetra- und Hexahydrobenzolderivaten.

Quantitativ durchgeführte Vers. haben bewiesen, daß Benzaldehyd auf Hydrolimonen-Magnesiumchlorid so einwirkt, wie wenn er eine Hydroxylgruppe enthielte; als Reaktionsprod. entsteht auch in diesem Falle hauptsächlich der schon erwähnte KW-stoff $C_{10}H_{18}$, neben regeneriertem Benzaldehyd und etwas Benzoesäure. Verdünnt man das bei der Einw. von Benzaldehyd auf Hydrolimonen-Magnesiumchlorid erhaltene Reaktionsprod. mit absol. Ä., so bleibt eine die gesamte Menge des Magnesiums enthaltende gelbliche, feste Verb. zurück, während in die äth. Lsg. der KW-stoff $C_{10}H_{18}$ übergeht; filtriert man die feste Verb. in Wasserstoffatmosphäre ab und wäscht sie sorgfältig mit absol. Ä. aus, so liefert sie bei der Analyse Zahlen, die der Zus. $C_6H_5 \cdot CO \cdot MgCl$ entsprechen. Die Einw. von Benzaldehyd auf Hydrolimonen-Magnesiumchlorid dürfte also höchstwahrscheinlich durch die Gleichung wiederzugeben sein: $C_{10}H_{17}MgCl + C_6H_5 \cdot CHO = C_6H_5 \cdot CO \cdot MgCl + C_{10}H_{18}$. Wenn frisch bereitet, ist die Verb. $C_6H_5 \cdot CO \cdot MgCl$ sehr unbeständig an der Luft, indem sie sich unter Wärmeentw. und Rotfärbung oxydiert, dagegen ist sie beim Aufbewahren unter absol. Ä., namentlich in dicker Schicht, haltbar; in ihrem Verhalten gleicht sie sehr der Natriumverb. des Acetons. Wird die Verb. $C_6H_5 \cdot CO \cdot MgCl$ durch W. oder besser noch verd. SS. zerlegt, so gewinnt man quantitativ Benzaldehyd zurück; erhitzt man jedoch dabei längere Zeit, so entstehen auch andere Prodd. wie Benzoin.

Ebenso wie Benzaldehyd wirkt auch Aceton auf Hydrolimonen-Magnesiumchlorid ein; dagegen reagiert Benzaldehyd mit Benzyl-Magnesiumchlorid nicht in analoger Weise wie mit der Magnesiumverb. des Limonenmonochlorhydrats, vielmehr bildet sich dabei in großen Mengen *Phenylbenzylcarbinol*, das wesentlich höher schmilzt, als in der älteren Literatur angegeben ist, nämlich bei 67—68°.

Vf. beabsichtigt, die Unters. über die Anwendbarkeit der GRIGNARDSchen Rk. bei Terpenen fortzusetzen. (The Philippine Journal of Science 3. 49—64. April. Chemical Division, Bureau of Science, Manila, P. I.)
HELLE.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle (Eliminierung von Methoxygruppen durch Wasserstoff bei p-ständigen Allyl-, bezw. Propenylgruppen)*. Wird Isoelemicin mit Natrium und A. reduziert, so entsteht eine Verb. $C_{11}H_{16}O_3$ (Kp.₁₀ 125,5°; D.²⁰ 0,998; $n_D = 1,51248$; Mol.-Refr. 54,11, berechnet für $C_{11}H_{16}O_3$ 52,82), die von $KMnO_4$ zu 3,5-Dimethoxybenzoesäure oxydiert wird, mithin das 3,5-Dimethoxy-1-n-propylbenzol, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, sein muß.

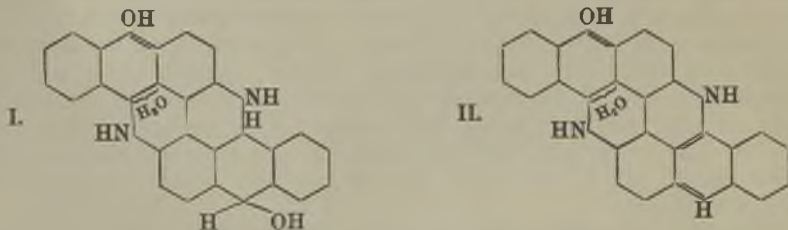
-- Die gleiche Verb. wird analog auch aus *Elemicin* gewonnen, wobei sich dieses unter dem Einfluß der sd. Na-Alkoholatlsg. zunächst in Isoelemicin verwandeln dürfte. — Durch Na + A. wird also die Propenylgruppe zu Propyl reduziert u. gleichzeitig das p-ständige Methoxyl gegen H ausgetauscht; die Propenylgruppe wirkt hier mithin wie die Ketogruppe in dem von KOSTANECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1327; C. 1908. I. 1978) untersuchten Fall, während bei der Trimethylgallussäure (Vf., S. 63. 169) neben der p-ständigen auch eine in m-Stellung vorhandene OCH₃-Gruppe mittels Na + A. abspaltbar ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2556 bis 2557. 25/7. [Ende Juni.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

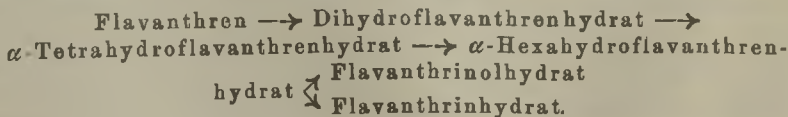
E. J. Parry, Rosenöl. Rosenöl unterliegt zurzeit einer so häufigen Verfälschung, wie sie seit Jahren nicht zu beobachten war. Für fünf Proben reinen Rosenöles fand Vf. Werte, die mit vor kurzem von SCHIMMEL & Co. mitgeteilten, namentlich was D. und Brechungsindex angeht, nicht übereinstimmen, nämlich D.₂₀ 0,854—0,856, α_D = -2° 30' bis -3°, n_D²⁰ = 1,4622—1,4635, F. 22—23°. Eine Anzahl garantiert reiner diesjähriger Destillate erwies sich jedoch als grob verfälscht, und zwar stets in gleicher Weise; dabei waren die physikalischen Eigenschaften dieser Proben meist praktisch identisch mit denen reinen Rosenöles, nur bei einigen von ihnen waren D. und Brechungsindex etwas niedriger als gewöhnlich. In allen Fällen konnte Vf. durch Ausschütteln mit W. einen Zusatz von A. nachweisen; er zweifelt nicht daran, daß eine Mischung von wenig absol. A. mit Geraniol in großen Mengen zur Verfälschung verwendet wird. (The Chemist and Druggist 73. 244. 8/8.)

HELLE.

E. Scholl und W. Neovius, Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. XI. Über die Reduktionsprodukte des Flavanthrens. (Forts. von S. 600.) Durch energische Reduktion des Flavanthrens mit Zinkstaub und NaOH erhält man über Dihydro- und α-Tetrahydroflavanthrenhydrat noch die Hydrate des α-Hexahydroflavanthrens u. Flavanthrinols (I. u. II.). In alkal. Lsg. sind diese Verbb., analog



den I. c. beschriebenen, in der Enolform vorhanden; aus dem Farbenwechsel bei der Salzbildung, für Flavanthrinol und sein Hydrat insbesondere auch aus dem Umstand, daß Salzbildung nur mittels alkoholischen Alkalis erfolgt, ergibt sich für die freien Verbb. die Ketoform. — α-Hexahydroflavanthrenhydrat gibt mit Zinkstaub und NaOH im H-Strom bei Wasserbadtemperatur Flavanthrinolhydrat; daneben entsteht eine Mischung von Flavanthrinhydrat mit Flavanthrin, und zwar wegen der Unlöslichkeit des Flavanthrinolhydrats in wss. Alkalien nicht über die Vorstufe des letzteren, sondern direkt aus I. — Die Reduktion des Flavanthrens durch Zinkstaub und NaOH verläuft also in folgenden Phasen:



β -Tetra- und β -Hexahydroflavanthrenhydrat konnten bei der alkal. Zinkstaubreduktion des Farbstoffs nicht nachgewiesen werden.

Experimentelles. Man erhitzt 10 g Flavanthren im H-Strom mit 400 ccm 2 n-NaOH, 200 ccm Wasser und 30 g Zinkstaub unter Schütteln $\frac{3}{4}$ Stdn., wobei die Fl. erst blau, dann grün, olivgrün, braun, schließlich unter Abscheidung eines braunen Nd. rot wird. Nach dem Absitzen filtriert man h. in verd. Essigsäure, in der sofort ein blauer Nd. von α -Hexahydroflavanthrenhydrat entsteht. Der wiederholt mit sd. wss. NaOH extrahierte, zinkhaltige Rückstand gibt mit h., methylalkoh. KOH die K-Verb. des Flavanthrinolhydrats. — α -Hexahydroflavanthrenhydrat, $C_{28}H_{18}O_2N_2 = I$, ist ein schwarzblaues Pulver von blauvioletttem Stich; wl. in A. bläulich rot, bei starker Verdünnung violett, mit zinnoberroter Fluorescenz; etwas leichter in Eg. mit ebensolcher Farbe und braunroter Fluorescenz, in Nitrobenzol ohne Fluorescenz; swl. in sd. Xylol mit orangeroter Farbe und fleischfarbener Fluorescenz; zll. in k., alkoh. u. wss. KOH, rein fuchsinrot, in ersterem mit starker, gelbroter, in letzterem ohne Fluorescenz. Die blaue, blutrot fluorescierende Lsg. in konz. H_2SO_4 wird bei 180—200° olivgrün und braunrot fluorescierend, stark verd. gelb. Konz. HNO_3 l. orangerot, konz. HCl gibt ein grünes, mit W. sofort dissoziierendes Salz. Färbt Baumwolle in alkal. Lsg. fuchsinrot. Die freie Verb. ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig; beim Erhitzen an der Luft entsteht Flavanthren. Die alkal. Lsg. oxydiert sich an der Luft langsam, mit Ferricyankalium rasch zu Flavanthren. Bei 160° im CO_2 -Strom entsteht α -Hexahydroflavanthren, $C_{28}H_{18}O_2N_2$.

Flavanthrinolhydrat, $C_{28}H_{18}ON_2 \cdot H_2O$, bildet schwarzblaue, metallisch glänzende Brocken von schwarzblauem Strich; luftbeständig; verliert bei 160° 1 Mol. H_2O unter B. von Flavanthrinol, $C_{28}H_{16}ON_2$. Das Hydrat ist weniger l. als I.; swl. u. nur in der Hitze, in A. carmoisinrot mit fleischroter Fluorescenz, in Xylol orangerot, in Eg. malvenfarben, in beiden mit olivgrüner Fluorescenz, in sd. Nitrobenzol weinrot ohne Fluorescenz; unl. in sd. wss. NaOH, l. in k., ll. in h., alkoh. KOH mit carmoisinroter Farbe und blutroter Fluorescenz; beim Erkalten scheidet sich das K-Salz ab. Grün l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Fluorescenz, orangerot in konz. HNO_3 mit brauner Fluorescenz. Konz. HCl gibt ein grünes, mit W. sofort dissoziierendes Salz. Ist in wss. alkal. Suspension oder alkoh.-alkal. Lsg. luftbeständig; die alkoh.-alkal. Lsg. gibt mit Ferricyankalium Flavanthren. Auch beim Erhitzen der freien Verb. an der Luft entsteht Flavanthren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2534—40. 25/7. [26/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) HÖRN.

L. Rosenthaler, *Die Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß von Emulsin*. Nach K. FEIST (Arch. der Pharm. 246. 206; C. 1908. I. 1841) entsteht bei der Spaltung des Amygdalins durch Emulsin primär d-Benzaldehydcyanhydrin. Nach Ansicht des Vf. ist aber die von FEIST versuchte Beweisführung unzulänglich, weil sich aus primär abgespaltenem Benzaldehyd u. HCN, wie Vf. experimentell nachzuweisen vermochte, unter dem Einfluß von Emulsin sekundär d-Benzaldehydcyanhydrin bilden kann. (Arch. der Pharm. 246. 365—66. 24/7. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

L. Francesconi und G. Cusmano, *Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Santonin*. (Gaz. chim. ital. 38. II. 52—69. — C. 1908. I. 956. 1460.) ROTH-Cöthen.

Hans Euler und Ebba Nordenson, *Zur Kenntnis des Möhrencarotens und seiner Begleitsubstanzen*. (Vgl. B. WILLSTÄTTER u. W. MIEG, LIEBIGS ANN. 255. 1; C. 1907. II. 1079.) Zur Darst. des Carotens aus Möhren empfehlen die Vff. folgendes Verf., das im Original zum Teil ausführlicher beschrieben ist: Kochen der Möhren

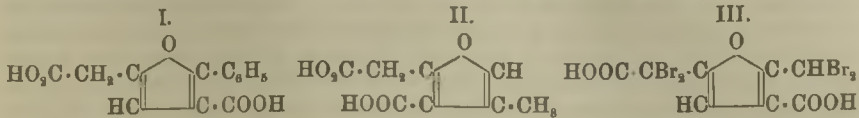
in W., zerreiben, stark abpressen, unter Luftabschluß trocknen; extrahieren mit CS_2 u. darauf event. mit A. Abdestillieren, in möglichst wenig PAe. lösen u. mit A. die Phosphatide fällen. Aus der Lsg. wird das Caroten durch Absorption mit geeigneten Salzen abgeschieden und nach ARNAUD (C. r. d. l'Acad. des sciences 102. 1119) gereinigt, wobei die Verseifung überflüssig wird. Man kann hierbei zuerst eine Mischung von Caroten u. Xanthophyll erhalten, aus welcher die beiden Stoffe am besten nach WILLSTÄTTER und MIEG mit PAe. getrennt werden. — *Xanthophyll* begleitet also das Caroten auch in nicht grünen Pflanzenteilen; man darf daher wohl vermuten, daß in der Pflanze Xanthophyll normal aus Caroten hervorgeht. — Entgegen den Angaben ARNAUDs war bei den Verss. der Vff. bei direktem Auspressen nur der kleinere Teil des Carotens in den Preßsaft gegangen, was vielleicht auf dem verschiedenen Reifezustand der Möhren beruht. Die rotgelbe äth. Lsg. färbte sich stets grün, wenn nach Zusatz von absol. A. trockene HCl eingeleitet wird; auf Zusatz von W. werden diese Lsgg. wieder gelbrot.

Die Vff. isolierten ein von *Hydrocaroten* (F. 136,5°, die Analysen stimmten besser auf die Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$ als auf die Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$ von ARNAUD) verschiedenes Phytosterin, welches sie *Daucosterin* nennen; Zus. $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$; feine Nadelaggregate (aus viel h. A.), F. 283°; wl. in h. A., kaum l. oder unl. in Eg., Ä., Bzl. und PAe., sowie in verd. Alkalien; zeigt wie Hydrocaroten die SALKOWSKI-HESESSEsche Rk. sehr schön; verhält sich bei Anwendung von Rosolsäure als Indicator neutral. — Im Phosphatidmaterial bestimmten die Vff. unter Anwendung der Alkoholfällung zur Trennung der Phosphatide von Lecithin das Verhältnis N : P = 1 : 0,6; wahrscheinlich besteht der Hauptteil des mit A. ausgefallenen, P-haltigen Öles aus Phosphatiden. — Caroten gibt mit Eg. und Chromsäure bei 30–40° ein fettiges, farbloses Öl von nicht sauren Eigenschaften der Zus. $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_8$ (?), das bei etwa –10° nicht erstarrt und weit O-reicher ist als Phytosterin; es hat noch etwa das gleiche Verhältnis C : H wie Caroten und gibt die SALKOWSKI-HESESSEsche Cholesterinrk. nicht. Die Behauptung, daß Phytosterine und Carotene chemisch nahe verwandte Stoffe sind, ist danach bis jetzt unbewiesen. Wahrscheinlich ist das Caroten am Atmungsprozeß der Pflanze beteiligt, man braucht ihm keine assimilatorische Funktion beizulegen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 223–35. 8/7. [29/5.] Lab. f. allg. u. org. Chemie d. Hochschule Stockholm.) BLOCH.

L. Marchlewski, *Zur Chemie des Blutfarbstoffs. IX. vorläufige Mitteilung.* Nach KÜSTER (S. 36) wäre das *Hämopyrrol* ein Gemisch von zwei Substanzen, aus einem echten Pyrrolhomolog und einem aus jenem entstehenden Pyrrolin. Die Verhältnisse liegen wohl komplizierter, da nach Arbeiten des Vfs. [mit RETINGER] (S. 419) fünf verschiedene Azofarbstoffe aus dem Rohhämopyrrol gewinnbar sind. Dies macht es wahrscheinlich, daß Hämopyrrol nicht immer, wenn überhaupt, aus einem und demselben Hämopyrrolhomolog besteht. — Heute steht es fest, daß der Hauptbestandteil des Rohhämopyrrols einen Disazo- oder Azodiazaminofarbstoff liefern kann und die Zus. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ besitzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 316–20. 28/7. [1/6.] Krakau.) RONA.

Hyp. Treflliew, *Zur Frage der Stellung des Broms in Methronsäurederivaten.* Da bei der Einw. von Brom auf die Methylmethronsäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4388; C. 1908. I. 46) das Halogen die CH_3 -Gruppen in der Stellung der 3,4-Dimethylfurandicarbonsäure nicht angreift, während aus der *Phenylthronsäure* (I.) ein Dibrom- und der 2,4-Dimethylfuran-2',3'-dicarbonsäure (II.) ein Tribromprodukt entsteht, schließt Vff., daß der *Tetrabrommethronsäure* Formel III. zukommen dürfte. — Das bei der Einw. von Bromdampf auf die bei 111–112° schm. *Phenylthronäthylestersäure* sich bildende *Dibromderivat* $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{Br}_2$, und die auf gleichem Wege aus

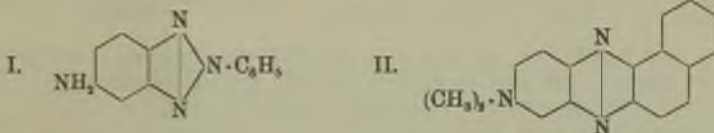
der bei 196° schm. 2,4-Dimethylfuran-2¹,3-dicarbonsäure dargestellte Tribromverb. C₈H₅O₃Br₃ schied sich aus Essigsäure in Krystallen ab, die sich beim Erhitzen



zers., ohne zu schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2543—44. 25/7. [9/6.] Charkow. Lab. von Prof. J. OSSIPOW.) STELZNER.

Hyp. Trefiliew, *Zur Frage über die Struktur der Methronsäure*. Die bei der Kondensation des Acetessigesters mit bernsteinsäurem Natrium (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1859; C. 1906. II. 109) auftretenden Fraktionen vom Kp. 275—310° enthalten, wie die Verseifung zu *Methronsäure* erkennen ließ, den in reiner Form bei 305° sd. *Diäthylester* dieser S. — Durch Erhitzen mit wss. Ammoniak auf 320° geht die Methronsäure in das bei 165° sd. *2,5-Dimethylpyrrol* über. — Als die *2,5-Dimethylfuran-3-carbonsäure* längere Zeit der Einw. von Bromdämpfen überlassen wurde, verwandelte sie sich in ein aus Essigsäure krystallisierendes *Tetrabromderivat* C₈H₄O₃Br₄. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2545—46. 25/7. [9/6.] Charkow. Lab. von Prof. J. OSSIPOW.) STELZNER.

H. Ley und **K. von Engelhardt**, *Über die Änderung der Fluoreszenzfarbe mit dem Lösungsmittel*. Verschiedene Aminoverbb. ändern mit dem Lösungsmittel ihre Fluoreszenzfarbe; auch eine Änderung der Lichtabsorption ist damit verbunden. Diese Verhältnisse haben Vff. für *Aminophenylphentriazol* (I.) (KEHRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 900) und für *Dimethylnaphtheurhodin* (II.) näher untersucht



und die Absorptionskurve auch in das Ultraviolett hinein verfolgt; die Ausführung der Verss. geschah wie früher (vgl. S. 50). Die Ergebnisse sind durch Tabellen, sowie durch Schwingungskurven anschaulich gemacht. — Aminophenylphentriazol zeigt ein Absorptionsspektrum, das von dem der meisten fluoreszierenden Stoffe wesentlich abweicht. Während letztere durch scharfe und tiefe Absorptionsbanden ausgezeichnet sind, besitzt das Triazolderivat in dickeren Schichten nur kontinuierliche Absorption in Blau, resp. Violett, an die sich in dünneren Schichten, bezw. in verdünnter Lsg. zwei äußerst flache Bänder anschließen, die in Ä. relativ am deutlichsten hervortreten. In der Reihe der stark durchlässigen Lösungsmittel, Methylalkohol, (A.), Ä., Chlf., ist die Grenze der Absorption nach dem Ultraviolett verschoben; in der Lage der Banden ist wesentliche Verschiebung nicht eingetreten. Eine 1/10.000-n. Lsg. in A. ist gelblich u. besitzt blaugrüne Fluoreszenz, während die farblosen Lsgg. in Ä. und Chlf. blau, bezw. blauviolett fluorescieren.

Die Lsgg. des Aminophenylphentriazols in CS₂ zeigen keine Fluoreszenz; nach den Absorptionsverhältnissen müßte diese der in Ä. auftretenden entsprechen; ihr Ausbleiben ist vielleicht durch eine Addition zu erklären:

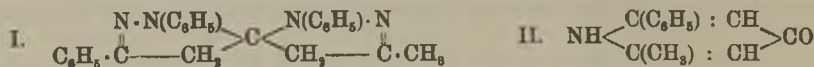


Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß das Azol in CS₂ sich längere Zeit

ohne sichtbare Zers. hält u. unverändert wiederzugewinnen ist, während die fluoreszierenden Lsg., besonders die in Chlf., schon nach ca. 1 Stde. am Licht unter Abscheidung eines dunkelfarbigem Prod. zers. werden. — Ggw. von SS. schwächt die Fluorescenz; jedoch bedarf es eines beträchtlichen Überschusses HCl, um sie völlig zum Verschwinden zu bringen. — Auch der Charakter der Absorptionskurve ändert sich in saurer Lsg.; die Absorption wird weiter ins Ultraviolett verschoben, u. es tritt ausgesprochen selektive Absorption mit einem einzigen tiefen Bande auf, das vielleicht der Kombination $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N \\ | \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle N \cdot C_6H_5$ angehört. — Die in A., \bar{A} ., Chlf. u.

Essigester untersuchte Eurhodinbase unterscheidet sich von dem Azol durch ein sehr intensives, in Grün bis Violett liegendes Band, an das sich im Ultraviolett ein zweites, sehr flaches anzuschließen scheint; die Absorptionskurven zeigen wenig Unterschied. A. löst orange mit gelber, Chlf. rotgelb mit gelbgrüner, Essigester rötlichgelb mit gelbgrüner und \bar{A} . gelb mit grüner Fluorescenz. Das Fluorescenzspektrum besteht aus einem breiten Band, das sich von Gelb, bezw. Gelbgrün bis ins Orange erstreckt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2509—16. 25/7. [18/6.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

Siegfried Ruhemann, Bildung von 4-Pyronverbindungen aus Acetylen-carbonsäuren. Teil II. Das in Teil I (Journ. Chem. Soc. London 93. 431; C. 1908. I. 1703) beschriebene 2-Phenyl-6-methyl-4-pyron läßt sich wie das von FEIST studierte Dimethylpyron (LIEBIGS Ann. 257. 253) durch Baryt zum Bariumsalz des Benzoylacetylacetons aufspalten, während das Diphenylpyron diese Rk. nicht zeigt. Das Triketon reagiert mit Phenylhydrazin unter B. der Verb. $C_{24}H_{22}N_4$ (I.); Ammoniak verwandelt es in 2-Phenyl-6-methyl-4-pyridon (II). — Bei Zusatz einer gesättigten



wss. Lsg. von Ba(OH)₂ zur sd. wss. Lsg. von Phenylmethylpyron scheidet sich ein gelbes Ba-Salz ab, aus dem verd. HCl farbloses Benzoylacetylaceton, C₁₂H₁₀O₃ = C₆H₅CO·CH₂·CO·CH₂·COCH₃, bräunliche Nadeln aus PAe., F. 106—107°, wl. in CS₂, \bar{A} ., k. A., ll. in sd. A., Chlf., frei macht; die Lsg. in verd. KOH ist gelb, unl. in wss. Na₂CO₃. — Verb. C₂₄H₂₂N₄ (I.) entsteht als erstarrendes Öl auf Zusatz von W. zur Mischung der alkoh. Lsg. von 1 g Triketon u. 1,2 g Phenylhydrazin, farblose Prismen aus A., F. 174—175°. — 2-Phenyl-6-methyl-4-pyridon, C₁₂H₁₁ON, erhält man beim Eindampfen der Lsg. des Triketons in h. konz. NH₃ in farblosen Nadeln, F. 177—178°, die aus der w. Lsg. abfiltriert werden müssen, da diese beim Erkalten eine Gallerte bildet. Chlorhydrat, C₁₂H₁₁ON·HCl, farblose Nadeln aus der Lsg. des Pyridons in k., konz. HCl, F. 242° (nach dem Erweichen bei 225°), ll. in sd. W. Chloroplatinat, (C₁₂H₁₁ON)₂·H₂PtCl₆, mkr., orange Nadeln. Pikrat, C₁₂H₁₁ON·C₆H₅O₇N₃, gelbe Nadeln aus W., F. 194—195°. Chromat, (C₁₂H₁₁ON)₂·H₂Cr₂O₇, orange Nadeln aus W., die bei ca. 155° schwarz werden, wl. in k., ll. in h. W. (Proceedings Chem. Soc. 24. 177—78. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1281—85. Juli. Cambridge. GONVILLE and CAINS College.) FRANZ.

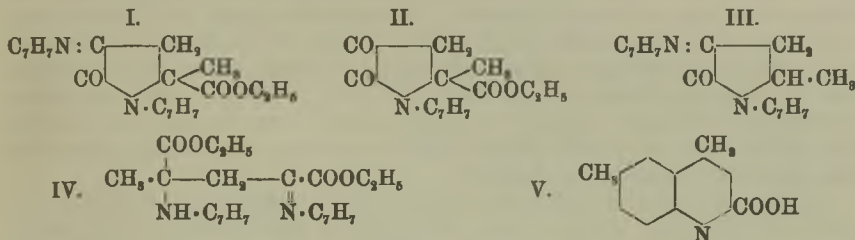
L. J. Simon, Über den Mechanismus der Synthese der Stickstoffringe. Einwirkung des Brenztraubensäureäthylesters auf p-Toluidin. (Forts. von S. 524.) Die Einw. des Brenztraubensäureesters auf p-Toluidin verläuft im Sinne der Gleichung: 2CH₃·CO·COOC₂H₅ + 2C₇H₇NH₂ = C₂₂H₂₄O₂N₂ + C₂H₅OH + 2H₂O. Die bei dieser Rk. entstehende Verb. C₂₂H₂₄O₂N₂ (I.) ist bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1063; 135. 630; C. 1902. I. 1320; II. 1359) beschrieben worden. Gelb-

lichweißer, krystallinischer Körper, F. 193—194° ohne Zers., unl. in W., wl. in sd. A. und den übrigen organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe, unl. in wss. Alkalien, selbst in der Siedehitze. Durch konz. H_2SO_4 (und konz. HCl) wird aus der Verb. $C_{11}H_{14}O_3N_2$, 1 Mol. p-Toluidin abgespalten:



Diese neue, beim Eintragen der roten schwefelsauren Lsg. in Eiswasser sich abscheidende Verb. $C_{15}H_{18}O_4N$ (II.) bildet weiße Krystalle, F. 152°, in A. etwas leichter l., als die vorhergehende Verb., unterscheidet sich von dieser durch ihre Enol- und Ketoneigenschaften, l. in k. wss. Alkalien, färbt alkoh. $FeCl_3$ -Lsg. rot. In Ggw. von NH_3 geht die Verb. $C_{15}H_{18}O_4N$ an der Luft in eine dunkelrote Fl. über, aus der man einen fast schwarzen Farbstoff gewinnen kann, der in Ggw. von wss. NH_3 wieder eine kolloidale Form annimmt.

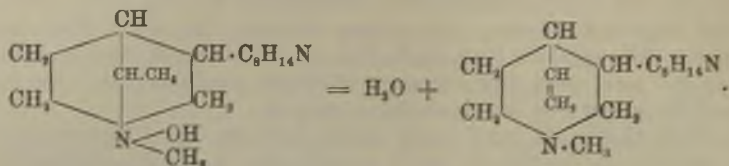
Die Verb. $C_{11}H_{14}O_3N_2$ wird durch alkoh. Kalilauge unter Verlust einer CO_2 -Gruppe verseift: $C_{11}H_{14}O_3N_2 + 2KOH = C_{10}H_{12}ON_2 + K_2CO_3 + C_2H_5OH$. Die neue Verb. $C_{10}H_{12}ON_2$ (III.) schm. bei 190° und löst sich ohne Zers. in konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe. — Die gleichen Rkk. lassen sich auch mit Anilin u. Brenztraubensäureäthylester ausführen; der der Verb. I. entsprechende Körper entsteht auch aus Diphenylharnstoff unter dem Einfluß der Hitze.



Neben der Verb. I. entsteht bei der eingangs erwähnten Rk. noch eine zweite, in den organischen Lösungsmitteln leichter l. Verb. vom F. 142°, welche ein Polymerisationsprod. des Toluylbrenztraubensäureesters von der Zus. $C_{14}H_{20}O_4N_2$ (IV.) sein dürfte. Die naheliegende Frage, ob diese Verb. ein Zwischenprod. zwischen dem Ausgangsmaterial und der Verb. I. ist, ließ sich noch nicht entscheiden. Die längere Einw. der konz. SS. führte nicht zur Verb. II., wss. Kalilauge ist ohne Wrkg. auf den Körper, alkoh. Kalilauge verwandelt ihn in eine mit der 2,6-Dimethylchinolincarbonsäure isomere S., die sich wie letztere bei 265° zers., aber andere Löslichkeitsverhältnisse zeigt und die 4,6-Dimethylchinolincarbonsäure (V) vorstellen dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 125—27. [13/7.*]) DÜSTERB.

Amand Valeur, Über das Spartein. Übergang des Isosparteins in das α -Methylspartein. Nach MOUREU und VALEUR (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1184; C. 1908. I. 472) lagert sich das α -Methylsparteinsulfat beim Erhitzen mit n. H_2SO_4 auf dem Wasserbade in das Sulfomethylat des Isosparteins um. Diese Hypothese hat Vf. experimentell durch Isolierung dieses Sulfomethylats bestätigt. Dampft man nämlich die durch Erhitzen isomerisierte schwefelsaure Lsg. des α -Methylsparteins im Vakuum ein, so erhält man voluminöse Krystalle von der Zus. $C_{15}H_{26}N_2(CH_3)(SO_3H) + 9H_2O$, die in 10%ig. wss. Lsg. das $[\alpha]_D = -13.65$ zeigen. Dieses neutral reagierende Sulfomethylat des Isosparteins setzt sich mit $BaCl_2$, $BaBr_2$ u. BaJ_2 zum Chlorhydrat des Isosparteinchlormethylats, $C_{15}H_{26}N_2(CH_3Cl)(HCl)$, bezw. zum Bromhydrat des Isosparteimbrommethylats, $C_{15}H_{26}N_2(CH_3Br)(HBr)$, bezw. zum Jodhydrat des Isosparteinjodmethylats, $C_{15}H_{26}N_2(CH_3J)(HJ) + H_2O$, um. Das

Isosparteinaulfomethylat besitzt daher die Konstitution: $\text{CH}_3 \cdot \text{NC}_{15}\text{H}_{28}\text{NH} \cdot \text{SO}_4$. Dieses Sulfomethylat wird durch NaOH , KOH oder Ba(OH)_2 in Metallsulfat und *Methylisosparteiniumhydrat*, $\text{NC}_{15}\text{H}_{28}\text{N(CH}_3\text{)(OH)}$, zers. Die mit Hilfe von Ba(OH)_2 gewonnene wss. Lsg. des Methylsparteiniumhydrats scheidet auf Zusatz von KJ Isosparteinjodmethylat ab und liefert beim Erhitzen im Vakuum unterhalb 100° glatt α -Methylspartein. Der Übergang des Isosparteins in α -Methylspartein vollzieht sich also unter Sprengung des Pyrolidinringes des Isosparteins:



Die Analogie zwischen dem Spartein und dem N-Methylpiperidin ist nunmehr eine vollständige. (C. r. d. Acad. des sciences 147. 127—29. [13/7.*]) DÜSTERB.

Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Pyrimidine. Die Einwirkung von Salpetersäure auf 2,6-Dioxyprimidine. Oxynitrohydrothymin*. 30. Mitteilung. (Vgl. Amer. Chem. Journ. 38. 659; C. 1908. I. 391.) Vf. beschreibt das Verhalten von 5-Bromuracil, 5-Chloruracil und synthetischem Thymin gegen rauchende HNO_3 . Das von STEUDEL (Ztschr. f. physiol. Ch. 32. 241; C. 1901. I. 443) beschriebene Nitrothymin, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$, konnte Vf. nicht erhalten. Die Versuchsergebnisse des Vfs. deuten darauf hin, daß STEUDELs Nitrothymin ein sek. Zersetzungsprod. und kein einfaches Thyminderivat darstellt.

Uracil, 5-Bromuracil, 5-Chloruracil und Thymin reagieren mit HNO_3 , D. 1,41, unterhalb 100° nicht. Dagegen löst sich Uracil in rauch. HNO_3 (D. 1,5) bei gewöhnlicher Temp. unter B. von 5-Nitrouracil, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2 \cdot (\text{NO}_2)$. 5-Bromuracil, 5-Chloruracil und Thymin geben unter den gleichen Bedingungen Derivate, welche die empirischen Formeln $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2(\text{Br})\text{HNO}_3$, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2(\text{Cl})\text{HNO}_3$ u. $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{HNO}_3$ besitzen. Thymin gibt das gleiche Derivat, wenn es nach den Angaben STEUDELs mit konz. HNO_3 behandelt wird. Die aus 5-Bromuracil und HNO_3 dargestellte Verb. ist identisch mit dem von BEHREND (LIEBIGs Ann. 240. 11) durch Einw. von Bromwasser auf Nitrouracil dargestellten Bromnitrooxyhydrouracil (I., R = Br). Da die entsprechenden Derivate des 5-Chloruracils und des Thymins bei denselben Versuchsbedingungen entstehen, so ist anzunehmen, daß sie auch entsprechend konstituiert sind und als Oxynitrohydroprimidine, d. h. als Chlornitrooxyhydrouracil (I., R = Cl) u. Oxynitrohydrothymin (I., R = CH_3) anzusehen sind. Die Bildung dieser Hydroprimidine setzt eine direkte Addition von HNO_3 an die doppelte Bindung in 4,5-Stellung des Pyrimidinringes voraus. Da dasselbe Bromnitrooxyhydrouracil aus 5-Nitro- und 5-Bromuracil erhalten wird, so müssen NO_2 und Br sich am gleichen C-Atom befinden. Die Bildung dieser Hydroprimidine bestätigt die frühere Annahme von BEHREND (LIEBIGs Ann. 229. 20), daß bei der Darst. von Oxyhydroprimidinen aus gewissen Pyrimidinen durch Einw. von Chlor- u. Bromwasser eine Addition von HClO , bezw. HBrO an die doppelte Bindung stattfinden müsse. Dem entspricht, daß nach Verss. des Vfs. Chlorwasser auf 5-Bromuracil und Bromwasser auf 5-Chloruracil unter B. desselben Chlorbromoxyhydrouracils (II.) einwirken. Beim Digerieren mit A. geht dieses Hydroprimidin in 5-Chloruracil (III.) über.

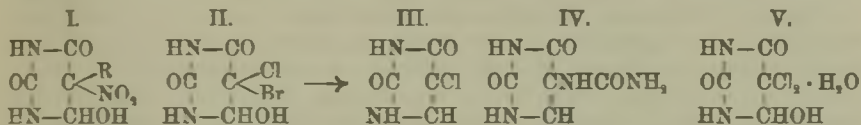
Oxynitrohydrothymin existiert in 2 Modifikationen. Die höher schmelzende (F. 230—235°) geht bei gewöhnlicher Temp. in die niedriger schm. (F. 183—185°)

über. Letztere wird deshalb als α -, erstere als β -Modifikation bezeichnet. Beide Modifikationen unterscheiden sich hauptsächlich durch ihren Krystallhabitus.

Bei der Bildung von 5-Nitropyrimidinen durch Einwirkung von HNO_3 auf Pyrimidine entstehen wahrscheinlich immer Oxynitrohydroypyrimidine als Zwischenprodd., die sehr unbeständig sind und unter Abspaltung von H_2O in die entsprechenden 5-Nitropyrimidine übergehen. Wenn aber, wie beim Thymin, das in 5-Stellung befindliche H-Atom substituiert ist, so kann nicht in normaler Weise W. abgespalten werden, und die intermediären Hydroypyrimidine sind beständig.

Anormal verlaufende Rkk. bei der Nitrierung von Benzol- u. Naphthalinderivaten sind früher (vgl. ARMSTRONG u. ROSSITER, Proc. Cambridge Philos. Soc. 1891. 87) gleichfalls durch die Annahme einer intermediären B. von Additionsprodd. erklärt worden, doch sind solche Additionsprodd. in der Benzol- u. Naphthalinreihe bisher nicht isoliert worden.

Experimentelles. *Oxynitrobromhydrouracil*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$ (I, R = Br), entsteht, wenn man 3 g fein gepulvertes 5-Bromuracil in 19 cem HNO_3 (D. 1,5) löst u. die Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 zur Trockne verdampft. Rechtwinklige Prismen, die sich, je nach Art des Erhitzens, bei 150—165° zersetzt, wl. in k. W. Wird beim Erwärmen mit W. über 40° unter B. von Brompikrin zers. Durch Reduktion mit Sn u. HCl und Einw. von KOcN auf das Reduktionsprod. wurde *Oryxanthin*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$ (IV.) (BEHREND, LIEBIGS Ann. 229. 40), erhalten. Körniger Nd., wl. in h. W., unl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln und in verd. H_2SO_4 . — *Oxydichlorhydrouracil*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (V.), entsteht beim Auflösen von Uracil in



starkem Chlorwasser oder durch Oxydation von Uracil mit KClO_3 und verd. HCl. Tafeln oder große, gut entwickelte Prismen (aus W.), F. 212—215° unter Aufbrausen. Beim Erwärmen der wes. Lsg. mit Barytwasser entsteht ein purpurfarbiger Nd. Bei 24-stdg. Kochen mit A. bleibt es unverändert, während das entsprechende Dibromderivat (WHEELER und JOHNSON, Journ. of Biol. Chem. 3. 183; C. 1907. II. 1087) unter gleichen Bedingungen in 5-Bromuracil übergeht. — *5-Chloruracil*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ (III), entsteht neben Oxydichlorhydrouracil bei der Einw. von Chlorwasser auf Uracil und kann aus dem Hydroypyrimidin durch Reduktion mit Sn u. HCl erhalten werden. Prismen (aus h. W.), F. 300—305°, je nach Art des Erhitzens, unl. in A. u. k. W. In rauch. HNO_3 (D. 1,5) löst es sich unter B. von *Oxynitrochlorhydrouracil*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl} \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (I, R = Cl). Harte, prismatische Krystalle (bei spontaner Verdunstung der Lsg.), die an der Luft verwittern und sich je nach Art des Erhitzens bei 150—160° zers., zers. sich auch beim Kochen mit W. — *Oxychlorbromhydrouracil*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2\text{ClBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II). B. aus 5-Brom- bzw. 5-Chloruracil bei Einw. von überschüssigem Chlor- bzw. Bromwasser. Prismen (aus Bromwasser), die sich bei 195—200° unter Aufbrausen zers., zl. in W. Verlieren das Krystallwasser beim Stehen über H_2SO_4 . Bei Einw. von Barytwasser auf die wes. Lsg. entsteht ein purpurfarbiger Nd. Beim Kochen mit A. geht es in 5-Chloruracil über. — Bei Einw. von Bromwasser auf 5-Joduracil wird Jod abgespalten, und es entsteht *Oxydbromhydrouracil* (WHEELER und JOHNSON, l. c.).

α -Oxynitrohydrothymin $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$ (I, R = CH₃). B. 1 g Thymin löst man in 4 cem rauch. HNO_3 u. verdampft möglichst schnell zur Trockne. Ausbeute ca. 60%. Gut entwickelte, trikline Prismen (W. E. FORD a : b : c = 0,578 : 1 : 0,420, α = 107° 35', β = 100° 25', γ = 80° 59') die oberhalb 130° verknistern u. bei 183—185°

unter starkem Aufbrausen schm.; sl. in A., l. in W., unl. in Bzl. Oberhalb 120° und beim Kochen mit W. zers. es sich langsam, durch absol. A. wird es nicht verändert, bei Einw. von Barytwasser auf die wss. Lsg. entsteht weder Färbung, noch Nd. Aus der alkoh. Lsg. wird bei Zusatz von NH_3 kein Thymin abgeschieden, ein Beweis, daß die Verb. kein HNO_3 -Salz des Thymins sein kann. Thymin besitzt überhaupt keine Neigung, mit SS. Salze zu bilden. Es kann aus konz. HJ u. HBr krystallisiert werden, ohne Veränderungen zu erleiden. Die wss. Lsg. des Oxy-nitrohydrothymins reagiert sauer. Eine Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt mit Ferrosulfat-lsg. die HNO_3 -Rk. Bromwasser wirkt nicht ein. Bei der Reduktion mit Aluminium-amalgam oder mit Sn und HCl entsteht Thymin.

β -Oxy-nitrohydrothymin, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$ (I. R = CH_3) wurde bei 2 (von 15) Verss. erhalten, als eine Lsg. von 1,6 g Thymin in 8 cem k. rauchender HNO_3 über Nacht bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen wurde. Große, durchscheinende Krystallblöcke, die bei 183—185° kein Anzeichen des Schm. zeigen, sich aber bei 230 bis 235° zers. Beim Umkrystallisieren aus W. oder A. werden sie nicht in die α -Modifikation übergeführt. Nach 8-monatlichem Stehen im Exsiccator war die α -Modifikation unverändert geblieben, während die β -Modifikation in derselben Zeit quantitativ in die bei 183—185° schm. α Modifikation übergegangen war. Bei der Reduktion mit Sn und HCl geht die β -Modifikation, wie die α -Modifikation, in Thymin über, das beim Auflösen in rauchender HNO_3 wieder α -Oxy-nitrohydrothymin gibt. (Amer. Chem. Journ. 40. 19—36. Juli. [18/1.] New Haven. Conn., SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

Edith G. Willcock, *Krystallinisches Eieralbumin*. Durch eine unbedeutende Modifikation der Sulfatprobe bei der Darst. des krystallisierten Eiereiweiß nach HOPKINS (Journ. of Physiol. 25. 306) erhält Vf. ein krystallinisches Prod., dessen spezifisches Drehungsvermögen um ca. 1° größer ist. Um aus der essigsäuren Lsg. das Albumin krystallinisch zu erhalten, kann man MgSO_4 in gleicher Weise wie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ benutzen. Bei dem in schwach saurer oder alkal. Lsg. sich befindlichen Eiweiß scheint eine salzhähnliche Bindung mit der S. oder dem Alkali zu existieren, wenigstens wandert der Proteinkomplex in saurer Lsg. zur Kathode, in alkal. zur Anode. (Journ. of Physiol. 37. 27—36. 6/5. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

W. Pauli, *Kolloidchemische Studien am Eiweiß*. (Cf. Naturw. Rundsch. 21. 3 u. 17; C. 1906 I. 376; Beitr. z. chem. Physiol u. Pathol. 10. 54; C. 1907. II. 876.) Die zum großen Teil gemeinsam mit Hans Handovsky ausgeführten Verss. bezwecken, die Kenntnisse von den Beziehungen der Eiweißkörper zu den Salzen weiter auszubauen unter möglicher Annäherung an die Verhältnisse im Organismus. Die Auffassung vieler Beobachtungen als Folgen von Oberflächenwrkgg. hat sich dabei überaus bewährt.

I. Die Neutralsalze der Alkali- und Erdalkalimetalle in Konzentrationen bis $\frac{6}{100}$ -n. erhöhen ausnahmslos den Koagulationspunkt von neutralem, amphoterem Eiweiß, wirken also im Sinne einer Hemmung der Hitzeagerinnung. Diese Hemmung ist bei niederen Salzkonzentrationen relativ stärker als bei höheren. Die Versuchsergebnisse sind sehr gut durch die Adsorptionsformel darstellbar. Die Hemmung der Hitzekoagulation kann daher als eine Wrkg. von an der Oberfläche der Eiweißteilchen adsorbiertem Eiweiß aufgefaßt werden.

II. Da die innere Reibung einer Eiweißlsg. unter sonst gleichen Umständen bei gleicher Zahl und Größe der Kolloidteilchen von der Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen abhängt, findet infolge der geringeren Reibung der Salzteilechen eine Abnahme der Eiweißviscosität statt. Stoffe (Rohr- u. Traubenzucker), die die Hitze-koagulation nicht hemmen, erniedrigen auch die Viscosität nicht.

Nach Verss. mit Leo Brüll wird die Alkohol-fällung von amphoterem Eiweiß durch neutrale Elektrolyte und Nichtelektrolyte ebenso wie die Hitze-gerinnung beeinflusst.

III. Bei höheren Salzkonzentrationen tritt zu der durch die Adsorption von Salz erniedrigten Eiweißviscosität die Reibung der zwischen den Eiweißpartikelchen befindlichen Salzteilchen hinzu. Von 0,1- bis 1-, resp. 2-n. wird der Zuwachs der Hemmung der Hitze-gerinnung immer geringer. Die Koagulationshemmung bleibt dann bei den Alkalichloriden, -bromiden, -nitraten zwischen 2- und 5-n. ziemlich konstant, erreicht bei der Gruppe der stark eiweiß-fällenden Salze (Fluoride, Sulfate, Nitrate, Acetate) zwischen 1- u. 3-n. ein Maximum, nach welchem der Koagulationspunkt selbst unter den von reinem Eiweiß sinken kann, wächst bei Rhodaniden u. Jodiden oberhalb 1- oder 2-n. rasch bis zu einer vollständigen Hemmung bei 2- oder 3 n. Eine mit Alkalirhodanid versetzte, beim Kochen klar gebliebene Eiweiß-lsg. koaguliert stark beim Dialysieren; das Salz hat also nicht die chemische irreversible Veränderung des Eiweißes, sondern die Zusammenflockung der in der Hitze denaturierten Teilchen unterdrückt. Ferner steigt die Koagulationshemmung bei NH_4 , Na, K, Mg oberhalb 1-n. langsam (Fällung reversibel durch Verdünnen), zeigt bei Li, Ca, Sr, Ba ein Maximum bei 1–0,5-n. (Fällung nicht reversibel) bei Li nur anfangs.)

IV. Versetzt man das amphotere Eiweiß mit S. oder Lauge, so nimmt es eine elektrische Ladung an, deren Zeichen an der Wanderungsrichtung im elektrischen Strome erkannt wird, ein Vorgang, der mit der Salz-bildung, z. B. von NH_3 u. HCl in Parallele gestellt werden kann. Das Eiweiß erfährt dabei eine mächtige Steigerung der Viscosität. Bei Zusatz von S findet sich ein Maximum (bei $\frac{2}{100}$ -n. S.), nach welchem die Viscosität schnell wieder abfällt. Nach Verss. von Karl Schorr tritt die Alkohol-fällbarkeit des Eiweißes, die durch Zusatz von etwas S. oder Alkali verloren geht, bei einem Überschuss an S., bzw. Alkali wieder hervor.

V. Vf. knüpft an seine Beobachtungen noch einige Bemerkungen über deren physiologische Dignität. Interessenten müssen bezüglich derselben auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3, 2–13. Juli. [2/7.*] Wien. Biol. Versuchsanstalt [physik.-chem. Abt.]) GROSCHUFF.

L. Hugononq und A. Morel, Beitrag zur Kenntnis der Konstitution der Nucleoproteide. Untersuchungen über die Bestandteile des Pepsins. (Vgl. S. 332.) Das zur Hydrolyse benutzte Pepsin enthielt noch 25%, W. u. 3,72% Asche, ferner 0,45% Tyrosin u. 0,8% eines Gemisches von Leucin u. Valin. Die zum Teil mit 50%ig. H_2SO_4 , zum Teil mit 30%ig. HCl , zum Teil mit 25%ig. HF ausgeführte Hydrolyse ergab, auf 100 Tle. trockenes, aschefreies Pepsin berechnet, 1,7% Tyrosin, 3,2% Alanin, 7,5% Valin, 11,4% Leucin, 2,2% Phenylalanin, 0,4% Pseudohistidin, 6,5% Lysin, 0,5% Pseudolysin, 2,0% Arginin, 0,5% Adenin, weniger als 0,01% Xanthin, 0,2% Guanin, 1,4% Glucosamin. Glykokoll, Aspartertsäure, Glutaminsäure, Serin, Prolin, Cystin, Diaminododecanonsäure wurden unter den Spaltungsprodd. nicht aufgefunden. Histidin fehlte ebenfalls, dagegen ließ sich aus der Gruppe der durch Silber fällbaren Diamine ein Pseudohistidin, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$, isolieren. In der Mutter-lauge des Lysin-pikrats fanden sich 2 in voluminösen Prismen kristallisierende Pikrate, von denen das eine vom F. 216° sich von einem Körper $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3$ ableitet, in dem anscheinend ein Dipeptid aus Lysin und Glutaminsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2$, vorliegt. Pyrimidinkörper fehlten ebenfalls unter den Spaltungs-prodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 212–14. [20/7.*]) DÜSTERBEHN.

D. Lawrow, Zur Kenntnis der Koagulosen. III. Mitteilung. In Übereinstimmung mit früheren Verss. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 1; C. 1907. II. 1535) konnte

Vf. auch beim *krySTALLISIERTEN EIERALBUMIN* durch mehr oder weniger lange fortgesetzte künstliche peptische Verdauung *Koagulosen* von 2 Haupttypen, vom Typus der Albumosen („Koalbumosen“) und vom Typus der Polypeptide („Koapeptide“) erhalten. Über die Einzelheiten cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 343—62. 28/7. [4/6.] Jurjew. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

G. Ciamician und C. Ravenna, Über das Vorkommen einiger organischer Substanzen in den Pflanzen. I. Mitteilung. Verss. mit Benzaldehyd u. Amygdalin, Saligenin (Salicylalkohol) und Salicin, Hydrochinon und Arbutin, Methylsalicylat, Benzylalkohol u. mit Vanillin ergaben, daß die drei Glucoside, Amygdalin, Salicin und Arbutin, vom Mais und von Bohnen weit besser vertragen wurden, als die in den Glucosiden enthaltenen aromatischen Bestandteile. Pflanzen, in die man Benzaldehyd, Saligenin und Hydrochinon einführte, gingen innerhalb von 3 Tagen zugrunde, während bei Einführung der entsprechenden Glucoside die Kulturen zur völligen Reife gelangen konnten. Am geeignetsten erwies sich die Inokulationsmethode, um das Verhalten der weiter nicht sehr giftigen Substanzen zu prüfen. Aber auch bei den giftigeren Bestandteilen wird man wohl dieselbe Methode anwenden können, indem man die Pflanzen durch kleinere Dosen allmählich an die einzuführende Substanz gewöhnt. Die drei erwähnten Glucoside wurden, in den Mais eingeführt, z. T. durch Hydrolyse gespalten und, wie es scheint, von der Pflanze ausgenützt. Jedenfalls ließ sich nie mehr als $\frac{1}{4}$ der eingeführten Substanz extrahieren, im Falle des Amygdalins sogar kaum $\frac{1}{10}$. Salicin u. Arbutin fanden sich im Mais in weit geringerer Menge wieder, als ihre Hydrolyseprodukte, d. h. die entsprechenden aromatischen Verb. Demgemäß fanden sich auch, als die am besten vertragenen aromatischen Substanzen, Salicyl- und Benzylalkohol, von den Bohnen langsam absorbiert wurden, die Alkohole zum Hauptteil im freien Zustande, z. T. aber in einer Verbindungsform, in der sie wie die Glucoside durch Emulsin gespalten wurden. Sollte es sich hierbei wirklich um glucosidartige Verb. handeln, so wäre anscheinend in den Pflanzen oder wenigstens in denen, die n. Glucosid enthalten, zwischen diesem und seinen Hydrolyseprod. eine Art chemischen Gleichgewichts anzunehmen, wie es auch für die Zucker- u. Fettstoffe festgestellt ist. Höchstwahrscheinlich sind die Glucoside als Reservematerial für diejenigen Stoffe anzusehen, welche für sich selbst, wenn sie in freiem Zustande sich anhäufen sollten, giftig wirken würden oder wenigstens von den Pflanzen schlecht vertragen werden würden. (Gaz. chim. ital. 38. I. 682—97. 30/6. [Januar.] Bologna.) ROTH-Cöthen.

Ed. Verschaffelt, Blumenduft. Es werden die über Blumendüfte ausgeführten chemischen Unters. besprochen, und die von den verschiedenen Forschern aufgefundenen Ergebnisse zusammengestellt. Anschließend werden einige mit der Ausdünstung von Duft seitens der Pflanzen zusammenhängende physiologische Fragen behandelt, insbesondere die Frage, ob die Blüte über eine bestimmte, sich allmählich erschöpfende Menge Duftstoff verfügt, oder ob in gleichem Maße, wie diese Stoffe ausgedünstet werden, auch eine Neubildung derselben erfolgt. Nach den Unters. von HESSE über *Enfleurage* muß diese Frage in letztgenanntem Sinne beantwortet werden. In welchen Teilen der Pflanze die riechenden Stoffe entstehen, darüber sind bisher systematische Unters. noch nicht ausgeführt worden; da bestimmte, dufterzeugende Drüsenzellen sich nicht haben nachweisen lassen, so muß man vermuten, daß die gleichen Zellen, welche den Duft an die umgebende Luft

abgeben, nämlich die Oberhautzellen, auch bei der Erzeugung der riechenden Stoffe die Hauptrolle spielen. (Chemisch Weekblad 5. 441—58. 20/6.) HENLE.

Eng. Charabot und G. Laloue, *Der Mechanismus der Verteilung der Riechstoffe bei der Pflanze*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 144—45. [13/7.*]. — C. 1908. II. 333; ROURE-BERTRAND fils.) DÜSTERBEHN.

W. Schkatelow, *Über eine rechtsdrehende Harzsäure*. Läßt man rohe β -Sylvinsäure (Moniteur scient. [4] 22. I. 217; C. 1908. I. 2098) aus ihrer mit SO_2 gesättigten Lsg. auskrystallisieren, so hinterbleibt eine Mutterlauge, die nach einiger Zeit *d*-Sylvinsäure als krystallinisches Pulver ausfallen läßt. Durch Umkrystallisieren aus A. erhält man diese Verb. in rechtwinkligen Platten, die in Alkalien ll. sind und $\alpha_D = +78^\circ$ zeigen. (Moniteur scient. [4] 22. II. 548. August.) HENLE.

I. W. Brandel, *Pflanzenfarbstoffe*. (Forts. von S. 527.) Fortsetzung der historischen Darlegung der Theorien über die durch natürliche Farbstoffe bewirkte Färbung der Pflanzen. (Pharmaceut. Review 26. 185—86. Juni. 215—20. Juli.) HELLE.

George Ralph Mines, *Über das Munchi-Pfeilgift und Strophantin*. Die von FRÖHLICH (Journ. of Physiol. 32. 319; C. 1905. I. 1661) gemachten Beobachtungen über Munchi-Pfeilgift werden in verschiedener Richtung korrigiert. Es wird festgestellt, daß der hauptsächlich giftige, in W. l. Bestandteil des Giftes das Strophantinglucosid ist. Die toxische Wrkg. wird durch Kochen nicht verändert. Der Einfluß des Giftes auf verschiedene Organe des Frosches (Herz, Muskel, Rückenmark) wird beschrieben und im wesentlichen analog der Strophantinwrkg. befunden. (Journ. of Physiol. 37. 37—49. 6/5. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

K. Makoshi, *Über die Alkaloide der chinesischen Corydalisknollen*. Zur Abscheidung der in den chinesischen Corydalisknollen (*Corydalis ambigua*) enthaltenen Alkaloide wurde das Drogenpulver mit 96%ig. A. erschöpft und das zum Sirup eingedampfte Extrakt (Ausbeute 10%) in geeigneter Weise weiter verarbeitet. Unter Aufwendung von viel Zeit und Mühe gelang es dem Vf., aus dem Extrakt *Corydalin*, *Dehydrocorydalin*, *Corybulbin*, *Protopin* und 2 neue Alkaloide zu isolieren. Das natürliche Dehydrocorydalinchlorid besaß die Zus. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; von den 5 Mol. Krystallwasser wurden jedoch im Vakuum nur 4 Mol. abgegeben. Das korrespondierende Nitrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{NO}_3$, krystallisierte mit 4 Mol. Krystallwasser, während ZIEGENBEIN in dem künstlich dargestellten Nitrat nur 2 Mol. W. gefunden hatte.

Alkaloid I., zeigt wie das Berberin den Charakter einer Ammoniumbase. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rote Nadeln aus sd. A., ll. mit roter Farbe in h. W., swl. in salzsäurehaltigem W., wird durch NH_3 aus der wss. Lsg. nicht gefällt, durch starke Natronlauge zwar in Form weißer Flocken gefällt, zugleich aber auch verändert. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NCl} \cdot \text{AuCl}_3$, dunkel rotbraune Nadeln aus A., zers. sich oberhalb 280° , ohne zu schm. Durch Zn und HCl wird die verd. alkoh. Lsg. des Chlorids zur Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, farblose Nadeln aus h. A., F. $218—219^\circ$, reduziert. — *Alkaloid II.*, kompakte, grauweiße Nadeln aus A.-Chlf., F. $197—199^\circ$, wird durch H_2SO_4 grau-braun bis rotviolett, durch ERDMANN'S Reagens grün bis schmutzig grün, durch FRÖHDE'S Reagens tief grün, durch MANDELIN'S Reagens grün bis blau gefärbt. — Das Chlorhydrat des Protopins krystallisierte entweder mit 6 Mol. Krystallwasser oder wasserfrei, das Pt-Doppelsalz mit 4 Mol. Krystallwasser. Das Golddoppelsalz enthält in amorphem Zustande 1 Mol. W. u. krystallisierte aus sd. A. in rotbraunen, warzenförmigen Kryställchen, denen etwas metallisches Au beigemischt war. (Arch. der Pharm. 246. 381—400. 24/7. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

A. Tschirch und J. F. A. Pool, *Vergleichende Studien über die Rinden von Rhamnus Frangula und Rhamnus Purshiana*. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit folgenden Fragen. 1. Welche Oxymethylanthrachinone finden sich in der Rinde von Rhamnus Frangula und Rhamnus Purshiana? — 2. Sind die Emodine der beiden Drogen miteinander identisch? — 3. Ist die Wertbestimmungsmethode mit p-Nitrodiazobenzol nach TSCHIRCH und EDNER (Arch. der Pharm. 245. 150; C. 1907. I. 1811) direkt auf die Rhamnusdrogen übertragbar? — 4. Wird die Menge der extrahierbaren, wirksamen Oxymethylanthrachinone durch Zusatz von Magnesia beeinflusst? — Die Ergebnisse waren folgende. Aus der Rinde von Rhamnus Frangula wurde Frangulaemodin und ein wahrscheinlich mit Chrysophanol identischer Körper vom F. 165°, aus der Rinde von Rhamnus Purshiana Cascaraemodin isoliert, während Rhein in beiden Rinden fehlte. *Frangulaemodin* und *Cascaraemodin* erwiesen sich als identisch. Die von TSCHIRCH und EDNER für Rhabarber ausgearbeitete Wertbestimmungsmethode ist nicht ohne weiteres auf die Rhamnusdrogen übertragbar; bei Sagradarinde ist der colorimetrischen Methode von WARIN (Journ. Pharm. et Chim. [6], 21. 253; C. 1905. I. 966) mehr Gewicht beizulegen. Die Menge an Gesamt-oxymethylanthrachinonen (III.) im verd.-alkoh. Extrakt der beiden Rinden wird durch die Ggw. von Magnesia nicht viel beeinflusst, die Menge an gebundenen Oxymethylanthrachinonen (II.) dagegen erhöht. I. bedeutet die Menge an freien Oxymethylanthrachinonen:

	Extrakt ohne Zusatz von Magnesia dargestellt			Extrakt unter Zusatz von 5% Magnesia dargestellt		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Rhamnus Frangula	1,40	1,84	3,24	0,75	2,24	2,99
Rhamnus Purshiana	0,60	0,20	0,80	0,18	0,50	0,68
Rhabarber	1,10	2,47	3,57	0,43	2,53	2,96

Da nach TSCHIRCH'S Ansicht die Wirksamkeit des Extrakts weniger auf den freien als vielmehr auf den gebundenen Oxymethylanthrachinonen beruht, so ergibt sich aus den obigen Werten, daß diese Wirksamkeit nicht vermindert wird, wenn man zur Beseitigung der Bitterkeit bei der Extraktbereitung Magnesia zusetzt. (Arch. der Pharm. 246. 315—25. 6/6. u. 24/7. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. M. Albahary, *Chemische Untersuchung des Reifeprozesses des Lycopersicum esculentum (Tomate)*. Vf. hat nach der von ihm ausgearbeiteten Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 336; C. 1908. I. 1425) die Tomate in 3 verschiedenen Reifestadien, und zwar: 1. die grüne Frucht vor dem Erscheinen der Kerne im Fruchtfleisch, 2. die grüne Frucht mit völlig ausgebildeten Kernen, 3. die rote, völlig reife Frucht analysiert u. folgendes gefunden. In dem Maße wie der Reifeprozess fortschreitet, nimmt der Gehalt an organischen SS., Zucker, Stärke u. nicht proteinartigen N-Substanzen zu, während der Gehalt an Proteinstoffen u. Cellulose rasch sinkt, um gegen das Ende des Reifeprozesses ziemlich stationär zu werden. Wahrscheinlich bilden sich bei der Tomate demnach zuerst Proteinstoffe und Cellulose; in einem gewissen Vegetationsstadium zerfallen alsdann die Proteinstoffe in Aminosäuren und darauf in SS. Die so gebildeten SS. verwandeln, unterstützt durch atmosphärische Wärme und Sonnenlicht, die Cellulose nach und nach in Stärke u. Zucker. — Die Analyseergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 146—47. [13/7.*]) DÜSTERBEHN.

Oscar Loew, *Kakao- und Kaffeefermentierung*. Der Fermentierungsprozeß wird hauptsächlich durch Hefezellen bedingt, die sich in dem ausfließenden Zuckersaft der Kakaobohne sehr rasch vermehren, unter B. von A. u. CO₂. Weiterhin sind Bakterien an der Fermentierung beteiligt, die den A. zu Essigsäure verbrennen. Gleichzeitig beobachtet man eine Steigerung der Temp., wobei die Samen absterben. Das schleimige Gewebe, in welchem die Samen eingebettet sind, fließt ab und sammelt sich am Boden der Gärbottige an. Das Entfernen dieses Gewebes ist der Hauptzweck der Gärung, denn der Same läßt sich dann leichter trocknen. Auch die Gärung der Kaffeebohnen verfolgt denselben Zweck. Weiterhin läßt sich bei den Kakaobohnen eine Oxydation des Tannins durch Oxydasen feststellen, wodurch die braune Farbe der Bohnen entsteht. Der Geschmack und das Aroma wird sowohl durch die Oxydasen als auch durch das Rösten bedingt. Die Fermentierung des Kaffees bewirkt vornehmlich ein leichtes Entfernen der Pergamenthülle und der Schalen, welche maschinell entfernt werden. Auch beim Kaffee tritt erst eine Hefegärung u. dann Bakterienwrkg. ein. Die hierbei entstehende Essigsäure verändert die Farbe der Bohnen. (Annual Report of the Porto Rico Agricult. Experiment. Stat. 1907. 41—55. U. S. Depart. of Agriculture. Office of Exper. Stat. Sep.)

BRAHM.

André Mayer und Georges Schaeffer, *Über die Bildung in vivo und in vitro von Präcipitinen für das Ovalbumin, ausgehend von chemisch definierten Antigenen*. Bei mehreren von Cytolyse begleiteten Prozessen (Inanition, Chloroformvergiftung, Fleischnahrung, Abszeßbildung, Peritonitis) produziert das Kaninchen *Ovalbuminpräcipitine*. Vf. glaubt, daß die präcipitierende Eigenschaft an die Ggw. autolytischer Zersetzungsprodd. gebunden ist, und daß die Fettsäuren dabei eine Rolle spielen. Durch Injektion von Fettsäuren ihrer Na-Salze u. Ester in den Kreislauf des Kaninchens erhält Vf. ein spezifisches Ovalbuminpräcipitin. Auch in vitro erhält das Kaninchenserum diese präcipitierende Eigenschaft, wenn man ihm dieselben chemischen Substanzen direkt beifügt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 311—13. [3/8.*])

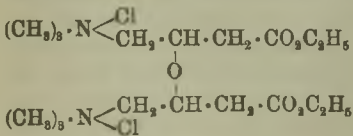
GUGGENHEIM.

A. E. Boycott und G. C. C. Damant, *Notiz über das Gesamtfett von Ratten, Meerschweinchen und Mäusen*. Fettbestst. dieser Tiere ergaben einen im Vergleich zu größeren Säugetieren kleinen Fettgehalt. Dieser nimmt zu mit dem Alter und scheint bei Weibchen größer zu sein als bei männlichen Tieren. (Journ. of Physiol. 37. 25—26. 6/5. GORDON Lab. GUYS Hospital.)

GUGGENHEIM.

B. Krimberg, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. Über die Beziehung des Oblitins zum Carnitin*. (Vgl. S. 81 und Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 514; C. 1908. I. 141.) Nach der Vermutung KUTSCHERS (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 331; 49. 47; C. 1906. II. 613. 1395) sind im Oblitinmolekül zwei verkuppelte Novain- (= Carnitin-) Reste enthalten. Das Oblitin entstände demnach aus zwei Carnitin- (γ -Trimethoxybutyrobetain) Molekülen unter Austritt von einem Mol. H₂O („Dicarnitin“). Gleichzeitig mit dieser B. sind die Bedingungen für die B.

eines Äthylesters vorhanden, dessen Chlorhydrat die nebenstehende Konstitution hätte. Auf Grund dieser Konstitution ist die Vermutung zulässig, daß vielleicht beim Einengen einer stark sauren alkoh. Carnitinslg. zuerst sich das Dicarnitin bilden wird, das dann in den Diäthylester übergeht. Der Vers., aus



dem Carnitin unter den erwähnten Bedingungen das Oblitin zu gewinnen, gelang tatsächlich. 0,7 g Carnitingoldchlorid, C₇H₁₆NO₃Cl · AuCl₃, und 1,4 g Carnitinqueck-

silberchlorid, $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2HgCl_2$, wurden mit H_2S zers., die stark saure Fl. auf dem Wasserbad stark eingeengt, der Rückstand mit viel 96%ig. A. versetzt, die alkoh. Lsg. eingeengt unter Zusatz einiger Tropfen konz. HCl , der Rückstand in A. gel., die Lsg. mit alkoh. Platinchlorwasserstoffsäure ausgefällt. Der Nd., aus h. W. umkrystallisiert, orangerote Täfelchen, resp. Nadelchen; (0,47 g) ll. in h., wl. in k. W. Zus. $C_{18}H_{33}N_3O_6Cl_6Pt$, mit der des Oblitinchloroplatinats übereinstimmend. Schm. bei $220-222^\circ$ unter Zers. — Das *Oblitin* ist demnach ein Diäthylester des Carnitins von der angegebenen Konstitution. Nach dieser muß die richtige Zus. des *Oblitinchloroplatinats* $C_{18}H_{33}N_3O_6Cl_6 \cdot PtCl_4$ u. die des *Chloroaurats* $C_{18}H_{33}N_3O_6Cl_2 \cdot 2AuCl_3$ sein. Das Oblitin ist kein präformierter Bestandteil des Fleischextraktes, sondern ein künstliches Prod. aus dem Carnitin. — Außer dem Carnitin (resp. Novain) ist für keinen der von KUTSCHER aus dem Fleischextrakt isolierten Körper die absolute Garantie vorhanden, daß diese präformierte Bestandteile desselben sind. — Was die B. des Carnitins im Organismus anlangt, so ist diese wahrscheinlich eine oxydative, wobei der eine Baustein die β -Oxybuttersäure sein könnte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 417—24. 28/7. [19/6.] Heidelberg.) RONA.

J. Seemann, *Zur Technik der unpolarisierbaren Elektroden und über die Bedeutung der Färbbarkeitsänderung tierischer Gewebe durch elektrische Polarisation*. Vf. kommt zu folgenden Schlüssen. Die Veränderung der Färbbarkeit unter dem Einflusse des elektrischen Stromes hat mit dem Material des tierischen lebenden Gewebes als solchem nichts zu tun. — Die gebräuchlichen unpolarisierbaren Pfropfelektroden aus ungebranntem Ton lassen, wie sich färberisch nachweisen läßt, die irritablen Gewebe bei Stromdurchleitung nicht unverändert. Für exakte Unterss. wird es in Zukunft gut sein, stets Elektroden aus gewaschenem und gebranntem Ton oder tüchtig geglühter Tonerde anzuwenden. (Ztschr. f. Biologie 51. 310—16. Gießen. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

T. Tanaka, *Über die Viscosität, Gefrierpunktserniedrigung, Acidität und elektrische Leitfähigkeit des normalen Harns und des Phlorrhizindiabetes-harns von Japanern*. Vf. untersucht, ob bestimmte pathologische Vorgänge (Phlorrhizindiabetes) die physikalisch-chemischen Konstanten des Harns so verändern, daß vielleicht eine diagnostische Verwertung möglich ist. Die D. des Phlorrhizindiabetes-harns ist größer als die D. des normalen. Wenn man aber von der D. des Phlorrhizindiabetes-harns die D. der wss. Lsg. seines Zuckergehalts abzieht, so ist beim Diabetes-harn die D. durchschnittlich 0,003 kleiner als die D. des normalen Harns. Die Viscosität des Diabetes-harns ist stets größer, die elektrische Leitfähigkeit und die Gefrierpunktserniedrigung etwas kleiner als die entsprechenden Konstanten des normalen Harns. Die Acidität ist schwankend u. zeigt keinen merklichen Zusammenhang mit der Viscosität. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 1—19. Tokyo. K. Dermatourologische Univ.-Klinik.) GUGGENHEIM.

E. Choay, *Einfluß der Darstellungsweise auf die Wirksamkeit der apotherapeutischen Extrakte*. Der Zubereitungsmodus der Extrakte ist von bedeutendem Einfluß auf die Konservierung ihrer ursprünglichen Eigenschaften. Es wird gezeigt, daß die peptolytische, amylo- u. lipolytische Wirksamkeit der Pankreaspulpa bedeutend intensiver ist, wenn die Trocknung im Vakuum bei niedriger Temp. vor sich geht. Dieses Verf. ist das einzige, welches tiefergehende sekundäre (autolytische) Modifikationen der Extrakte verhindert. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 56—69. 16/7.) GUGGENHEIM.

B. P. Babkin und W. W. Sawitsch, *Zur Frage über den Gehalt an festen*

Bestandteilen in dem auf verschiedene Sekretionserreger erhaltenen pankreatischen Saft. Vff. stellen in Übereinstimmung mit früheren von A. A. WALTHER ausgeführten Verss. fest, daß die Pankreasdrüse auf jeden Erreger mit der Produktion eines Saftes von bestimmtem Gehalt an festen Bestandteilen unabhängig von der Sekretionsgeschwindigkeit reagiert: der durch HCl-Wirkung erhaltene Saft enthält wenig festen Rückstand, der durch Reizung der N. vagi erhaltene hingegen viel, und zwar fällt dieser Zuwachs hauptsächlich den organischen Substanzen zu. Die Menge des festen Rückstandes steht in umgekehrtem Verhältnis zur Sekretionsgeschwindigkeit des Saftes. Über die Daten cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 321—42. 28/7. [4/6.] St. Petersburg. Physiol. Lab. der kais. Militär-Med. Akad.)

RONA.

D. Noël Paton, B. P. Watson und James Kerr, Der Ursprung der amniotischen und allantoischen Flüssigkeiten in den Muttergefäßen. Die Allantois- und Amnionflüssigkeiten können auf Grund der von den Vff. ausgeführten anatomischen und chem.-physiologischen Unterss. nicht von der Mutter herrühren. Substanzen, wie Farbstoffe, Jodide, die in die mütterlichen Gefäße bei Tieren injiziert wurden, erschienen erst nach dem Passieren des Fötus in den erwähnten Fll. Die letzteren sind nicht als Transsudate aus den Allantoisgefäßen anzusehen; das geht schon daraus hervor, daß sich weder in der Allantoisflüssigkeit des Hundes, noch in der Amnionflüssigkeit des Schafes Blutplasmaproteine nachweisen ließen. Vff. bestimmten ferner die molekulare Konzentration dieser Fll. und ihre chemischen Veränderungen während der Schwangerschaft; auch die Resultate dieser Verss. lassen den Schluß zu, daß es sich nicht um Transsudate handelt. Die Amnion- und Allantoisflüssigkeiten werden vielmehr von der fötalen Niere als Harn ausgeschieden, denn sie enthalten große Mengen N in Form von Harnstoff, auch wurde spektroskopisch Urobilin in ihnen nachgewiesen. In den Fll. ließen sich, je nach der Tierart, verschiedene Mengen von Lävulose auffinden; diese ist aber im fötalen Harn und Blut vorhanden. Schließlich spricht für diese Auffassung auch noch der Gehalt der Fll. an Mineralsalzen. (Transact. of the Roy. Soc. of Edinburgh 46. I. 71—102. Sep. v. Vff.)

PROSKAUER.

Jacques Loeb, Weitere Versuche über die Entwicklungserregung des Seeigelees durch das Blutserum von Säugetieren. Vf. faßt die Ergebnisse der Unters. (cf. C. 1908. I. 1719) wie folgt zusammen. Rinderserum u. das Blutserum des Schweines ebenso wie das Serum des Kaninchens sind imstande, die Membranbildung beim Seeigelei und damit die Entw. desselben hervorzurufen. Bei Erwärmung der Eier auf 31 oder 32° tritt eine plötzliche Zunahme der Empfindlichkeit derselben gegen die Wrkg. des Blutsersums ein. — Die entwicklungs-erregende Substanz des Blutsersums ist relativ hitzebeständig, da ihre Wirksamkeit durch eine Erwärmung auf 73° nicht abgeschwächt wird. Es sprechen Gründe gegen die Annahme, daß die wirksame Substanz des Serums eine Fettsäure oder eine Seife ist. — Die entwicklungs-erregende Wrkg. des Säugetierserums auf das Seeigelei wird durch den Zusatz von Strontiumchlorid erheblich erhöht. Viermaliges Ausschütteln des Serums mit Ä. schwächt die Wirksamkeit des Ä. nicht ab. Fällt man das Serum mit Aceton, so gibt der Nd. nach dem Trocknen an Seewasser eine Substanz ab, die ungefähr ebenso wirksam ist wie das natürliche Serum. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 37—51. 5/8. Berkeley. Cal. HERZSTEIN Research. Lab. of the Univ. of California.)

RONA.

J. H. Kastle, Über das ausnutzbare Alkali in der Asche der Frauen- und Kuhmilch und dessen Beziehung zur Ernährung des Kindes. Von der Voraussetzung ausgehend, daß nur diejenigen basischen Stoffe der Milch, die in organischer Bindung oder mit organischen SS. und Eiweißstoffen zusammen vorkommen, im

Stoffwechsel ausgenutzt werden, untersuchte Vf. eine Reihe von Milchproben (Frauen- und Kuhmilch) in nachstehender Weise. 5 g Milch werden nach dem Eintrocknen auf dem Dampfbade verascht bis alle Kohle verbrannt ist. Die gewogene Asche wird mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl oder H_2SO_4 versetzt und bis zur Entfernung der CO_2 erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zurücktitriert unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator. Kuhmilch und Frauenmilch zeigten denselben Alkaligehalt bei Benutzung von Phenolphthalein als Indicator. In Übereinstimmung mit anderen Autoren findet Vf., daß Frauenmilch einen relativ höheren Gehalt an ausnutzbaren Mineralstoffen hat als Kuhmilch u. mithin den Organismus des Kindes im Verhältnis zum Eiweiß einen viel höheren Prozentsatz an ausnutzbaren Salzen zuführt. Weiterhin enthält die Frauenmilch weniger Eiweiß u. ein leichter resorbierbares Fett als Kuhmilch. Abschließend hieran bespricht Vf. eingehend die Ernährungsverhältnisse beim Kind. Einzelheiten und zahlreiche Tabellen sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 22. 284—308. 1/7. Washington. U. S. Public Health and Marine Hospital Service, Division of Chem. Hygien. Lab.)

BRAHM.

Ernst J. Lesser, *Die Wärmeabgabe der Frösche in Luft und in sauerstofffreien Medien.* (Ein experimenteller Beweis, daß die CO_2 -Produktion der Frösche im sauerstofffreien Raum nicht auf Kosten gespeicherten Sauerstoffs geschieht.) Beim Leben ohne Sauerstoff führt die Annahme von Spaltungs- oder Gärungsprozessen zu der Folgerung, daß einmal die Wärmeproduktion bei der Anoxybiose erheblich vermindert ist, zweitens, daß sich kohlenstoffreiche und sauerstoffarme Zersetzungsprodd. in größerer Menge in den Geweben der Organismen finden lassen. Bei der Annahme einer „Sauerstoffspeicherung“ muß der zur CO_2 -Bildung führende Prozeß vor und nach der Entziehung des O_2 derselbe sein, hat demnach dieselbe Wärmetönung. — Best. des respiratorischen Quotienten an Regenwürmern vor und nach der O_2 -Entziehung führte, entsprechend der Auffassung der Anoxybiose als Gärungsprozeß, zu dem Resultat, daß in der Zeit der Erholung der zu Erzeugung der gleichen CO_2 -Menge nötige O_2 ganz erheblich größer ist als vor der Anoxybiose. Doch kann der respiratorische Quotient auch im Sinne einer „Sauerstoffspeicherung“ gedeutet werden. Entscheidung können hingegen calorimetrische Verss. bringen. Vf. beschreibt Verss. (am Frosch), bei welchen die Wärmeabgabe pro 1 mg CO_2 in Luft verglichen wurde mit der Wärmeabgabe pro 1 mg CO_2 , wenn das umgebende Medium sauerstofffrei war. Benutzt wurde dazu das Eiscalorimeter von BAUSEN in der Modifikation von SCHULLER u. WARTHA (cf. Original). Die Verss. zeigen, daß der anoxybiotisch zur CO_2 -Bildung führende Prozeß eine geringere Wärmetönung hat, als der oxybiotische. Der Mittelwert der pro 1 mg CO_2 abgegebenen Calorien beträgt in Luft 4,5 g-Cal., im anoxybiotischen Vers. 1,6 g-Cal., d. h. ohne Eingreifen des Luft- O_2 in den zur CO_2 -Bildung führenden Prozeß werden pro 1 mg CO_2 nur 35% der oxybiotisch entwickelten Wärme frei. Bemerkenswert ist ferner die in den ersten Stunden der Anoxybiose stark gesteigerten Ausgabe von CO_2 . — Diese Verss. beweisen, daß das Leben ohne O_2 auch beim kaltblütigen Wirbeltier mit quergestreifter Muskulatur durch „Sauerstoffspeicherung“ nicht erklärt werden kann. (Ztschr. f. Biologie 51. 287—309. Halle a. S. Physiol. Inst.)

RONA.

Charles D. Snyder, *Der Temperaturkoeffizient der Resorption bei tierischen Membranen.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Verss. handeln über den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit der Wasserresorption bei Fröschen, die zuerst an Gewicht durch Trocknen abgenommen haben und dann später bei verschiedenen Temp. wieder in W. gesetzt wurden. Der Temperaturkoeffizient der Hautresorption liegt für ein Intervall von 10° zwischen 2 und 3. Er ist bei verschiedenen Individuen ungefähr konstant. Von der Zirkulation scheint er nicht ab-

hängig zu sein. Wenn man mit den überlebenden Froschhäuten selbst experimentiert, so findet man für den Temperaturkoeffizienten der Wasserresorption ungefähr dieselbe Zahl wie bei den am Tier vorgenommenen Verss. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 236—42. 11/7. [18/6.] Baltimore. Physiol. Lab. der JOHN HOPKINS Univ.)
GUGGENHEIM.

Martin H. Fischer, *Über die Analogie zwischen der Wasserabsorption durch Fibrin und durch Muskel*. Die Verss. (Amer. Journ. Physiol. 20. 330; C. 1908. I. 1400) liefern einen Beweis, daß die Absorption u. Sekretion von W. durch Tier- und Pflanzengewebe zum großen Teil durch die veränderbare Affinität der Kolloide für W. bedingt ist. Im besonderen ergab sich, daß der Froschmuskel in der Lsg. irgend einer S. mehr quillt als im reinen W.; die Quellung ist bei verschiedenen SS. verschieden stark. So war die Reihe für $\frac{1}{110}$ -n. Lsgg. $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{CH}_3\text{CO}_2 > \text{H}_2\text{SO}_4$. Hinzufügen irgend eines Salzes zu der Säurelsg. verringert die Quellung der Muskel in jener Lsg.; je höher die Konzentration eines Salzes in der Lsg. ist, desto geringer ist die Quellung in der Säurelsg. Äquimolekulare Lsgg. verschiedener Salze bringen nicht eine gleiche Quellungsverringerung des Froschmuskels hervor. (Über die Reihenfolge der Kationen und Anionen cf. Original.) Ein Muskel, der soviel W. wie möglich in einer reinen Säurelsg. absorbiert hat, quillt noch mehr, wenn er in dest. W. gelegt wird; Wasserabsorption und Wassersekretion durch Muskel stellen in hohem Maße einen umkehrbaren Prozeß dar. — Nichtelektrolyte teilen nicht die bei Elektrolyten ausgesprochene Fähigkeit, die Wasserabsorption durch Muskeln in Säurelsgg. zu beeinflussen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 69—99. 5/8. California. U. S. A. Lab. of the Livermore Sanat.)
RONA.

E. S. London, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper*. 17. Mitteilung. *Zur Verdauung und Resorption basenreicher Eiweißsubstanzen im Darmkanal*. Die Verdauungsprodd. des Jejunums u. Ileums enthalten bei Verfütterung von basenreichen N-Substanzen (Leim, Histon aus Thymus) verhältnismäßig nur geringe Mengen freien Arginins. Die Hauptmasse der Darmfistelentleerungen besteht aus komplizierten Spaltungsprodd., die durch Tannin fällbar sind. Bei Leimverfütterung spielt sich die Resorption hauptsächlich in den tieferen Teilen des Dünndarms ab. Die Resorption des Leims am Ende des Dünndarms erscheint als eine ziemlich vollkommene. Je größer die Menge des verfütterten Leims, desto bedeutender ist die absolute Menge der in den Dickdarm übergehenden N-Substanzen. Weitere Verss. werden entscheiden, ob diese Erscheinung mit der Resorption zusammenhängt, oder ob es sich um Verschiedenheiten in Saftresten handelt. (Ztschr. f. Physiol. Ch. 56. 378—83. 28/7. [12/6.] St. Petersburg. Patholog. Lab. d. K. Inst. f. exp. Med.)
RONA.

E. S. London und J. D. Pewsner, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper*. 18. Mitteilung. *Die Bedeutung der Mundaufnahme des Futters für die Magenverdauung*. Aus den Versuchsergebnissen sei folgendes hervorgehoben. Die Entleerung des durch eine Fistel bei verdeckter Schnauze mäßig gefüllten Magens eines Hundes vollzieht sich nicht gleichmäßig; die ganze Verdauungsperiode dauerte 8—9 Stdn. Äußere psychische Reize genügen nicht, um den Entleerungsgang des durch eine Fistel gefüllten Magens zu ändern; hingegen wird die Magenentleerung durch die direkten Reize, die mit der Magenaufnahme der Nahrung verbunden sind (Geschmacksempfindungen) einigermaßen geändert und beschleunigt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 384—87. 28/7. [12/6.] St. Petersburg. Patholog. Lab. d. K. Inst. f. exp. Med.)
RONA.

E. S. London und Th. Sulima, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen*

Körper. 19. Mitteilung. *Verdauung und Resorption des Fleisches im Darmkanal.* Bei der Fleischfütterung an Hunden nimmt die Gesamtmenge des Chymus, welche diesen oder jenen Durchschnitt des Darmkanals passiert, mit jeder Stunde der Verdauungsperiode, immer ab. Die Zus des Chymus ändert sich mit dem Passieren durch den Darmkanal; der Chymus wird immer dickflüssiger und mehr und mehr abgebaut (Prüfung durch Fällung mit Zinksulfat u. Phosphorwolframsäure). — Die Konzentration, bei welcher die Resorption der Verdauungsprodukte stattfindet, ist an verschiedenen Darmabschnitten verschieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 388—93. 28/7. [12/6.]) RONA.

E. S. London und F. Sandberg, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper.* 20. Mitteilung. *Zur Kenntnis der Verdauungs- und Resorptionsgesetze im Magendarmkanal.* Die Verss. (Einzelheiten cf. Original) zeigen, daß im gegebenen Teile des Verdauungstraktus (vom Cardia an) ein beständiger Prozentsatz des verfütterten Gliadins verdaut wird, ungeachtet der zugeführten Menge desselben. Ferner kommt auf jeden bestimmten Teil des Darmtraktus ein beständiger Prozentsatz zur Resorption, ganz unabhängig von der zugeführten Menge. Die absoluten Mengen des verdauten u. resorbierten Eiweißes wachsen, nach dem Ileum gerichtet, mit der Menge des verfütterten Gliadins. Die N-haltigen Substanzen der Säfte, die den Verdauungschymus bis zum Ileum begleiten, wachsen vielleicht in gewissermaßen gleichem Verhältnis mit der Menge des verfütterten Gliadins. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 394—403. 28/7. [12/6.] St. Petersburg. Patholog. Lab. d. K. Inst. f. exp. Med.) RONA.

E. S. London, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper.* 21. Mitteilung. *Weitere Untersuchungen über die Verdauungs- und Resorptionsgesetze im Magendarmkanal des Hundes.* Vf. kontrollierte die Ergebnisse der vorherigen Unterss. (vgl. vorsteh. Ref.) mit einem schwerverdaulichen Eiweißkörper (Eieralbumin), und es scheint ihm auch hier das für das Gliadin gefundene Gesetz gültig zu sein. (Näheres cf. Original.) Es scheint möglich zu sein, das Verhältnis zwischen der Menge des gegebenen Eieralbumins und der Zeit, die der Organismus für seine gesetzmäßige Verdauungsarbeit gebraucht, in folgender Formel auszudrücken: $t = q - Vd$. (t die Zeit der Magendarmkanaltätigkeit; q die Menge des zugeführten Albumin-N; Vd der N des verdauten Teiles. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 404—7. 28/7. [14/6.] St. Petersburg. Pathol. Lab. d. K. Inst. f. exp. Med.) RONA.

N. A. Dobrowolskaja, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper.* 22. Mitteilung. *Die Bedeutung des Blutes für die Magenverdauung.* Der Verlust von $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge des Blutes führt unmittelbar zur fast vollständigen Unterbrechung des Prozesses der Magenverdauung in den ersten 3 Stdn.; dies wird vor allem durch die Blutdruckerniedrigung bedingt. In den folgenden 3 Stdn. geschieht die Verdauung ungefähr mit derselben Intensität, wie unmittelbar nach der Blutentziehung, die mit Einspritzung einer genügenden Menge physiologischer ClNa-Lsg. kombiniert wird. — Außer dem Blutdrucke hat auch die chemische Zus. des Blutes, besonders des Plasmas, eine große Bedeutung bei dem Prozeß der Magenverdauung. In Verbindung mit der Hydrämie muß man die gewisse Erschöpfbarkeit der Funktionstätigkeit des Magens bringen, die man in den ersten Tagen nach der Blutentziehung beobachtet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 408—16. 28/7. [12/6.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des K. Inst. f. exp. Med.) RONA.

Fred S. Weingarten und Burrill B. Crohn, *Der Einfluß von inneren Blutungen auf die chemischen Veränderungen in den Organen mit besonderer Berücksichtigung*

sichtigung des Eiweißabbaues. Innere Hämorrhagien bewirken bei Hunden eine deutliche Gewichtsabnahme. Am zweiten Tage nach Eintritt der Blutung wurde die größte Harnmenge ausgeschieden, dessen D. zunimmt. Die Ausscheidung der Faeces wurde nicht beeinflusst, ebensowenig die dadurch bedingte N-, S- u. P-Ausscheidung. Weder Zucker, noch Eiweiß konnten im Urin aufgefunden werden. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 22. 207—44. 1/7. New-York. Columbia Univ. Biolog. Chem. Lab. College of Physicians and Surgeons.)

BRAHM.

W. E. Dixon und Walter Malden, *Colchicin mit spezieller Hinsicht auf seine Wirkungsweise und seinen Einfluß auf das Knochenmark*. Das Colchicin übt eine unmittelbare erregende Wrkg. auf die Nervenendigungen der gewöhnlichen Muskeln aus, hat aber wenig oder keinen Einfluß auf das Herz. Neben dieser unmittelbaren peripheren Nervenwrkg. zeigt sich, analog wie beim Tetanustoxin, eine verzögerte Wrkg. (Lähmung) auf das Zentralnervensystem. Feiner erfolgen bei Colchicin-injektionen im Blute und im Zusammenhang damit auch im Knochenmark tiefgehende Veränderungen (Leukocytosis, Lymphocytosis, reichliche Myelocysten- und Erythroblastenbildung). Mehrfach wiederholte geringere Injektionen verursachen Basophilie der Blutkörperchen. (Journ. of Physiol. 37. 50—76. 6/5. Cambridge. Pharmacol. Lab.)

GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

George F. Richmond und W. E. Musgrave, *Die Zusammensetzung der Horlickschen gemalzten Milch*. Vier voneinander unabhängige Analysen ergaben als Durchschnittsergebnis folgende Zus. der HORLICKSchen gemalzten Milch: Feuchtigkeit (Verlust bei 100°) 4,03%, Fett (in PAe. I.) 8,18%, Gesamalbuminoidgehalt (N·6,25) 16,64%, lösl. Kohlehydrate (Verlust an sd. W.) 64,47%, unl. nicht proteid-artige, organische Substanz, Stärke etc. 2,60%, Mineralsubstanz 4,08%. (Philippine Journ. of Science 3. 87—90. April.)

HENLE.

A. J. J. Vandeveld, *Über die Existenz einer Lactase in der Kuhmilch*. In Fortsetzung früherer Unterss. (Mémoires couronnés de l'Académie des Sciences de Belgique 1907; C. 1908. I. 152) wurden Verss. angestellt zur Entscheidung der Frage, ob in der Kuhmilch Enzyme enthalten sind, die bei Abwesenheit von Mikroorganismen Lactose zu spalten vermögen. Milchproben verschiedener Herkunft wurden zu je 25 ccm mehrere Wochen hindurch einer Temperatur von 37,5° unterworfen, wobei als Sterilisationsmittel 3,3 ccm einer 3%ig. Lsg. von CHJ_3 in Aceton zugesetzt wurden. Nach Ablauf der Versuchszeit ließ sich eine beträchtliche Abnahme des Drehvermögens feststellen. Es wurden nun 500 ccm ein und derselben Milch einmal mit 1,5 ccm 40%ig. Formols, ein zweites mal mit 50 ccm einer 4%ig. Lsg. von CHJ_3 in Aceton sterilisiert, wogegen ein drittes Muster durch wiederholtes Erhitzen auf 100° keimfrei gemacht wurde. Alle 3 Proben wurden alsdann unter gelegentlichem Umschütteln 429 Tage einer Temp. von 37,5° ausgesetzt und von Zeit zu Zeit auf Drehvermögen, Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGScher Lsg. und auf die Fähigkeit zur B. von Lactosephenylosazon untersucht, wobei die gebildete Menge des letzteren quantitativ bestimmt wurde. Es zeigte sich, daß bei der Sterilisation mit CHJ_3 das Drehvermögen der Milch beträchtlich abnimmt, daß aber die Abnahme an reduzierenden Zuckern nur eine geringe ist, und daß schon nach 155 Tagen Lactosazon nur noch in verhältnismäßig geringer Menge u. schließlich gar nicht mehr gebildet wird. Eine B. von SS. auf Kosten der in der Milch enthaltenen Lactose ließ sich nicht beobachten. Die Verss. lehren, daß die in der

Milch enthaltene *Lactose*, von bakteriellen Einflüssen abgesehen, tiefgehende Änderungen erleidet, wobei weder Gas, noch Alkohol, noch SS. gebildet werden; auch treten die Prodd. der gewöhnlichen Inversion der *Lactose*, nämlich d-Glucose und d-Galaktose, nicht auf. Es müssen sich vielmehr andersartige Zucker bilden, deren Reduktionsvermögen nicht sehr verschieden von dem der *Lactose* ist, deren Natur aber bisher nicht aufgeklärt ist, und deren Entstehung einer in der Milch enthaltenen *Lactase* zugeschrieben werden muß. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 563—77. 15/7. [5/5.*] Gent. Städt. chem. u. bakter. Lab.) HENLE.

Grimmer, *Bericht über die Arbeiten auf dem Gebiete der Milchchemie und des Molkerwesens im ersten Halbjahr 1908*. Der Bericht enthält auch die Arbeiten über Tierhaltung und Milchproduktion, sowie über Bakterien und Enzyme (vgl. Vf., *Milchwirtschaftl. Zentralblatt* 4. 57; C. 1908. I. 973). (*Milchwirtschaftl. Zentralblatt* 4. 337—51. August.) RÜHLE.

P. Pollatschek, *Die Margarineindustrie in den letzten Jahren* (Vergl. Vf., *Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind.* 8. 221. 243; C. 1901. II. 1283; 1902. I. 233.) Zu den vielen schon bestehenden „Bräunungsverf.“ kamen noch hinzu: a) DRP. 170163 von H. MOHR, eine Kombination bestehender Verf.; b) DRP. 173112 von H. BOLL, praktisch gar nicht durchführbar, u. c) DRP. 183689 von A. BERNSTEIN. Zur Erhöhung des Aromas der Margarine soll das DRP. 179186 von K. MANN dienen. Das Verf. DRP. 197004 von H. H. & E. SCHOON bietet praktisch keinen Vorteil, da dadurch die körnige, butterähnliche Struktur der Margarine nicht erreicht werden kann. Ebenso wenig Bedeutung hat das DRP. 166935 von G. KUNICK, da nach Erfahrung des Vfs. die Homogenisiermaschine der Deutschen Homogenisiermaschinen-Gesellschaft m. b. H. in Lübeck vollkommene Fettemulsionen liefert. Weniger praktisch erscheint Vf. der von derselben Gesellschaft angegebene Emulsionsapparat (DRP. 189415). — Schließlich verweist Vf. auf die zunehmende Bedeutung der Pflanzenmargarine, die der Margarine mehr und mehr Konkurrenz macht. Allerdings hat die Pflanzenfettmargarine bisher nicht den stärkeren, butterähnlicheren Geschmack der Margarine, da Cocosfett, mit Milch gemischt, zu leicht ranzig wird. (*Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind.* 15. 166—67. Juli u. 190—91. August.) ROTH-Cöthen.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette und Öle für das Jahr 1907*. (*Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind.* 15. 44—46. März. 72—77. April. 100—3. Mai. 128 bis 133. Juni. 156—59. Juli u. 184—89. August. Chemnitz.) ROTH-Cöthen.

A. Rosenstiehl, *Über die Rolle der Äpfelsäuregärung in der Weinbereitung*. (Vgl. S. 260 u. 534) Vf. legt dar, daß der Wein nicht allein das Prod. der Gärung des im Traubensaft enthaltenen Zuckers ist. Zwei andere Bestandteile des Mostes werden gleichfalls weitgehend verändert, d. i. 1. die Äpfelsäure, wie MOESSINGER angegeben hat, und 2. die anphore Substanz. Diese Rkk. sind das Werk von zwei Mikroorganismen, nämlich der Hefen und der Bakterien des Typus *Micrococcus malolacticus* von SEIFFERT. Die Wrkg. der letzteren läßt sich durch die Pasteurisierung aufhalten, dagegen kann sie bis jetzt weder ausgelöst, noch reguliert werden. Sobald dies gelingen wird, ist nach Ansicht des Vf. eine große Schwierigkeit in der Weinbereitung überwunden. — Die Erhaltung der Äpfelsäure in den Weinen muß in gewissen Fällen als ein Vorteil betrachtet werden. Das Verschwinden der Äpfelsäure ruft eine rasche Abnahme der Acidität hervor; der Wein erhält einen faden Geschmack und verliert sein Bouquet. Mit der Abnahme des Äpfelsäuregehalts geht ein Anwachsen des Milchsäuregehalts Hand in Hand. Durch die Ggw. von Äpfelsäure im Wein behält dieser die ihm zum Schutze gegen die oxydierende

Wrkg. der Luft notwendige CO_2 -Menge. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 150 bis 153. [13/7.*])
DÜSTERBEHN.

Ch. Girard, Truchon und Laroche, *Über die Destillation vergorener Flüssigkeiten im Vakuum*. Die seinerzeit (Moniteur scient. [4] 21. II. 441. 531; C. 1907. II. 1006. 1186) im Kleinen ausgeführten Verss. sind nunmehr mit Hilfe eines eigens für diesen Zweck von der Firma DERROY FILS AÎNÉ in Paris gebauten Vakuumdestillationsapp. im Großen wiederholt worden und haben ausgezeichnete Resultate ergeben. Man erhält hochgradige Alkohole, welche alle aromatischen Stoffe der Ausgangsfl. besitzen, ohne daß es erforderlich wäre, Vor- u. Nachlauf wegzunehmen. Auch tritt im Destillat kein Furfural auf, wogegen auf freiem Feuer destillierte Brantweine stets wechselnde Mengen dieses Körpers enthalten. (Moniteur scient. [4] 22. II. 497—503. August.)
HENLE.

J. Habermann und R. Ehrenfeld, *Zur Kenntnis des Zigarrenrauches*. Die Hauptergebnisse der Unterss. sind in den folgenden Punkten zusammengefaßt. Der Schwefelgehalt im angesaugten Rauche der gewöhnlichen österreichischen Zigarrensorten beträgt im Durchschnitt 0,02%, auf das Gewicht der lufttrockenen Zigarre berechnet. Bei den österreichischen „Spezialitäten“-Sorten sinkt dieser Wert auf 0,015% herab. Nach VOGEL und REISCHHAUER beträgt der H_2S -Gehalt im Tabakrauche 0,03% (auf das Gewicht des verrauchten Tabaks bezogen). Dieser Schwefelgehalt ist bei den verschiedenen Sorten viel zu wenig verschieden, als daß er einen Maßstab für die Güte der Zigarre abgeben könnte. — Der NH_3 -Gehalt ist im angesaugten Rauche jeder einzelnen Zigarre viel zu schwankend (z. B. 0,07—0,49% bei „Kuba“), um einen einheitlichen Durchschnittswert angeben zu können. Mit Rücksicht auf Nicotin, den einzigen toxikologisch in Betracht kommenden Stoff im angesaugten Rauche, sind die österreichischen Spezialitätensorten auf den ersten Blick zwar hygienisch fast ideale Zigarren, sie werden jedoch aus vorläufig unbekanntem Gründen als schwere Sorten empfunden. Sehr bemerkenswert ist die stark vermehrte Anhäufung (um 118—325%, auf den mittleren Nicotingehalt berechnet) von Stickstoffbasen in den unverrauchten Stumpfen. Im %-Gehalt an Feuchtigkeit und Asche (5,64—7,27%, bezw. 16,4—22,1%) bieten die Spezialitätensorten den gewöhnlichen gegenüber keinen nennenswerten Unterschied. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56 363—72. 28/7. [5/6.] Brünn. Lab. f. allgem. u. analyt. Chemie der K. K. techn. Hochschule.)
RONA.

Agrikulturchemie.

Müntz und Lainé, *Untersuchungen über intensive Nitrifikation und eine Salpeteranlage mit hohen Ausbeuten*. In ausführlicher Weise schildern Vff. die Bedingungen der Salpeterbildung. Die Nitrifikation der Ammoniaksalze in verschiedenen Böden, der Einfluß der organischen Substanzen und auch der Temp. wird durch eingehende Verss. dargelegt. Besonders wird auch die Nitrifikation organischer Substanzen und die Anlage einer Salpeteranlage behandelt. Nach vielen Verss. konnten Vff. feststellen, daß Torf sich als bestes Ausgangsmaterial sowohl zur Anlage von Salpeterplantagen, als auch als Träger bei dem kontinuierlichen Betrieb mit NH_3 -Salzen erwiesen hat. Die Anlage einer nach diesen Prinzipien arbeitenden Salpeterfabrik wird beschrieben, auch finden sich Berechnungen, die eine Rentabilität in Aussicht stellen. Auf Grund ihrer Verss. berechnen Vff., daß ein Torfmoor von 1000 ha Ausdehnung und einer Mächtigkeit von 2 m und einem N-Gehalt von 2%, 800—900 000 Tonnen Salpeter liefert. Bei Umrechnung auf die in Frankreich vor-

handenen Torfmoore erhöht sich diese Zahl um das 3—400fache. Vf. geben der Ansicht Ausdruck, daß das Versiegen der Salpeterlager in Chile zu Beanruhigungen keinerlei Veranlassung bietet, da man in der Lage ist, mit Hilfe von Mikroben aus Torf jederzeit die fehlende Salpetermenge zu gewinnen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Moniteur scient. [4] 22. I. 228—48. April. 308—20. Mai. II. 435—48. Juli.)

BRAHM.

J. Hanamann, *Ergebnisse einiger Düngungsversuche*. Auf mit N und P_2O_5 reichlich gedüngten Versuchsböden stellte Vf. eine Reihe praktischer Verss. an, um eine rentable Kaliwirkung festzustellen. Das Ergebnis der mit Rüben ausgeführten Verss. ist in einer Tabelle zusammengestellt und auf 1 ha umgerechnet. Es zeigte sich, daß die höchsten ll. Kaligehalte der untersuchten Böden sowohl den höchsten, als auch den niedrigsten Mehrertrag nach Kalidüngung gaben. Alle Böden reagierten übrigens auf diese Düngung, wenn auch nicht überall in rentabler Weise. Nach Stallmist und Phosphorsäuredüngung zeigte eine weitere Zugabe von Kalisalzen keine allzugroße Wrkg. Aus der Analyse der Böden lassen sich für die Art der anzuwendenden Dünger keine positiven Unterlagen ableiten. Auch über frühere Verss. finden sich interessante Angaben. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 637—54. Juli. Lobositz. Fürstl. SCHWARZENBERGSche chem. Versuchsanstalt.)

BRAHM.

Hubert Kappen, *Über die Absorption des Kalkstickstoffs im Ackerboden*. Die früher von DRECHSEL (Journ. f. prakt. Ch. N. F. 11. 209; 16. 201 und 21. 77) angegebenen chemischen Tatsachen über das Calciumcyanamid haben sich bei der Nachprüfung als durchaus zutreffend erwiesen und können auch auf das technische Prod., den Kalkstickstoff und Stickstoffkalk, angewendet werden. Nach Vf. zersetzt sich Calciumcyanamid schon mit k. W. in $Ca(OH)_2$ und eine weniger basische Verb. $(CN \cdot NH_2)_2 \cdot Ca$. Feine, doppeltbrechende Krystalle aus konz. Kalkstickstofflsgg. durch Einengen im Vakuum. Die Verb. wird auch, jedoch vermengt mit Dicyandiamidkrystallen, beim Verdunstenlassen von Auflösungen von $Ca(OH)_2$ in wss. Cyanamidlsgg. erhalten. Lsgg. dieser Verb. (also auch des Kalkstickstoffs) scheiden, auch wenn sie vor Verdunstung und CO_2 -Zutritt geschützt sind, nach einem bis mehreren Tagen rhombische, in W. swl. Krystalle der Verb. $CN \cdot N(CaOH)_2 + 6H_2O$ ab; daneben entsteht jedenfalls Cyanamid. Bei längerem Erwärmen von Kalkstickstofflsgg. auf 40—50° tritt Abscheidung von $Ca(OH)_2$ ein unter B. von Cyanamid oder Dicyandiamid. Das durch Einleiten von CO_2 in sehr konz. Kalkstickstofflsgg. entstehende cyanaminokohlensäure Calcium kann aus verd. Lsgg. nicht erhalten werden; es wird sofort $CaCO_3$ und freies Cyanamid gebildet. Eine B. von cyanaminokohlensäure Calcium im Boden bei der Düngung mit Kalkstickstoff ist nicht zu erwarten.

Unterss. über die Zers. des Kalkstickstoffs unter dem Einfluß absorbierender Körper, insbesondere Boden, haben folgendes ergeben: 1. Die Absorptionskraft des Bodens bewirkt eine Zers. des einbasischen Calciumcyanamids, $(CN \cdot NH_2)Ca$, in absorptionsfähigen Kalk und wenig absorptionsfähiges Cyanamid. — 2. Die B. von Cyanamid erfolgt auch unter dem Einfluß von CO_2 . — 3. Unter der vereinigten Einw. von Absorptionskraft und CO_2 wird in absorptionskräftigen Böden der Kalkstickstoff schnell in freies Cyanamid übergeführt. — 4. Diese B. von Cyanamid ist für die Umwandlung des Kalkstickstoffs in Pflanzennahrung von günstigstem Einfluß, da das freie Cyanamid leichter durch Bakterien zers. wird, als die stark alkal. wirkende Verb. $(CN \cdot NH_2)_2Ca$. — 5. In absorptionschwachen Böden wird der Kalkstickstoff viel langsamer umgewandelt, so daß Schädigung von Keimung u. Pflanzenwachstum durch das in unzersetztem Zustande für höhere Pflanzen giftige Cyan-

amid eintreten kann. — 6. Der Einfluß der Absorption auf die Giftwrkg. des Kalkstickstoffs ist daher nur ein indirekter; es werden durch die Absorption günstigere Bedingungen für die schnelle Umwandlung der giftigen Verbb. in unschädliche geschaffen. (Landw. Vers.-Stat. 68. 301—31. 4/7. Jena. Agrik.-chem. Abt. d. landw. Vers.-Stat.) MACH.

H. G. Söderbaum, *Zur Kenntnis der Faktoren, welche die Düngewirkung der schwerlöslichen Phosphate beeinflussen.* Bei der Fortsetzung früherer Verss. (Land. Vers.-Stat. 63. 247; C. 1906. I. 493; vgl. auch S. 92) hat Vf. wiederum gefunden, daß die physiologische Rk. der N Verbb. bei der Aufnahme der *Phosphorsäure* zweifellos eine wichtige Rolle spielt, daß aber hierbei noch andere Faktoren mitwirken. So wurde durch Beigabe einer dem Ammoniumsulfat äquivalenten Menge Na_2CO_3 einerseits die günstigen aufschließenden Wrkgg. des Ammoniumsalzes nicht wesentlich herabgesetzt und andererseits die schädliche Wrkg. des Salzes, wo eine solche eintrat, in gewissen Fällen nur zum Teil aufgehoben. Ferner kann die durch Zusatz verschiedener N-Verbb. hervorgerufene Veränderung der physiologischen Rk., bzw. des Verhältnisses zwischen Nitrat- und $\text{NH}_3\text{-N}$, je nach der Versachspflanze, der Bodenart, der Art und Menge der sonst gegebenen Düngemittel nicht nur quantitativ sehr verschieden, sondern auch nach ganz entgegengesetzten Richtungen hin wirken. Anscheinend wirken hier Faktoren mit, gegen welche die Pflanzen sehr empfindlich sind. (Landw. Vers.-Stat. 68. 433—50. 4/7. Stockholm.) MACH.

G. Bohutinský-Křiževci, *Versuche mit der weißen und blauen Sumpfkartoffel (Solanum Commersonii und Solanum Commersonii violet).* Auf Grund von Anbauverss. kommt Vf. zu dem Schlusse, daß die wilde weißknollige Sumpfkartoffel gar keinen Anbauwert besitzt. *Solanum Commersonii violet* ist für Sumpfboden nicht mehr geeignet als die gewöhnlichen Kartoffelsorten und unterscheidet sich durch kein Merkmal von der letzteren. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 655—62. Juli.) BRAHM.

H. Briem, *Natürliche Bastardierungen zwischen Zuckerrüben und Futterrüben.* Durch natürliche Bastardierungsverss. auf freiem Felde zwischen Zuckerrüben und Mammutrüben und Eckendorfer Futterrüben konnte Vf. nachweisen, daß durch die Bastardierung die sehr zuckerhaltige Zuckerrübe stark beeinflusst wurde. Dies findet in einer Steigerung des Wurzelgewichtes und einem bedeutenden Herabdrücken des Zuckergehaltes seinen Ausdruck. Vf. empfiehlt für die Praxis die nötige Vorsicht, daß in der Nähe von Zuckerrübensamenfeldern nicht auch Futterrüben auf Samen gezogen werden. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 37. 323—26. Rübenzuchtstat. von WOHANKA u. Co.) BRAHM.

A. Morgen, C. Beger und F. Westhauser, *Weitere Untersuchungen über den Einfluß der nicht eiweißartigen Stickstoffverbindungen der Futtermittel auf die Milchproduktion.* (Vgl. Landw. Vers.-Stat. 65. 413; C. 1907. I. 907.) Durch Verss. an Schafen und Ziegen sollte ermittelt werden, ob die *Amide* als solche resorbiert und für die *Milchbildung* verwendet werden, oder ob sie erst nach der Umwandlung in Eiweiß durch Bakterien im Chymus eine Wrkg. ausüben können. An Eiweiß wurde, den Mindestbedarf der Tiere etwas übersteigend, im Mittel 2,5 kg auf 1000 kg Lebendgewicht gegeben. Bei den Amidverss. wurden 0,9 kg durch Amide ersetzt, die in Form von zu Sirup eingedickten Gras- oder Malzkeimextrakten gegeben wurden. Die Verss. zeigten, daß auf den Ertrag an Milch das *Eiweiß* am günstigsten wirkte, ihm kam fast gleich *Ammoniumacetat*, dann folgte *Asparagin*, weiter die Amide und endlich die Kohlehydrate. Die Qualität der Milch wurde gegenüber

dem Eiweiß und Ammoniumacetat durch die Amide und Kohlehydrate nur etwas, durch Asparagin in bezug auf den Gehalt an Trockensubstanz und Fett deutlich verschlechtert. Die Amide des Malzkeimextrakts haben sich als sehr minderwertig erwiesen, während die des Grasextrakts wie das Asparagin einen höheren Wert zu besitzen scheinen. Vf. vermuten, daß die verschiedene Wrkg. der N-Körper vielleicht darin zu suchen ist, daß manche der nichteweißartigen Körper den Bakterien zur B. von eigener Körpersubstanz, also von lebendigem, vom Tierorganismus nicht verwertbarem Eiweiß dient, während andere von den Bakterien wohl aufgenommen, nicht aber zum Körperaufbau verwendet werden können. Diese werden in höher konstituierte Verbb. umgewandelt, als Stoffwechselprodd. ausgeschieden und können dann vom tierischen Organismus verdaut u. verwertet werden. Hierüber, wie über den Ort, an dem diese Umwandlung stattfindet, müssen weitere Unterss. entscheiden. (Landw. Vers. Stat. 68. 333—432. 4/7. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Henry Prentiss Armsby und J. August Fries, *Die nutzbare Energie des roten Kleheues*. (Landw. Jahrb. 37. 423—95. — C. 1908. I. 1318.) MACH.

O. Fallada, *Die Erzeugung von Melassefutter aus Rübensamenstroh nach dem Rosamschen Verfahren*. Die nach dem ROSAMSchen Verfahren dargestellte *Rübensamenstrohmelasse*, deren Fabrikation genau beschrieben wird, hat nachstehende Zus.:

Wasser	18,27%	N-freie Extraktstoffe, nicht näher	
Eiweiß	2,93 „	bestimmt	23,98%
Nichteißartige N-Substanzen	5,16 „	Rohfaser	19,19 „
Rohfett	0,40 „	Reinasche	8,65 „
Rohrzucker	21 „	Sand	0,42 „
			<u>100,00%</u>

Das gemahlene Rübensamenstroh hatte nachstehende Zus.:

Wasser	7,20%	N-freie Extraktstoffe, nicht näher	
Eiweiß	4,94 „	bestimmt	34,61%
Nichteißartige N-Substanzen	1,19 „	Rohfaser	40,79 „
Rohfett	1,09 „	Reinasche	9,23 „
Rohrzucker	— „	Sand	0,95 „
			<u>100,00%</u>

Die Verdaulichkeit der N-haltigen Substanzen, nach STUTZER bestimmt, betrug für Rohstroh 56,08%, für Melassestroh 71,29%. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 37. 336—39. Zentralverein f. Rübenzuck.-Industr. Chem.-techn. Vers.-Stat.)

BRAHM.

B. Bauriedl und O. Fallada, *Über die Verwertung von Stroh und Strohabfällen zu Fütterungszwecken nach dem Lehmannschen Aufschließungsverfahren*. In ausführlicher Weise behandelt B. BAURIEDL das LEHMANNsche Strohaufschließungsverfahren, besonders neuere Erfahrungen, die bei der Ausführung desselben gesammelt sind. Weiterhin behandelt Vf. ausführlich diejenigen Momente, welche die Interesselosigkeit in der Strohaufschließungsfrage hauptsächlich bedingen. Dies sind die Verknennung des wirklichen Futterwertes des aufgeschlossenen Strohs und die vermeintliche Umständlichkeit der Bereitungsweise in Verbindung mit den hohen Herstellungskosten. In ausführlicher Weise ist die Verdaulichkeit des neuen Futtermittels behandelt, besonders unter Zugrundelegung von Stärkewerten, und ebenso die Frage, was durch Dämpfstroh ersetzt werden kann, und welche Mengen dieses Futtermittels den Tieren vorteilhaft verabreicht werden können. Auch eine

Rentabilitätsberechnung teilt Vf. mit. O. FALLADA berichtet über neuere chemische Unterss. betreffs des Strohaufschließungsverfahrens, besonders auch über die von ALTMANNBERGER empfohlene modifizierte Methode, die in einer Herabsetzung des Ätznatrongehalts u. des anzuwendenden Druckes besteht. Analysen über die Zus. der verschiedenen Sorten Dämpfstroh vervollständigen die Mitteilungen, deren Einzelheiten im Original einzusehen sind. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 37. 340—58. Zentralverein f. Rübenzuck.-Industr. Chem.-techn. Vers.-Stat.) BRAHM.

Klein, Schweinefütterungsversuch mit verschiedenen Mengen Magermilch unter Anwendung gleich starker Rationen. Es sollte ermittelt werden, wie sich die Verwertung der Magermilch bei der Schweinemast gestaltet, wenn diese in verschiedenen großen Mengen verfüttert wird. Bei einem im Vorjahre angestellten gleichen Vers. hatten sich Verschiedenheiten in der Verwertung verschieden großer Gaben Magermilch nicht ergeben. Da die Unterschiede der bei diesem Vers. verabreichten Magermilchmengen aber zu klein waren, um bei dem eingehaltenen weiten Nährstoffverhältnis deutlich hervortreten zu können, wurden bei dem neuen Vers. diese Unterschiede bedeutend vergrößert.

Es hat sich ergeben, daß unter den Bedingungen des Vers. (Näheres s. Original!) ein Einfluß der verschiedenen Magermilchmengen auf die Lebendgewichtszunahme nicht erkennbar ist. Der Speck aller Tiere war von gleichmäßiger Beschaffenheit; sein Wassergehalt schwankte von 3,6—7,7%; das ausgelassene Fett ergab: F. 46,0—47,0°, Refraktometerzahl bei 40° 48,3—48,7, Jodzahl 48,7—51,4. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 362—70. August. Proskau.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ph. Barbier, Analyse des Mikroklinns aus den Pegmatiten von Mesvres. Der lamellare, milchweiße oder weißförmlich durchscheinende Mikroklin hat folgende Zus. und weist optisch sekundäre Albitlamellen auf:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Summe
66,13	19,09	10,62	4,12	99,96

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 821—22. 20/7.)

ETZOLD.

Ph. Barbier, Analyse des Phillipsits von Simiouse. Der aus einem verwitterten Basalt stammende Phillipsit (*Christianit* der Franzosen) hat die untenstehende Zus. mit Spuren von BaO u. MgO u. besitzt demnach die Formel Si₅O₁₄Al₂(K, Ca_{1/2}) + 5H₂O.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Glühverlust	Summe
52,10	18,33	4,96	6,89	1,12	16,55	99,95

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 822—23. 20/7.)

ETZOLD.

Thoulet, Äolischer Ursprung der am Meeresgrunde abgelagerten mineralischen Feinteile. Um seine Anschauung, am Meeresboden häuften sich auf äolischem Wege mineralische Feinteile an, experimentell zu stützen, untersuchte Vf. in der Kathedrale zu Nancy 75 m über der Erde gesammelten Staub, indem er denselben nach dem Gewicht, der Korngröße und chemischen Beschaffenheit in verschiedene Partien sonderte. Im allgemeinen war das gröbere Material gerundet, das feine kantig. In der mineralischen Natur der Körner, im Vorwiegen des Quarzes besaß der untersuchte Staub die größte Ähnlichkeit mit den Absätzen am Meeresgrunde, welche sich demnach, abgesehen vom Kalk, der organischen Ursprunges ist, als Löß erweisen.

Die Korngröße des transportierten Sandes gestattet die Best. der Geschwindigkeit des transportierenden Windes; das Verhältnis der Mengen von gleicher Korngröße also auch die Best. der Dauer der verschiedenen Windstärken an einem Orte, so daß bei einem Löß sowohl wie bei einem Meeresabsatz in letzter Instanz ein Schluß auf das Klima zur Zeit der Ablagerung jener Gebilde möglich ist. Die Bestandteile eines alten oder recenten Meeresabsatzes sind stets kosmischer, näher, ferner, sehr ferner oder vulkanischer Herkunft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1346 bis 1348. [22/6.*]) ETZOLD.

Julius Precht, *Studien über radioaktive Stoffe in den Salzbergwerken und über den Zusammenhang von Erdwärme und Radiumwärme*. Bei der Absorption der Radiumstrahlung in Pb liefert 1 g Ra pro Stunde 134,4 g-Cal. Beim Berechnen der Erdwärme und ihres Zusammenhanges mit der Radiumwärme ist der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitung unsicher. Temperaturmessungen in Steinsalz sind wegen des großen Wärmeleitvermögens dieses Minerals und seines großen Temperaturkoeffizienten besonders günstig. Messungen an besonders günstigen Stellen der Staßfurter Bergwerke zeigen, daß die Abweichungen der Temperatursteigerung mit der Tiefe von der Graden kleiner als 1% sind. Der Radiumgehalt muß in größeren Tiefen außerordentlich rasch abnehmen; daß das Radium an der Wärmeströmung in der Erde einen merkbaren Anteil hat, folgt auch aus den Messungen des Vfs. In dem Salzwerk Leopoldshall wird in ca. 400 m Tiefe ein Draht aktiviert u. seine Abklingung bestimmt. Die Radioaktivität war bedeutend, die Kurve stimmte mit der der Radiumemanation nahe überein. Die einzelnen in Betracht kommenden Salze sollen getrennt untersucht werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1703—5. 7/8. [10/5.*] Hannover.) W. A. ROTH-Greifswald.

Pierre Termier und Jacques Deprat, *Alkaligranit im östlichen Korsika*. Vif. zeigen durch die Analyse des Granits von Bestonica, daß man die alten Bezeichnungen Protogingranulit oder Protogin für die Vorkommnisse im östlichen Korsika fallen lassen und an ihrer Stelle den Namen Alkaligranit einführen sollte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 206—8. [20/7.*]) ETZOLD.

Const. A. Ktenas, *Die Bildung des Jadeits und die Natronmineralienprovinzen in den kristallinen Schieferen*. Aus der Vergesellschaftung eines Minerals mit einem anderen seiner Genesis nach bekannten kann man gelegentlich auf die B. des ersteren schließen. In den vom Vf. beschriebenen Jadeitgesteinen von Syra (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 26. 257; C. 1907. II. 1988) spielt beispielsweise der Jadeit die Rolle des Diallags, indem er zur Entstehung analoger Gesteine Veranlassung gibt. Man darf daher schließen, daß der Jadeit auch aus einem Magma auskristallisiert ist, und sieht sich in dieser Meinung durch das gleichzeitige Auftreten großer Turmaline bestärkt. Alle Jadeitlagerstätten zeigen hinsichtlich der Mineralvergesellschaftung große Regelmäßigkeit, u. zwar treten stets dabei Na-Al-Silicate, u. an diesen Elementen reiche Mineralien auf (Glaukophan, Albit, Nephelin, Paragonit). Es existieren also in den kristallinen Schieferen Provinzen mit Natriummineralien, und die Frage nach der Ursache dieser Vergesellschaftung ist zu lösen. Glaukophan und Paragonit sind für die kristallinen Schiefer charakteristisch, in basischen Eruptivgesteinen treten sie nur als Umwandlungsprodd. auf. Der Albit ist in Eruptivgesteinen nicht selten, besonders häufig aber in kristallinen Schieferen. Der Jadeit (siehe oben), Nephelin und besonders der Turmalin sind eruptiven Ursprungs. Zwischen Glaukophan und Jadeit besteht also keinerlei genetische Beziehung, für ihr Zusammenvorkommen bleibt bloß die Erklärung, daß bei den jadeitliefernden Eruptionen durch Gase u. Dämpfe reichlich Na den tonigen Sedimenten

zugeführt und in ihnen eine Krystallisation hervorgerufen worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 254—56. [27/7.*]) ETZOLD.

J. Joly, *Über den Radiumgehalt der Meeresedimente*. In einer früheren Abhandlung hat der Vf. nachgewiesen, daß der Ra-Gehalt des Meerwassers beträchtlich ist (Philos. Magazine [6] 15. 385; C. 1908. I. 1418). Er hat nun gefunden, daß Sedimente vom Meeresgrunde im Mittel weit mehr Ra enthalten als die Gesteine der festen Erdoberfläche, und zwar besonders solche von der Mitte des Stillen Ozeans. Die einzelnen Proben sind um so reicher an Ra, je weniger CaCO₃ sie enthalten. Der Radiumgehalt, der nach den üblichen Methoden festgestellt wurde, schwankt zwischen 6 und 53·10⁻¹² g in 1 g Substanz. Wahrscheinlich wird das Ra im Meere durch Stäubchen organischer Substanz als Sulfat gefällt. Auch die Ggw. von Uranium konnte colorimetrisch in den Sedimenten festgestellt werden. (Philos. Magazine [6] 16. 190—97. Juli.) SACKUR.

L. Teisserenc de Bort, *Untersuchungen über die Gegenwart der seltenen Gase in der Atmosphäre von verschiedener Höhe*. In allen Proben, gleichviel welcher Höhe, ließ sich auf spektroskopischem Wege eine beträchtliche Menge von Argon nachweisen. Helium fand sich von den tiefen Schichten ab bis zu 10 km Höhe, konnte dagegen in 14 km Höhe noch nicht nachgewiesen werden, während Spuren dieses Gases gewöhnlich in der Nähe des Erdbodens vorhanden waren. Neon fand sich in allen Luftschichten vor. Dieses Resultat scheint die Identität mehrerer im Nordlichtspektrum beobachteter Linien mit Neonlinien zu bestätigen, mit der Einschränkung, daß die gelbe Linie $\lambda = 5852$ im Nordlicht nicht wiederzufinden war, während sie in den verschiedenen Luftproben stark leuchtend ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 219—21. [20/7.*]) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

B. C. P. Jansen, *Qualitative Zentrifugalanalyse*. In 1%ig. Lsgg. von Salzen der in der qualitativen Analyse hauptsächlich vorkommenden Metalle wurden Ndd. hergestellt, u. diese sodann durch Zentrifugieren von der betreffenden Lsg. getrennt. Es zeigte sich, daß ein solches Verf. auch bei Gemischen verschiedener Ndd. leicht und rasch auszuführen ist, und es kann mit Rücksicht auf die mit dem Verf. verbundene Zeitersparnis, sowie die größere Bequemlichkeit und Sauberkeit des Prozesses die Verwendung der Zentrifuge an Stelle des Filters bei der qualitativen Analyse warm empfohlen werden. — Die verwandte Zentrifuge hatte 2500—3000 Umdrehungen pro Minute u. wurde durch einen kleinen Elektromotor von 220 Volt und 0,2 Amp. angetrieben. (Chemisch Weekblad 5. 591—93. 8/8. Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) HENLE.

Pyri-Luftüberschußmesser. Der *Apparat* dient zur Best. des Sauerstoffgehalts in Rauchgasen. An Stelle des sonst als Absorptionsmittel dienenden Phosphors findet hier nach VON DER PFORDTEN (LIEBIGS Ann. 228. 112) Chromchlorür, CrCl₃, Verwendung. Bei H₂S-haltigen Gasen ist allein die Methode der Best. mit CrCl₃ anwendbar. — Das Aussehen und die Anwendung des App. ist in einer genauen Beschreibung und in zwei Abbildungen im Original angegeben. — Die Absorption ist bei frischer Füllung innerhalb weniger Sekunden vollendet. — Der App. wird hergestellt von der Pyri-Gesellschaft, Chemnitz, Andréstr. 23. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 315—17. 1/7.) BLOCH.

Edg. Raymond, *Eine neue Apparatanordnung zur Bestimmung des Schwefels in Gußeisen und Stahl*. Der Vf. verwendet zur Absorption des H_2S das Serpentinrohr von HEINZ-NOWICKI, vgl. Fig. 27. Der Entwicklungskolben ist ein REISSER'Scher Kolben, die Oxydation vollzieht sich in dem Serpentinrohr *B*, dem der Vf. noch eine Kugel *c* mit eingeschliffenem Stopfen aufgesetzt hat, um jede Kautschukverb. zu vermeiden. Durch *d* können die Bromdämpfe weggeleitet werden. Die Absorption vollzieht sich — Beispiel im Original — sehr leicht, weshalb der App. zur Best. des S in allen Prodd. der Eisenhüttenkunde empfohlen wird. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 181—83. Mai. [9/4.] Lüttich.) BLOCH.

W. L. Dubois, *Flasche für Fettbestimmungen*. Die beim KNOBBS'schen Fettextraktionsapp. verwendeten Flaschen sind leicht zerbrechlich, schwer zu reinigen und teuer. Vf. empfiehlt deshalb als *Fettextraktionsflaschen* langhalsige 100 ccm-Erlenmeyerkolben, die in der aus Fig. 28 ersichtlichen Weise mit dem Extraktionsapp. verbunden werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 797—98. Mai. Bureau of Chem., U. S. Dept. of Agr., Buffalo Lab.) ALEXANDER.

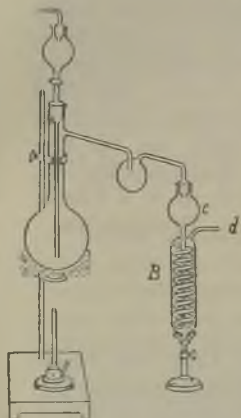


Fig. 27.



Fig. 28.

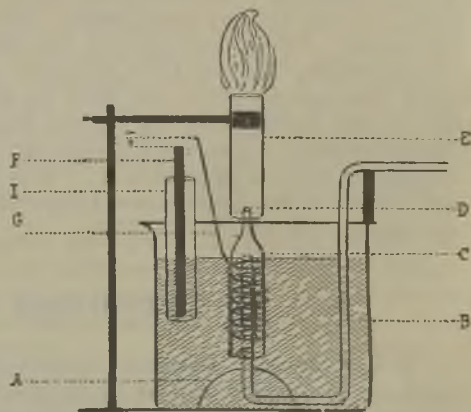


Fig. 29.

Robert Goldschmidt, *Einrichtung zur Erzeugung farbiger Flammen*. Der App. (Fig. 29) dient zur spektroskopischen Unters. von Salzlegg. u. beruht, ähnlich wie der von RIESENFELD und WOHLERS (Chem.-Ztg. 30. 704; C. 1906. II. 941) angegebene Spektralbrenner, auf elektrolytischer Zerstäubung. Eine am Boden eines Becherglases angebrachte Porzellankuppe *A* trägt das Gaszuleitungsrohr *B*, welches seinerseits in ein verhältnismäßig weites, zu einer Spitze *D* ausgezogenes Glasrohr *C* mündet. Über der Mündung *D* ist mit Hilfe eines Stativs ein Porzellanrohr *E* befestigt. *F* ist ein als Anode dienender, in der porösen Zelle *I* eingetauchter Kohlenstab, und der Metalldraht *G* stellt die Kathode dar. Derselbe ist zunächst um das weite Rohr *C* herumgewickelt und setzt sich alsdann nach innen fort, indem er das Ende des Rohres *B* gleichfalls umwindet. Wird nun das Becherglas mit der zu untersuchenden Salzleg. gefüllt und der Strom geschlossen, so entwickeln sich alsbald in großer Menge Gasblasen, die sowohl das durch das Zuleitungsrohr *B* eingeführte Gas, wie auch die bei *D* mitgerissene Luft sättigen und nun die zu entzündende Flamme in charakteristischer Weise färben, wobei störende

Erscheinungen von der Anode her ausgeschlossen sind. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 255—59. Juli.)
HENLE.

C. Stiepel, *Die Wasserbestimmung in Fetten, Ölen und deren Fettsäuren*. Hierzu wird ein *Apparat* empfohlen, der im wesentlichen aus einem zur Erzeugung von CO_2 dienenden Gasentwicklungsapp. und einem kleinen Trockenofen zusammengesetzt ist, welcher letzterer auf einem Dreifuß aufsteht, mittels einer Spiritusflamme geheizt wird und durch einen 3-fach durchbohrten Deckel verschlossen wird. Eine dieser Durchbohrungen dient zur Anbringung eines Thermometers, wogegen durch die beiden anderen die 2 Ansatzstutzen des eigentlichen Trockengefäßes herausragen, eines kleinen Glaskolbens, der auf einer perforierten Unterlage im Trockenofen frei steht. In den einen Stutzen dieses Kolbens wird das die CO_2 zuleitende Gaszuleitungsrohr eingesetzt, in dem anderen ist ein Adsorptionsaufsatz befestigt. — Vor Ausführung der Analyse wird der trockne Kolben mit Zuleitungsrohr, aber ohne Adsorptionsaufsatz, gewogen. Mittels eines Trichters werden 5—10 g Fett oder Öl eingetragen, durch nochmalige Wägung die Menge der zu analysierenden Substanz genau festgestellt, der Kolben in den Trockenofen gebracht, der Adsorptionsaufsatz aufgesetzt und bei $105\text{--}110^\circ$ unter Zuleitung von CO_2 getrocknet. Das entweichende W. u. die entweichende Fettsubstanz kondensieren sich in dem Adsorptionsaufsatz. Nach 3—4 Stdn. läßt man den Kolben im Exsiccator erkalten, ermittelt durch Zurückwägen die Menge des „Gesamtflüchtigen“, spült nun den Inhalt des Adsorptionsaufsatzes mit Hilfe von Ä. in einen Scheidetrichter, zieht das W. ab, bestimmt die in der 8th. Lsg. enthaltene Fettsäuremenge in bekannter Weise durch Titration mit alkoh. Alkali, rechnet auf Fett um und bringt die so berechnete Fettmenge von der ermittelten Menge des Gesamtflüchtigen in Abzug. — Der App. wird durch die Firma „Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf“, Berlin N., Scharnhorststraße, in den Handel gebracht. (Seifensieder-Ztg. 35. 886 bis 887. 12/8.)
HENLE.

B. Schulze, A. Schlicht, O. Bialon, *Über die Fettbestimmung in Futtermitteln durch Extraktion und Ausschüttlung mit Äther*. Ein Vergleich der üblichen Ätherextraktion mit der Ausschüttlung nach LOGES, bei der man 5 g feinstgepulverte Substanz, die nicht vorgetrocknet zu werden braucht, mit 100 ccm Ä. $\frac{1}{2}$ Stde. im Rotierapp. ausschüttelt und in einem Teil des Filtrats den Rückstand bestimmt, hat folgendes ergeben: 1. Das Ausschütteln mit k. Ä. ergibt fast durchweg die gleichen Resultate wie die Extraktion. — 2. Die Refraktometerzahlen der gewonnenen Fette sind bei beiden Methoden die gleichen. — 3. Das Ausschütteln kann wegen des größeren Verbrauchs an Ä., der lästigen Dämpfe u. der erhöhten Feuersgefahr nur dann empfohlen werden, wenn die verfügbare Zeit zum Vertrocknen u. Extrahieren nicht genügt. — 4. Nur bei getrockneten Schlempen und Hanfkuchen wurde durch Ausschütteln erheblich mehr Fett gefunden wie durch Extraktion. Vielleicht ist bei den Schlempen die vorübergehende Beseitigung der l. Kohlehydrate erforderlich. (Landw. Vers.-Stat. 68. 451—62. 4/7. Breslau. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

O. Kellner, *Zur Untersuchung der Futtermittel auf ihren Gehalt an verdaulichem Eiweiß*. Der von anderen Autoren beobachtete außerordentlich große Gehalt des Kotes der Wiederkäuer an Bakterien und Bakterieneiweiß verdient besondere Berücksichtigung bei der Best. der Verdaulichkeit amidreicher Futtermittel oder der Nährwrg. nichteiweißartiger N-Substanzen. Vf. hat gefunden, daß von dem Amid-N des Futters 30% und darüber als Eiweiß im Kote ausgeführt werden. Hierher gehört auch der früher (Landw. Vers.-Stat. 68. 39; C. 1908. I. 1083) beobachtete Unterschied der Verdauung des Rohproteins getrockneter Kartoffeln durch

Schweine und Schafe (Verdauungskoeffizient bei Schweinen im Mittel 58,5, bei Schafen 31,9) Dieser Unterschied wird durch die Anreicherung des Schafkotes an Bakterieneiweiß, das aus den Kartoffelamiden entstanden ist, befriedigend erklärt. Die Kartoffelamide können jedenfalls nicht mehr als vollständig verdaulich angesehen werden. (Landw. Vers.-Stat. 68. 463—66. 4/7. Möckern. Landw. Vers.-Stat.)

MACH.

H. W. Clark und George O. Adams, *Studien über Inkubationsproben*. Die Vf. prüften die Gleichmäßigkeit der Abflüsse von Kontakt- und Tropffiltern. Danach ist die Entw. von Geruch vielleicht der sicherste Beweis für die Fäulnis. Die Probe mit Methylenblau, sowie mit anderen Farbstoffen, Indigocarmin, Methylengrün, Kongorot, Alizarinblau, Säurebraun, Alkaliblau, Säureviolett, Anilingelb, Curcumin, Ponceaurot, Martiusgelb, Methylorange, Tropäolin, Coccinin, Toluidinblau und Azoblau, wurde ausgiebig angewendet. Proben der Abflüsse wurden bei 80° F. in dichtgeschlossenen Flaschen mit so viel Methylenblau, Methylengrün u. Indigocarmin zusammengebracht, daß eine bestimmte Färbung eintrat, H₂S vor und nach der Inkubation bestimmt und die zur Entfärbung nötige Zeit gemessen. Zur *Best. des Schwefelwasserstoffs* wurden in 100 ccm-Neßlerrohren bekannte Lsgg. von H₂S-W. gefüllt, deren Stärke durch Jodtitration festgestellt war, dann 2 ccm starker HCl, enthaltend 1/3% FeCl₃, u. 1 ccm einer 10/1000 Lsg. von Dimethyl-p-phenylendiaminsulfat zugesetzt. Bei kleinen Mengen H₂S dauert es etwa 1/2 Stde. bis zur Entw. einer bestimmten Färbung. Ähnlich wurde mit denselben Mengen der Proben verfahren und die entwickelten Färbungen gegeneinander verglichen. Die Standardproben können mehrere Wochen verwendet werden, ohne sich zu verändern.

Die Studien an 26 Proben haben gezeigt: 1. daß der Grad der Fäulnis solcher Abflüsse wahrscheinlich besser durch den Geruch und das Aussehen nach der Inkubation bestimmt werden kann, als durch die zur Entfärbung von Farbstoffen nötige Zeit; 2. daß der gebildete H₂S zum sehr großen Teil aus Eiweißverb. in den Abflüssen entsteht, und seine Menge bis zu einem gewissen Grad ein Maß für die Fäulnis der Probe darstellt; 3. wenn eine Fäulnisprobe nach Art der Methylenblaurk. ausgeführt wird, gleich gute Resultate in kürzerer Zeit erhalten werden mit Indigocarmin oder Methylengrün. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1037—41. Juni. Lab of the Lawrence Exp. Stat. Lawrence, Mass.)

BLOCH.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Anwendung von Phenolphthalein als Indicator bei der Bestimmung von Säuren in Gegenwart von schwefliger Säure*. Der Vf. untersuchte mit Rücksicht auf die Best. des Säuregrades des Weines, ob es möglich ist, bei Ggw. von SO₂ mit Phenolphthalein als Indicator richtige Werte zu erhalten, insbesondere ob dessen reduzierende Wrkg. nicht stört. Die Verss. zeigten, daß Lsgg. von reinem SO₂ in luftfreiem W. bei der Titration mit Jod einerseits u. der acidimetrischen Best. mit Phenolphthalein als Indicator andererseits die gleichen Werte gaben. Ferner zeigte eine Schwefelsäure, vor und nach der Rk.:



den gleichen Säuregrad. Danach übt schweflige S., entgegen PELLETs Ansicht, keine bemerkbare reduzierende Wrkg. auf Phenolphthalein unter den Analysenbedingungen. Es ist auch sonst sehr schwer, Phenolphthalein mit SO₂ zu reduzieren. Helianthin gibt gegenüber SO₂ ungenaue Werte. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 941—44. Mai.)

BLOCH.

Ed. Donath, *Über den Ersatz des Schwefelwasserstoffs in der chemischen Analyse*. Der Vf. gibt eine geschichtliche Darstellung über die Bemühungen, H₂S in der Analyse durch Na₂S₂O₃, Schwefelammonium und Natriumsulfid zu ersetzen. Nach

seinen Erfahrungen bilden die *Thiosulfate* in vielen Fällen einen ausgezeichneten Ersatz bei quantitativer Fällung gewisser Metallsulfide, z. B. bei Fällung des Cu, des As (namentlich wo dieses als Arsensäure vorhanden), des Sb, des Hg (in Form von Oxyd) u. anderer Metalle: sie lassen sich sehr scharf u. sicher zur *Trennung des Kupfers von Cadmium*, insbesondere auch von *Zink* verwenden. — Auch das *Natriumsulfid* als Fällungsmittel kennt der Vf. aus eigener Erfahrung, welches nun von VORTMANN („Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoffgas“, FR. DEUTICKE, Leipzig und Wien, 1908), derart zur Unters. der sauren Lsg. auf Basen angewendet wird, daß die mit festem Na_2CO_3 und etwas NaOH alkal. gemachte Probelsg. mit einer Lsg. von Na_2S (frei von Sulfat) erwärmt wird. Der Vf. hebt die geringen Nachteile dieses neuen Ganges gegenüber den großen analytischen und hygienischen Vorteilen hervor u. empfiehlt seine Einführung in die chemischen Unterrichtslaboratorien und die Aufnahme in die analytischen Lehrbücher neben dem Verf. der Anwendung von H_2S .

An kleinen Abänderungen empfiehlt der Vf. die folgenden: Die erste Fällung der Chloride mit HCl beizubehalten und AgCl und HgCl neben einem Teil des Pb abzuscheiden; zum *Nachweis sehr kleiner Silbermengen* die ammoniakalischen Lsgg. mit einigen cem sehr konz. KOH und einigen Tropfen Glycerin zu erhitzen, wobei eine ganz deutliche Ausscheidung von grauschwarzem Ag eintritt; Bromwasser in manchen Fällen durch die im Handel erhältliche 30%ig. Lsg. von H_2O_2 zu ersetzen, z. B. zur *Prüfung auf Arsen* den Nd . des Arsensulfids mit wenig NH_3 zu extrahieren, die ammoniakalische Lsg. mit H_2O_2 unter Erwärmen bis zum Kochen etwas einzudampfen und nach dem Abkühlen als Ammoniummagnesiumarsenat zu fällen. (Chem.-Ztg. 32. 629—30. 1/7. 645—47. 4/7. Techn. Hochschule Brünn.) BLOCH.

R. Gartenmeister, *Über die neue Verunreinigung der Handelschlorate*. CARLSON und GELHAAR (S. 443) hat offenbar kein reines Chlorat zur Verfügung gestanden. Die Lsg. eines reinen, nach dem alten — nicht elektrochemischem — Verf. hergestellten Chlorats gibt weder bei 40° , noch auf Zusatz einer größeren Menge H_2SO_4 sofort Blaufärbung. Nach CARLSON und GELHAAR muß zwar geschlossen werden, daß Chlorit und Hypochlorit nicht in wesentlicher Menge, wohl aber andere Chlorsauerstoffsäuren vorhanden sind, welche in ihren Eigenschaften zwischen der Chlorsäure und der chlorigen S. stehen. Aus diesen spalten sich in der Kälte und bei Ggw. von wenig S. sehr langsam, schneller in höherer Temp. und mit mehr freier S. die aktiven Chlorsauerstoffsäuren ab, welche die Blaufärbung hervorrufen, die nicht durch Chlorsäure entsteht. Der Vf. formuliert seine Prüfungsvorschrift nun so: In etwa 25 cem k. gesättigter Chloratlg. löst man einen kleinen Krystall KJ , fügt einige Tropfen Stärkelsg. und etwa 10 Tropfen H_2SO_4 von 25 Vol.-% hinzu und schüttelt um. Innerhalb 2 Minuten darf sich keine deutliche Blaufärbung zeigen. Der Vf. stellt Muster eines Chlorats, welches diese Prüfung aushält, zur Verfügung. Alle Elektrolytchlorate halten diese Prüfung nicht aus. Die Forderung, daß Chlorat diese Prüfung bestehen müsse, ist daher noch verfrüht. (Chem.-Ztg. 32. 677. 15/7. Eiberfeld.) BLOCH.

O. Fallada, *Zur Phosphorsäurebestimmung nach der Methode von N. v. Lorenz*. Bei Nachprüfung der v. LORENZschen Phosphorsäurebestimmungsmethode, die eine direkte Wägung des Ammoniumphosphormolybdats gestattet, konnte Vf. feststellen, daß die Methode sehr gute Resultate liefert, besonders bei genauem Einhalten der von v. LORENZ angeführten Bedingungen. Zur Best. der citratlöslichen Phosphorsäure ist das Verf. sehr geeignet, und die kombinierte Methode, Best. der Phosphorsäure mit Sulfatmolybdän u. nachfolgender Mixturfällung, bietet den großen Vorteil, daß man bereits $\frac{1}{2}$ Stde. nach der Fällung mit Molybdän

filtrieren kann. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 37. 333—36. Zentralverein f. Rübenzuck.-Industr. Chem.-techn. Vers.-Stat.)
BRAHM.

A. Berthold, *Beitrag zur Bestimmung der Koksausbeute aus Kohlen*. Die Arbeit läßt sich in folgendem zusammenfassen: Für alle Fälle verwende man den kleinen, abgeänderten Tiegel Nr. III (*Normalverkokungstiegel*). Der Abstand des Tiegelbodens von der Brennermündung betrage 3 cm. Die Flammenhöhe darf 18 cm über-, aber nicht untersteigen; es ist möglichst mit Barthelbrenner zu arbeiten. Tiegel Nr. III gibt die maximale *Gasausbeute* und zugleich Resultate, die mit der Großpraxis der Gasanstalten nahezu übereinstimmen. Der *Spezialverkokungstiegel* kommt für Kokereien in Betracht, wenn das Tiegelausbringen möglichst mit dem praktischen Ofenausbringen übereinstimmen soll. Die Versuchsbedingungen hierfür sind aus dem Original zu ersehen. Beide Verkokungstiegel sind zu beziehen von FRANZ EISENACH & Co., Platinschmelze, Offenbach a/M. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 628—30. 11/7. Bochum.)
VOLLAND.

H. Wdowiszewski, *Beitrag zur Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren in Stahl- und Roheisensorten*. Man löst 0,2 g Stabspäne in einem Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt in 20 ccm HNO_3 von der D. 1,1, kocht auf dem Sandbade bis zum Verschwinden der roten Dämpfe, versetzt mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg., mischt gut durch, gibt 1—2 ccm einer k. gesättigten Ammoniumpersulfatlsg. hinzu, kocht bis zum Verschwinden der O-Blasen 5—8 Min., verd. mit 250—300 ccm k. W. und titriert mit Natriumarsenitlsg., bis die Farbe in Grün umschlägt. — Durch 2—2,5% Ni und durch 1% Cr wird die Genauigkeit der Resultate nicht beeinflusst. — Zur Best. von Mn im Roheisen löst man 1 g Roheisenspäne in einem 100 ccm fassenden Meßkolben in 50 ccm HNO_3 von der D. 1,2, kocht bis zur Entfernung der nitrosen Dämpfe, kühlt, füllt mit k. W. auf 100 ccm auf, mischt durch, filtriert durch ein Faltenfilter und behandelt 20 ccm des Filtrats = 0,2 g Roheisen in einem 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben weiter wie oben angegeben. (Stahl u. Eisen 28. 1067—68. 22/7.)
HENLE.

P. Beck, *Untersuchung und Wertbestimmung der Mennige*. Zur Best. der Verunreinigungen, insbesondere von Schwerspat, löst Vf. die Mennige (100 g) in 80 bis 100 ccm HNO_3 (1,4) und 15—70 ccm 30%ig. H_2O_2 als Reduktionsmittel in der Wärme, filtriert nach einigem Stehen das Unlösliche ab, oder besser noch, da BaSO_4 in der salpetersauren Fl. nicht unbeträchtlich l. ist, nach Abdampfen der Lsg. und

Wiederaufnehmen mit W. Will man das BaSO_4 genauer bestimmen, so ist der erhaltene Rückstand mit Natriumcarbonat zu schmelzen u. das Ba durch H_2SO_4 auszufällen. Das Pb wird durch H_2SO_4 gefällt.

Für die Best. des Bleisuperoxydgehalts genügt die einfache Wägung des beim Behandeln mit Salpetersäure erhaltenen Rückstandes nicht. Am besten ist hierfür die Methode von TORF (Ztschr. f. anal. Ch. 26. 296). Vf. löst 5 g Mennige (kleine Mengen geben ungleichmäßige Resultate) + 120 g Na-Acetat + 8 g NaJ in 500 ccm W. und titriert jedesmal 25 ccm mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. Das ur-

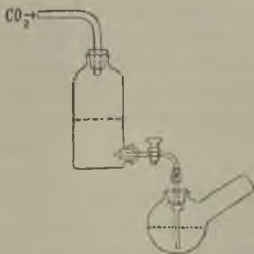


Fig. 30.

sprüngliche Verf. von BUNSEN (Dest. mit HCl u. Auffangen des entwickelten Chlors in KJ-Lsg.) gibt ungleichmäßige Werte, da die HCl schon in der Kälte auf die Mennige einwirkt u. Chlor entwickelt. Vf. hat dieses Verf. in der Weise abgeändert, daß er

die HCl (100 ccm, D. 1,14—1,15) erst zu der in dem vollständig zusammengestellten App. abgewogenen Mennige (0,3—0,4 g) mittels Kohlensäure einpreßt und im CO₂-Strom destilliert; die Vorrichtung zeigt die Fig. 30. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 465 bis 492. August 1908. [Dez. 1907.] Köln a. Rh.)
DITTRICH.

G. v. Knorre, *Über die Trennung des Wolframs von Chrom und die Wolframbestimmung im Stahl bei Gegenwart von Chrom*. (Vgl. Stahl u. Eisen 26. 1489; 27. 1251; C. 1907. I. 993; II. 1191.) Vf. hat weitere zahlreiche Verss. über die Best. des W im Stahl bei Ggw. von Cr angestellt, deren Ergebnisse folgende sind: 1. In Gemischen von Wolframaten und Chromsalzen läßt sich in Übereinstimmung mit den von HINRICHSSEN (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 1907. 308; Stahl u. Eisen 27. 1418; C. 1907. II. 1659) gemachten Angaben eine quantitative Fällung der Wolframsäure durch Benzidinlg. nicht bewirken. — 2. Dies beruht wahrscheinlich auf der B. komplexer Chromwolframsäuren, deren Zus. und Eigenschaften noch nicht erforscht sind. — 3. Nach dem Verf. von H. ROSE, welches auf der Fällung des Cr durch NH₃ als Chromhydroxyd beruht, läßt sich eine scharfe Trennung von Cr und W nicht bewirken. — 4. Eine quantitative Fällung der Wolframsäure durch Benzidinlg. läßt sich erzielen, wenn man die Chromsalzlg. mit überschüssigem Benzidinchlorhydrat versetzt und dann erst das Wolfram zuzügt. — 5. Liegen Mischungen von Wolfram und Chromat vor, so läßt sich eine quantitative Fällung der Wolframsäure bewirken, wenn man durch Aufkochen der mit HCl schwach angesäuerten Lsg. Metawolframsäure bildet, darauf die Chromsäure nach dem Erkalten mit SO₂ reduziert und jetzt erst mit Benzidinlg. fällt. — 6. In Lsgg. von Wolfram und Chromat kann man nach dem Ansäuern mit HCl direkt die Wolframsäure durch Benzidinlg. quantitativ fällen, wenn man durch Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat die oxydierende Einw. der Chromsäure auf die Benzidinverb. hindert. Bei Anwesenheit erheblicherer Chromatmengen findet sich in der Asche des Nd. auch etwas CrO₃. — 7. Beim Lösen von Chromwolframstählen in HCl bei Luftzutritt bilden sich keine komplexen Chromwolframsäuren, welche die quantitative Fällung der Wolframsäure verhindern. — 8. Bei Innehaltung der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln lassen sich gut übereinstimmende Best. des W in Chromwolframstählen nach dem Benzidinverf. erzielen. — Das durch HINRICHSSEN empfohlene indirekte Verf. (Aufschließen mit Na₂O₂, Best. des W jodometrisch, der Wolframsäure + Chromsäure nach dem BERZELIUSschen Verf.) erscheint Vf. keineswegs als einfach, er zieht die direkte Best. nach dem Benzidinverf. vor. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 337—66. [März]; Stahl u. Eisen 28. 984—88. 8/7. [März.] Charlottenburg.)
HEIDUSCHKA.

G. Gallo, *Über die volumetrische Bestimmung des Titans*. Vf. weist darauf hin, daß H. D. NEWTON (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 278; C. 1908. I. 1091) in seiner Arbeit weder die Veröffentlichungen vom Vf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 325; C. 1907. I. 1600), noch die von KNECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 166; C. 1903. I. 497), sowie von KNECHT und HIBBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1549; C. 1903. II. 145) berücksichtigt hat. Im übrigen ist die Methode von NEWTON für die Praxis kaum von Bedeutung, da es sich doch meist um die Best. von Titan bei Ggw. von Eisen handeln wird. (Gaz. chim. ital. 38. I. 658—59. 30/6. [März.] Rom. R. Scuola per Ingegneri.)
ROTH-Cöthen.

Franz Rosenberger, *Ein Verfahren zum Nachweis von Inosit in tierischen Geweben und Flüssigkeiten*. Das Verf. zum Nachweis von Inosit in ganzen Tieren ist wie folgt. Das grob zerstückelte Tier wird in 3-faches Gewicht sd. W. geworfen, nach 20—25 Minuten weiter in der Hackmaschine zerkleinert, die Kochbrühe mit

Ätzkali (bis 2–5%) versetzt. Die Organe werden zuerst im Wasserbad, dann im Paraffinbad bis zur Lsg. erhitzt, die Brühe mit HNO_3 neutralisiert u. dann HNO_3 (D. 1,5) bis 2,5 Vol.-% zugesetzt, die Fl. auf $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Menge eingedampft, mit Barytlauge neutralisiert und noch ein Überschuß davon hinzugefügt. Bei alkal. Rk. erhitzt man 10–15 Min., säuert mit HNO_3 an, engt stark ein und fügt 7–8 Vol.-% konz. HNO_3 in der Hitze zu, neutralisiert wieder mit Barytwasser und wiederholt diese Prozedur, bis ein pulveriger Nd, untermischt mit Krystallen, am Boden der Schale sich ansammelt. Die Fl. wird bei schwach saurer Rk. auf ein geringes Volumen eingedampft, vom Nd. abgenutzt. Das Filtrat wird mit Bleizuckerlsg. wie üblich gefällt, das Filtrat vom Nd. in der Wärme mit Bleiessig ausgefällt, unter Zugabe von NH_3 12–24 Stunden stehen gelassen, vom Nd. abgenutzt u. dieser mit H_2S gespalten u. das Filtrat eingedampft. Zur Reinigung des Inosits ist die Fällung des schon ziemlich reinen Inosits mittels Ätzbaryt in methylalkoholischer Lsg. empfehlenswert. Das Verf. eignet sich auch zur Unters. von Blut, Milch, Ascitesfl., Ester, Harn. — In unmittelbar zuvor getöteten Kaninchen wurde kein Inosit gefunden, in Bindfleisch (noch in 5 g) gelang der Nachweis, wenn es mehrere Tage „abgehängt“ gewesen war. Im frischen Rindfleisch, wie auch in der Milch ist kein Inosit, sondern eine Vorstufe desselben („inositogene Substanz“) vorhanden; das undefibrierte Rinderblut ist frei von beiden Körpern. In der Placenta, wie in frischen Hühnereiern, im Harn von Menschen, Hund (nicht von Kaninchen) ist fertiges Inosit nachweisbar. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 373–77. 28/7. [6/6.] Heidelberg. Mediz. Univ.-Poliklinik.)

RONA.

Joseph Barcroft, *Differentialmethode der Blutgasanalyse*. Um die Verschiedenheit des Gasgehalts zweier Blutproben festzustellen, bestimmt Vf. die Differenz der zur völligen Sättigung der beiden Proben nötigen Gasmenge. Die Best. dieser Differenz erfolgt mit einem Manometer, dessen beide Schenkel mit den beiden Absorptions-(Sättigungs-)apparaten in Verb. stehen. Die Sättigung erfolgt bei konstanter Temp. Aus der bei der Absorption erfolgten Verschiebung der Manometerflüssigkeit (wss. Lsg. von Gallensalzen) berechnet sich nach einer Formel (cf. Original) die Differenz Δ des Gasgehalts der beiden Blutproben in Volumenprozenten der verwendeten Blutmenge. Die Exaktheit dieser Differentialmethode wurde kontrolliert durch Parallelbest. mit LOEWYS Aerotonometer. Bei O-Best. ist der Fehler 0,5% bei Proben, deren Δ mehr als 5% beträgt, und ist 0,25% bei Proben, deren Δ klein ist. Die Genauigkeit der CO_2 -Best. ist etwas geringer, doch befriedigend. (Journ. of Physiol. 37. 12–24. 6/5. Cambridge. Physiol. Lab.)

GUGGENHEIM.

Uhlenhuth, Weidanz und Wedemann, *Technik und Methodik des biologischen Verfahrens zum Nachweis von Pferdefleisch*. Die Ausführungen enthalten eine Anweisung, wie die biologischen Fleischunters. stattzufinden haben, und wie sich die dabei eventuell auftretenden Schwierigkeiten am besten vermeiden lassen. Bei dieser Besprechung haben sich Vf. im wesentlichen an die von UHLENHUTH u. BEUMER für die forensische Blutdifferenzierung gegebenen technischen Vorschriften gehalten. — Die Abhandlung erläutert zuerst die Gewinnung des Antiserums. Am geeignetsten ist die Vorbehandlung von Kaninchen mit defibriertem Pferdeblut. Meer-schweinchen sind hierfür ungeeignet; größere Tiere haben zu keinen befriedigenden Resultaten geführt. Das zu verwendende Antiserum muß absolut klar u. steril sein, es darf nicht opalescieren und muß hochwertig sein; es muß vor Licht und Wärme geschützt, am besten im Eisschrank aufbewahrt werden.

Als allgemeine Grundsätze bei der Ausführung der biologischen Unters. auf Pferdefleisch sind folgende zu beachten; a) Alle zu benutzenden Gefäße und Instrumente müssen steril sein; — b) sämtliche Fll., die angewandt werden, müssen

absolut klar und steril sein. Die gut zerkleinerte Fleischmasse wird zweckmäßig in ein ausgekochtes oder sonst sterilisiertes, etwa 100 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen gebracht, mit Hilfe eines sterilisierten Glasstabes gleichmäßig verteilt und mit 50 ccm steriler, 0,85%iger NaCl-Lsg. übergossen. Andere Lösungsmittel, wie Brunnen-, Leitungs-, oder dest. W. sind zur Auslaugung des Eiweißes nicht zu benutzen, denn diese geben bereits beim Zusatz eines ganz beliebigen Blutersums Trübungen und bisweilen sogar Ndd. (UHLENHUTH), die auf dem Ausfallen von Globulinen beruhen. Gesalzenes Fleisch kann man durch 10 Minuten langes Stehenlassen mit sterilem destilliertem W. vorher entsalzen. Zum Auslaugen mit der 0,85%igen NaCl-Lsg. läßt man das Gemisch etwa 3 Stdn. bei Zimmertemp. oder über Nacht im Eisschrank stehen. Zur Beschleunigung einer brauchbaren Lsg., besonders bei fettem Fleisch, ist der Zusatz von einigen Tropfen Chlf. zu empfehlen. Die Fleischeiweißlsg. soll in 300 Teilen etwa 1 Teil Fleischeiweiß enthalten; wie dies festzustellen sei, wird von den Vff. beschrieben, ebenso muß auch betreffs der Einzelheiten bei Ausführung der Rk. auf die Originalarbeit verwiesen werden. Um alle Fehlerquellen auszuschließen, sind 5 Kontrollen nötig: 1. Zusatz von n. Kaninchenserum zu der zu untersuchenden Fl., 2. Zusatz von spezifischem Pferdeantiserum zu einer gleichstark verd. Pferdefleischlsg., 3. u. 4. Zusatz von Pferdeantiserum zu einer gleichstark verd. Rind- und Schweinefleischlsg., u. 5. (mit am wichtigsten) Zusatz von Pferdeantiserum zu der zur Verdünnung der einzelnen Lsgg. benutzten physiologischen NaCl-Lsg.

Der Nachweis von Pferdefleisch bereitet im allgemeinen bei zubereitetem und faulendem Fleische viel mehr Schwierigkeiten als bei frischem Fleisch; diese sind jedoch rein technischer Natur u. beruhen auf der Herst. eines eiweißreichen klaren Filtrats, wozu man in ersteren Fällen das Material mehrere Stdn. auslaugen muß. Fast immer muß die Filtration mit Kieselgur vorgenommen werden. Bei gekochtem Fleisch ist das Verf. nicht anwendbar, sobald die reaktionsfähigen Eiweißkörper durch den Kochprozeß zerstört sind. Ist das Fleisch aber nicht ordentlich durchgekocht, so daß im Innern eine Temp. von 60—70° nicht überschritten ist, so ist die Methode noch anwendbar. In solchen Fällen bedarf es oft einer 24stdg. Auslaugung. Auch tritt die Rk. viel später auf, als bei frischem, gepökeltem u. leicht geräuchertem Fleische. Bei Fettgewebe ist sie, falls das Fett nicht durch Hitze ausgeschmolzen ist, nicht aussichtslos; fast immer gelingt es, die genügende Menge reaktionsfähigen Eiweißes aus dem Fettgewebe zu extrahieren. (Vorherige Extraktion des Fettes mit A.)

Von großer Bedeutung ist die biologische Methode für die Kontrolle von Fleischwaren. Vff. besprechen die Punkte, welche bei Anwendung der biologischen Methode auf Pferdefleisch verdächtige Wurstarten zu berücksichtigen sind. — Das Verf. ist ferner anwendbar bei den sogenannten Nährpräparaten.

Vff kritisieren noch die NEISSER-SACHSsche Methode (S. 202) u. die *quantitative Präzipitirmethode* von NUTALL (vgl. auch A. SCHULZ, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 12. 257; C. 1906. II. 1359). Nach letzterer wird mit einer Serum- oder Blutlsg. genau der Titer eines Antiserums festgestellt u. die Verdünnung, bei der nach einer gewissen Zeit (30 Min.) nach Zusatz des Antiserums eine Trübung auftritt, bestimmt. Von der zu untersuchenden brauchbaren Auslaugungsfl. werden dann progressiv Verdünnungen angestellt. Die Lsg., in der nach 30 Minuten eine Trübung auftritt, hat dann dieselbe Konzentration wie jene, nach deren Wertigkeit das Serum berechnet war. Für die quantitative Best. des Pferdefleisches in Wurst hat das Verf. praktisch wenig Wert.

Im Anhang zur Arbeit befindet sich eine Zusammenstellung der Stoffe u. Geräte, die für den biologischen Nachweis von Pferdefleisch notwendig, bzw. wünschenswert erscheinen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt. 28. 449—76. Juni.) PROSKAUER.

O. Weidanz und K. Borchmann, *Vergleichende Untersuchungen über die praktische Verwertbarkeit der Präcipitinreaktion und der Komplementbindungsmethode zum Nachweis von Pferdefleisch*. Die NEISSER-SACHSsche Komplementbindungsmethode (Berl. klin. Wechschr. 42. Nr. 44; 43. Nr. 3; C. 1906. I. 407; II. 1631; vergl. auch S. 202. 203. 204) wird wegen ihrer Empfindlichkeit bei gekochten Würsten in vielen Fällen gute Dienste leisten. Die von einigen Autoren auch bei starker Konzentration der Untersuchungsflüssigkeit und bei Mischungen verschiedener Eiweißstoffe betonte größere Spezifität der Komplementbindung kommt für die praktischen Unterss. zum Nachweis von Pferdefleisch in der Wurst nicht in Betracht. Dem Vorzug der größeren Empfindlichkeit der Komplementbindungsmethode gegenüber dem Präcipitinverf. stehen bezüglich der praktischen Anwendung aber folgende Nachteile entgegen: 1. führt die Komplementbindungsmethode im Gegensatz zum Präcipitinverf. überhaupt nicht zum Ziele, wenn die Untersuchungsflüssigkeit bereits ohne Antiserumzusatz ablenkend wirkt, so daß dieser Fehler nur auf Kosten der positiven Rk. beseitigt werden kann, oder wenn das verwendete Antiserum bereits für sich allein in der für die Rk. notwendigen Menge ablenkt, was allerdings nur selten vorkommt, 2. ist die Technik der Komplementbindungsmethode derartig umständlich u. in ihrer Beurteilung so schwierig, daß ihre Einführung in die allgemeine Praxis nicht empfohlen werden kann. Die Ausführung ist auch zeitraubend (6—8 Stdn.) im Gegensatz zur UHLENHUTHSchen Methode (45 Min.). In der Praxis kommt man mit letzterer allein aus. Die Komplementbindungsmethode kann als Bestätigungsrk. bei positivem Ausfall der Präcipitinkr. dienen. Bei negativem Präcipitinausfall ist allein auf Grund der event. Komplementablenkung ein Urteil in der Praxis nicht abzugeben. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 477—97. Juni. Kais. Gesundh.-Amt u. Hyg. Inst. d. Tierärztl. Hochsch. Berlin.)

PROSKAUER.

O. Mohr, *Die Verwendung des Eintauchrefraktometers zur Untersuchung von Betriebswürzen*. In einer früheren Veröffentlichung (Wechschr. f. Brauerei 25. 129; C. 1908. I. 1085) wurde gezeigt, daß die refraktometrische Analyse heller Betriebswürzen mit dem ZEISSschen Eintauchrefraktometer bei Anwendung einer vom Vf. (Wechschr. f. Brauerei 23. 136; C. 1906. I. 1459) ausgearbeiteten Tabelle Werte ergibt, die mit den pyknometrischen Extraktermittlungen sehr gut übereinstimmen. Analoge Verss. wurden nun mit dunklen Würzen angestellt. Es zeigte sich, daß hier die refraktometrisch ermittelten Werte etwas zu hoch ausfallen, weshalb man von denselben zweckmäßig 0,06—0,07° BALLING abzieht. — Weiterhin wurden Unterss. mit ungehopften Würzen ausgeführt. Hier liegen die refraktometrisch ermittelten Werte ziemlich erheblich über den pyknometrisch sich ergebenden, eine Erscheinung, die vermutlich den anwesenden Eiweißstoffen zuzuschreiben ist. Beim Kochen mit Hopfen erfolgt eine merkbare Eiweißausscheidung, und es nähern sich danach pyknometrischer und refraktometrischer Extraktwert sehr viel mehr. Die vom Vf. aufgestellte Tabelle ist also zunächst nur für gehopfte Würzen gültig. (Wechschr. f. Brauerei 25. 454—55. 1/8.)

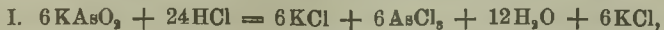
HENLE.

G. Denigès, *Einige Reaktionen des Hordenins, beruhend auf der Konstitution dieses Körpers*. Mikrochemische Rk., beruhend auf der Ggw. eines Trimethylaminkerns im Mol. Bringt man auf einen Objektträger je ein Tröpfchen einer 2—3‰ig. Hordeninsulfatlsg. und des aus 6 g Jod, 8 g KJ und 150 ccm W. bestehenden Reagenses, legt nach etwa einer Minute ein Deckgläschen auf und beobachtet das Ganze u. Mkr., so sieht man braungelbe bis schwarze, rechtwinklige Tafeln, die in Wirklichkeit aus mehr oder weniger abgestumpften Oktaedern bestehen, und dünne Prismen oder Nadeln. Die Rk. gelingt noch mit 0,0005 mg Hordenin. — Farbenrkk., beruhend auf der Ggw. eines p-Oxykresylradi-

kales im Mol. Bringt man in ein Reagensrohr nacheinander 1 ccm Eg., 1 ccm H_2SO_4 , 0,1 ccm Formol und 1—2 cg Hordenin und erhitzt das Ganze im *ad.* Wasserbade, so nimmt die M. rasch eine intensiv grüne Färbung an. Die gleiche Rk. gibt, zwar etwas langsamer, auch das Tyrosin. Noch empfindlicher ist die Rk. in verd. schwefelsaurer Lsg. Man gibt in ein weites Reagensrohr 2 ccm Hordeninlsg., setzt 2 Tropfen Formol und 2 ccm reine H_2SO_4 hinzu und erhitzt das Ganze zum Sieden; es entwickelt sich mehr oder weniger rasch eine prächtige smaragdgrüne Färbung. Bei sehr verd. Hordeninlsgg. (weniger als 0,02%) ist die H_2SO_4 -Menge auf 1,5 ccm herabzusetzen. Auf diese Weise läßt sich $\frac{1}{10}$ mg Hordenin u. weniger mit Sicherheit nachweisen. Tyrosin gibt unter den gleichen Bedingungen langsamer eine weniger empfindliche bräunlich grüne Färbung. Eine Unterscheidung dieser beiden Verb. gelingt auf folgende Weise. Man gibt in ein Reagensrohr 2—3 cg Hordenin, bezw. Tyrosin, setzt 4 ccm Eg. und 4 Tropfen Formol hinzu, erhitzt zum Sieden, läßt sofort 3 ccm H_2SO_4 zulaufen und schüttelt um. Hordenin gibt eine grüne, Tyrosin eine rote Färbung. Mischt man in einem Reagensrohr 1—4 Tropfen einer Hordeninlsg. mit 4 ccm H_2SO_4 und gibt ein Tröpfchen (60—80 auf einen ccm) Paraldehyd hinzu, so entsteht eine johannisbeerrote Färbung. Empfindlichkeitsgrenze: $\frac{1}{8}$ mg Hordenin. Tyrosin gibt die gleiche Rk. — Versetzt man eine 1%ig. Hordeninlsg. mit 5—6 ccm Chlorwasser und 6—8 Tropfen NH_3 , so nimmt die Fl. eine gelbe Färbung an. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 786—92. 5/7.)

DÜSTERBEHN.

Jos Vondrasek, *Die quantitativen Beziehungen der Thalleiochinreaktionen.* Vf. hat die Farbenrkk. des Chinins, insbesondere die Thalleiochink. eingehender geprüft und kommt zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Thalleiochink. wird nicht nur mit Cl-Wasser, sondern auch mit Cl in *statu nascendi* erhalten. — 2. Die besten Resultate erzielt man mit HCl und $KBrO_3$, und zwar bei gewöhnlicher Temp. wie folgt: Einige cg Chininsalz und die gleiche Menge $KBrO_3$ werden mit wenig W. und verd. HCl versetzt und bis zum Auftreten eines Cl-Geruches, bezw. einer schwach gelblichen Färbung geschüttelt, sodann wird überschüssiges NH_3 (10%) zugefügt, und die Fl. färbt sich tiefgrün, und ein dunkelgrüner Nd. entsteht. — Für die Pharmakopöe empfiehlt Vf. folgende Vorschrift: Löst man 1 cg salzsaures Chinin in einer Mischung von 1 ccm n. HCl und 2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KBrO_3$ und kocht so lange, bis eine orangegelbe Färbung entsteht, worauf, nach Abkühlen, mit überschüssigem (1—2 ccm) NH_3 versetzt wird, so erhält man eine dunkelgrüne Lsg., welche, mit W. auf 1 l verd., noch immer hellgrün gefärbt erscheint. Verdünnungsgrenze = 1 : 200000, bei Chininsulfat ist sie etwas niedriger, bei Chinindsulfat ca. 1 : 120000. — 3. Bei dieser Rk. werden 3 Cl von Chinin gebunden, wobei wahrscheinlich das Cl in der Seitenkette an die Stelle von 3 H in der Methoxylgruppe des Chinolindoppelringes tritt (vgl. BRANDES, Arch. der Pharm. 15. 259 und FÜHNER, Arch. der Pharm. 244. 602: C. 1907. I. 673). — 4. Das an der Rk. teilnehmende Cl ist nach Ansicht des Vfs. ein organisch gebundener Bestandteil des Thalleiochinfarbstoffs und kann durch Hydrolyse gänzlich aus demselben entfernt werden. — 5. Auf gleiche Weise entsteht ein Cl-Prod., wenn HCl und $KBrO_3$ auf $KAsO_3$ einwirken (*Arsen- und Antimonbestimmung* nach GYÖRY), wobei das 3-wertige As in ein 5-wertiges umgewandelt wird, etwa nach folgenden Gleichungen:



6. Chinin und Chinidin geben in konz. wss. Lsg., mit viel $KBrO_3$ erhitzt, blaue Färbung, die auf Zusatz von S. verschwindet. Cinchonin und Cinchonidin geben diese Rk. nicht. — 7. Der bei den in 2 angegebenen Methoden erhaltene Farbstoff

ist in alkoh. Lsg. zur colorimetrischen *quantitativen Bestimmung des Chinins* mit Erfolg zu verwenden. (Pharm. Post **41**. 605—7. 17/7. 613—14. 21/7. 621—23. 24/7. Budapest. II. Chem. Univ.-Inst.) HEIDUSCHKA.

Ch. Porcher, *Über die semiologische Bedeutung des Harn-Indoxyls. Nachweis des Indols im Eiter.* Die B. von Indol auf Kosten von Proteinstoffen ist eine Eigenschaft, welche durchaus nicht allen Mikroben ohne Unterschied zukommt. Indol findet sich daher nicht in jedem Eiter. Zum *Nachweis des Indols im Eiter* verteilt man am besten 25—50 ccm Eiter in 1 l W., setzt 4—5 ccm Natronlauge hinzu, unterwirft die Fl. der Wasserdampfdest., schüttelt das Destillat (1—1,5 l) zweimal mit je 10—15 ccm Bzl. aus u. prüft die Benzollsg. mit dem EHRlich'schen Reagens (p-Dimethylaminobenzaldehyd). Unterwirft man nach vorsichtigem Verdunsten des Bzl. den Rückstand der Einw. von H_2O_2 , so entsteht, wenn Indol zugegen ist, nacheinander Indoxyl und Indigo. Von 25 verschiedenen Eiterproben gaben nur 9 die obige Indolprobe unzweideutig und 3 in zweifelhaftem Sinne, während sie in den übrigen 13 Fällen negativ ausfiel. Die Ggw. des Indols in dem Eiter dürfte von der Natur der eiterbildenden Mikrobe abhängig sein. Die im Eiter enthaltene Indolmenge ist übrigens eine solch geringe, daß sie zur Erzeugung einer ausgeprägten Indoxylurie nicht ausreicht. Der Ursprung einer anormalen Indoxylurie ist daher stets im Darm zu suchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 214—16. [20/7.*].) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

M. Neumann, *Zweiteilung der Gloverfunktion.* Entgegnung an H. SCHMIDL (S. 353). (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1746—47. 14/8. Wiesbaden.) BLOCH.

Georg Schliebs, *Zweiteilung der Gloverfunktion.* Berichtigung gegenüber H. SCHMIDL (S. 353). (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1747. 14/8.) BLOCH.

H. Schmidl, *Zweiteilung der Gloverfunktion.* Entgegnung an NEUMANN, SCHLIEBS (vgl. die vorstehenden Ref.) und an PETERSEN (S. 207). (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1747. 14/8. Memel.) BLOCH.

Fritz Ullmann, *Über die Verwertung von Chlor in der organischen Großindustrie.* Der Vf. beschreibt die technische Verwendung von Chlor zur Darst. von HCl, Chloral, den Chloressigsäuren, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Phosgen, chlorierten Benzol- und Naphthalinderivaten und Cl-haltigen Farbstoffen. (Chem. Ind. **31**. 405—10. 1/7.) BLOCH.

Th. Geilenkirchen, *Über die Entschwefelung im Héroultschen Verfahren.* Beim HÉROULTSchen Verf. findet neben einer vollkommenen Desoxydation des Stahls u. der praktisch vollständigen Entfernung aller oxydierbaren verunreinigenden Nebenbestandteile auch eine außerordentlich weitgehende Entfernung des S statt. So betrug in 1000 aufeinanderfolgenden Chargen der Stahlwerke B. LINDENBERG in Remscheid-Hasten der S-Gehalt in 743 Chargen max. 0,01%, in den anderen max. 0,026%, während er im fl. Einsatz max. 0,500% betrug. Die Ansicht von A. SCHMID (Stahl u. Eisen **27**. 1605; C. **1908**. I. 69) über die Entschwefelung im KJELINSchen Ofen, wonach die Stöße der Wechselströme molekulare Erschütterungen hervorgerufen, durch welche der S bei Ggw. von oxydischen Erzen in entweichendes SO_2 übergeführt wird, kann vom Vf. nicht geteilt werden. Die Erklärung des Vf. ist die,

daß die wegen der Anwesenheit von Calciumcarbid kräftig reduzierende Schlacke zunächst die Desoxydation des Stahlbades bewirkt in der Weise, daß die Metalloxyde aus dem Bad in die Schlacke treten, hier zu Metallen reduziert werden und als solche wieder in das Bad zurückgehen, während CaC_2 zu CaO u. CO oxydiert wird. Ist diese Rk. beendet, d. h. sind keine Metalloxyde in der Schlacke und somit auch im Bade mehr vorhanden, so reduziert die Schlacke nunmehr die Metallsulfide zu Metallen unter Übertragung ihres S-Gehalts an das Ca. Dadurch wird das Gleichgewicht der gelösten Metallsulfide zwischen Bad und Schlacke gestört, weitere Metallsulfide treten in die Schlacke über, werden hier sofort wieder unter Reduktion zu ihren Metallen in CaS übergeführt, und so kann der S-Gehalt des Bades bei genügend langer Zeit zu unendlich geringen Mengen heruntergehen. Die vollständige Entschwefelung ist unabhängig von den vorhandenen S-Mengen. — Die Schlacke muß also frei sein von Metalloxyden, ehe eine nennenswerte Entschwefelung beginnen kann. Die schädlich wirkende Oxydation des CaS zu CaSO_4 tritt bei der kräftig reduzierenden Wrkg. der Schlacke nicht auf.

Der Gang der Entschwefelung in der Praxis entspricht diesen Ausführungen. Die Verringerung des S-Gehalts geht zuerst entsprechend der höher werdenden Schlackentemp. ziemlich schnell vor sich, bleibt dann eine Zeitlang auf gleicher Höhe, bis die Schlacke frei von Metalloxyden geworden ist, und sinkt dann wieder schnell. Von Bedeutung ist, daß die Entschwefelung ohne besondere Maßregeln, als besondere Begleiterscheinung des Desoxydationsverf., und daß sie unabhängig von der sonstigen chemischen Zus. des Metallbades erfolgt, und ohne daß dabei die Nebenbestandteile des Eisens beeinflußt werden. Der Vf. hebt die Wichtigkeit des letzten Punktes für die Praxis hervor, besonders für das Gießereiwesen, wo ein minderwertiges Roheisen mit wenig Mn u. Si ohne Rücksicht auf seinen S-Gehalt, sogar Brandeisen, nach einer Nachbehandlung im elektr. Ofen für Temperguß, Hartguß und andere Spezialgüsse verwendet werden kann. (Stahl u. Eisen 28. 873—76. 17/6.)

BLOCH.

P. Richter, *Zur Theorie des Huntington-Heberlein-Verfahrens*. Mit den Ausführungen WEILLERS (vergl. Chem.-Ztg. 32. 342; C. 1908. I. 1803) kann sich der Vf. nicht einverstanden erklären. Unter Umständen kann man ohne jeglichen Zuschlag und ohne Vorröstung verblasen. Die Oxydationswrkg. des Verf. beruht nach fast allgemeiner Annahme nicht auf einer Zwischenbildung von O-reichen Verbb. WEILLER läßt die Hauptfrage, wie ist der S aus dem CaSO_4 zu entfernen, unberücksichtigt. Die Wrkg. der Kieselsäure beim Verblasen scheint WEILLER unbekannt zu sein. Falls wirklich CaS im Röstgut wäre, müßte wegen der großen Affinität des Pb zu S eine Umsetzung mit dem PbO zu PbS erfolgen nach: $\text{CaS} + \text{PbO} = \text{PbS} + \text{CaO}$ und nicht umgekehrt. Reibt man *Calciumsulfid* und *Bleioxyd* im Mörser gut zusammen u. erhitzt, so kommt das Gemenge zum Glühen. Die noch bei Wegnahme der Flamme glühende Substanz wird beim Erkalten grau bis grauschwarz infolge der *B. von Bleisulfid*. Erhitzt man die graue Substanz weiter, so verflüchtigt sich etwas SO_2 , u. weiter bilden sich PbO u. CaSO_4 , d. h. das PbS röstet ab. Ein Gemenge von CaS und PbO färbt sich mit der Zeit schon bei gewöhnlicher Temp. durch gebildetes PbS hellgrau. Die *B. von CaS aus PbS und CaO in oxydierender Atmosphäre* ist danach unmöglich. Das basische CaO verbindet sich mit dem frei gewordenen SO_2 und dem O der eingeblasenen Luft direkt zu CaSO_4 ohne die Zwischenstufe des CaS . Statt CaO und CaCO_3 wird ja auch Gips als Zuschlag verwendet. Sollte im vorgerösteten Gute PbS gar nicht mehr vorhanden sein? (Chem.-Ztg. 32. 632—33. 1/7.)

BLOCH.

Ph. Eyer, *Über Zinnoxidiersatz*. Weißfärbende Mittel, welche das verhältnis-

mäßig teure Zinnoxid bei der Herst. emaillierter Gegenstände ersetzen sollen, sind Kryolith, Antimonoxyd und andere Antimonpräparate (Leukonin), arsenige Säure, phosphorsaure Salze (insbesondere Knochenasche), Titansäure und ihre Salze, Zirkonoxyd. Gewisse Fälle ausgenommen, sollte man sich auf diese meist zweifelhaften Zinnoxidersatzmittel nicht einlassen. (Stahl u. Eisen 28. 1097—99. 29/7. Velten i. d. Mark.) HENLE.

F. Strohmer und O. Fallada, *Über Zuckerrüben mit abnormalem Zuckergehalt*. Bei einer Anzahl Zuckerrüben der Kampagne (1907/1908) konnten Vff. feststellen, daß die direkte Polarisation immer höhere Werte ergab, als dem Gehalte an Saccharose nach der Methode CLERGET entspricht. Durch Verss. wurde nachgewiesen, daß die Anwesenheit von rechtsdrehenden Nichtzuckerstoffen, namentlich von Raffinose ausgeschlossen ist. Nach Ansicht der Vff. handelt es sich um andere, rechtsdrehende, optisch-aktive Stoffe der Rübe, die durch Einw. von Kalk zersetzt oder durch diesen aus dem Saft ausgeschieden werden. Die Entstehung dieser Stoffe wird wahrscheinlich durch anormale Witterungsverhältnisse bedingt, wie dieselben zu Ende des Wachstums der Zuckerrübe im Jahre 1907 beobachtet wurden. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 37. 327—33. Zentralverein. f. Rübenzuck.-Industr. Chem.-techn. Vers.-Stat.) BRAHM.

J. Davidsohn und G. Weber, *Über Wasserglas und seine Bedeutung in der Seifenindustrie*. Ausführlicher Bericht über Darst. und Unters. des Kali- und Natronwasserglases und deren Verwendung und Nachweis als Füllmittel in der Seifenindustrie. (Seifensieder-Ztg. 35 775. 15/7. 798—800. 22/7. Berlin. Lehrinst. f. Öl- u. Seifenindustrie.) VOLLAND.

W. P. Jorissen und W. E. Ringer, *Über die Wirkung der Oxalsäure beim Ätzen des Indigos*. (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 235—36. 15/7. — 1908. I. 1996.) HENLE.

W. Minajew, *Mikroskopische Untersuchungen von gefärbten Fasern des Glanzstoffs*. Aus den vor kurzem (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 63. 81; C. 1908. I. 1340) ausgeführten Unterss. ergeben sich folgende Schlußfolgerungen hinsichtlich der Bedeutung der Bestandteile der Baumwollfaser bei Färbeprozessen: Die Cuticula der gebleichten Fasern übt auf den Färbeprozess keinerlei Einfluß aus. Die schichtartige Struktur der Faserwandung ist wahrscheinlich bedeutungslos; von viel größerer Wichtigkeit ist die größere Dichtigkeit der Baumwolle im Vergleich zu Glanzstoff, womit auch die größere Durchdringbarkeit der Glanzstofffasern gegenüber der Baumwolle für Farbstofflsgg. zusammenhängt. Eine gewisse Bedeutung des Kanals der Baumwollfaser läßt sich nicht von der Hand weisen, wogegen den immerhin möglichen Ablagerungen der Beizen und Lacke im Kanal keine große Wichtigkeit beizumessen ist. — Den physikalischen Eigenschaften der Faser, wie Dicke, Dichte, Capillarität der Fasersubstanz, kommt eine viel wesentlichere Bedeutung zu als ihrer feineren, inneren Struktur. (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 236—37. 15/7. Kiew.) HENLE.

Paul Kraus, *Ist eine allgemeine Standardierung der Nuancen in der Färberei möglich?* Will man die Nuancen in der ganzen Färberei durchgehends standardieren, so muß man für jedes Spinnmaterial und jedes Verarbeitungsstadium der Spinnmaterialien besondere Musterkarten herstellen, einmal, weil die Färbemethoden verschieden sind, und zweitens, weil dieselben Farbstoffe auf verschiedenem Material verschiedene Nuancen ergeben. Überdies ist es bisher nicht möglich, alle gangbaren Nuancen mit ausschließlich echten Farbstoffen herzustellen. Gleichwohl

dürfte eine Standardierung in der angedeuteten Weise nicht außerhalb des Bereiches der Möglichkeit liegen. (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 254—55. 1/8.) HENLE.

A. Kertesz, *Über die Schädigung der Wolle durch das Färben*. Die Kritik von KAPFF (S. 649) an der Publikation des Vfs. (S. 549) kann nicht anerkannt werden. Daß schädliche Einw. von Reagenzien sich bei der Prüfung der Reiß- und Dehnfähigkeit in der Tat äußern, läßt sich dadurch beweisen, daß man Wolle z. B. mit Chlorkalkslg. behandelt und sodann Reißproben unterzieht. Daß v. KAPFF seine Verss. auf App. ausführte, ging aus seiner Veröffentlichung nicht hervor; zur Beurteilung ist es nunmehr erforderlich, zu wissen, ob die Vergleichsverss. tatsächlich unter gleichen Bedingungen gemacht wurden. — Gegen den Einwand von THEIS (S. 649) sprechen die vom Vf. erhaltenen Dehnbarkeitszahlen. (Färber-Ztg. 19. 249—51. 1/8.) HENLE.

Georg Kaßner, *Über eine aus der Erde gegrabene Tinte aus der Römerzeit*. Es handelt sich um den Inhalt eines kleinen, bei den Ausgrabungen in der Nähe von Haltern i. W. gefundenen Bronzegefäßes. Derselbe bestand in der Hauptsache aus Ruß und gerbsaurem Eisen; außerdem wurden nachgewiesen: Kupferoxyd, Gips, Eisenoxyd, Tonerde, Magnesia, Phosphorsäure, Kohlensäure, Alkalien u. Sand. Die letztgenannten Stoffe stammen entweder aus dem Material des Aufbewahrungsgefäßes, oder aber sie sind Verunreinigungen, welche durch grob mechanisches Eindringen oder durch Infiltration von Bodenflüssigkeit aus der Umgebung in das Objekt hineingelangt sind. Die Gesamtanalyse der lufttrocknen Tinte (Tusche) ergab folgende Zusammensetzung: 5,72% W., 24,30% brennbare, in W. unl. Substanz, bestehend in der Hauptsache aus Ruß und aromatischem Harz (4,89% vom Gewicht der Tinte), 23,00% Kupferoxyd, 14,50% Gips, Magnesia und Alkalien (als Sulfat bestimmt), 3,50% Eisenoxyd, Tonerde, Phosphorsäure, 19,60% Glührückstand von der mit S und W. ausgezogenen Tintenmasse, hauptsächlich aus Sand und Mineraltrümmern bestehend. Die verbleibende Differenz von 9,38% ist auf Rechnung der organischen Extraktivstoffe (Gerbsäure) und CO_2 zu setzen. — Rechnet man die erhaltenen Zahlen auf eine Tinte um, die frei von W. und den zufälligen Verunreinigungen ist, so gelangt man zu einem Gemisch aus 65,30% Ruß u. Harz, 9,40% Eisenoxyd u. 25,30% organischen Extraktivstoffen. (Arch. d. Pharm. 246. 329—38. 24/7. Münster. Pharm. Abt. des chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Granger, *Photographische Revue*. Es werden die bei der Photographie in Betracht kommenden Prozesse und Reagenzien besprochen, und zwar werden behandelt verschiedene Entwickler, die Negativverf., die Herst. der lichtempfindlichen Papiere, die Verf. zum Fixieren und Vergolden, die Verstärker und Abschwächer u. die Farbenphotographie. — Weiterhin wurden Verss. angestellt zur Entscheidung der Frage, weshalb nichtexponierte Bromgelatineplatten beim Entwickeln einen deutlichen Schleier, den sogenannten chemischen Schleier, entstehen lassen, wogegen eine in normaler Weise belichtete und entwickelte Platte ein schleierfreies Bild ergibt. Es zeigte sich, daß die B. eines derartigen Schleiers verhindert wird, wenn man die nichtbelichtete Platte mit einem etwas Alkalibromid enthaltenden Entwickler behandelt; daß normal exponierte Platten den chemischen Schleier nicht zeigen, beruht also lediglich auf der Ggw. des während ihrer Entw. als Folge der reduzierenden Einw. des Lichtes auf das AgBr gebildeten Alkalibromids. — Schließlich wurden Verss. angestellt zur Aufklärung der Natur der in h. W. unl. Verb., welche entsteht, wenn Gelatine der Einw. von Formaldehyd unterworfen wird. Man ließ Formaldehyd und Gelatine unter verschiedenen Bedingungen und in wechselnden Mengenverhältnissen aufeinander einwirken, wusch das gebildete unl. Produkt

mit k. W. aus und bestimmte seine Zus. in der Weise, daß man die Verb. durch ca. 12-stünd. Digerieren mit k., verd. HCl wieder zersetzte und die Menge des abgespaltenen Formaldehyds durch Titration ermittelte. Folgendes sind die Ergebnisse dieser Verss.: In Formaldehydls. eingebrachte Gelatine fixiert je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen Formaldehyd, doch nicht mehr als 4—4,8 g CH_2O auf 100 g trockene Gelatine, so daß man die *formolisierte Gelatine* als eine bestimmte Verb. anzusprechen hat. Die Geschwindigkeit der Absorption des Formaldehyds wächst mit der Konzentration der Lsg. des letzteren bis zu einem Gehalt von 10%. Die Temp. der Lsg. hat keinen merklichen Einfluß. Dampfförmiger Formaldehyd wird viel langsamer von Gelatine absorbiert als eine wss. Lsg., aber das Maximum der aufgenommenen Menge ist in beiden Fällen wesentlich dasselbe. Durch h. W. wird die formolisierte Gelatine langsam zers. und schließlich vollständig verflüssigt. Trockene Wärme treibt bei 110° allmählich den Formaldehyd aus formolisierte Gelatine aus. 15%ig. Salzsäure spaltet die Verb. in der Kälte ohne Zers. in Gelatine u. Formaldehyd. — Die formolisierte Gelatine dürfte kaum eine wahre chemische Verb., wohl aber ein bestimmtes Additionsprod. darstellen. (Moniteur scient. [4] 22. II. 504—27. August.) HENLE.

Francis J. G. Beltzer, *Gegenwärtiger Stand der Industrie künstlicher plastischer Stoffe*. Es werden Darstellungsmethoden u. Anwendung von künstlichem Kautschuk und Kautschukersatzmitteln und von künstlichem Leder und Lederersatzmitteln besprochen. (Moniteur scient. [4] 22. II. 529—33. August.) HENLE.

Alvin J. Cox, *Die Beziehung zwischen dem Aussehen und dem Aschengehalt der auf den Philippinen vorkommenden Kohle*. Zwischen dem Aussehen und dem Aschengehalt dieser Kohle besteht bis zu einem gewissen Grade ein bemerkenswerter Zusammenhang in der Weise, daß Kohle von relativ hohem Aschengehalt matt, solche von geringem Aschengehalt glänzend erscheint. (Philippine Journ. of Science 3. 91—93. April.) HENLE.

Léo Vignon, *Entfernung des Kohlenoxyds aus dem Steinkohlengas*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 793—95. 5/7. — C. 1908. II. 112.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 12k. Nr. 200986 vom 31/3. 1907. [6/8. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Cyaniden und Cyanamiden der Alkalien und Erdalkalien*. Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß alle Titanstickstoffverb., die Nitride (Titanitrid, aus Titantrichlorid durch Behandlung mit Ammoniak) und das sogen. Kohlenstoffstickstofftitan oder Cyanstickstofftitan in glatter Rk. Cyan- oder Cyanamidverb. liefern, wenn sie mit Oxyden, Carbonaten, Sulfaten oder anderen Salzen der Alkalien oder Erdalkalien oder Gemischen derselben in Ggw. von Kohlenstoff, mit oder ohne Zusatz von Flußmitteln, zusammen erhitzt oder geschmolzen werden. Dabei liefern die Alkalien nur Cyanide, Baryt gibt ein Gemenge von Bariumcyanid und Bariumcyanamid, Kalk fast ausschließlich Calciumcyanamid. Der Kohlenstoff kann in Form von Ruß, Kohle oder kohlenstoffhaltigen Verb., wie Pech usw., zugesetzt werden oder auch während der Rk., z. B. durch Einleiten von Kohlenstoff abscheidenden Gasen, zugeführt werden. Die bei dem Verf. entstehende

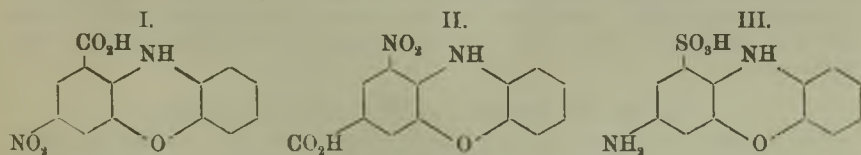
Titansäure läßt sich leicht in bekannter Weise wieder in Titanstickstoff, bezw. Kohlenstoffstickstoffitan überführen, so daß seine kontinuierliche Weiterbenutzung erfolgen kann, was als ein Vorteil gegenüber den unter Benutzung von Bornitrid, bezw. den Nitriden der alkal. Erdmetalle in ähnlicher Weise ebenfalls Cyanide ergebenden Verff. der Patt. 91708 u. 176080 (vgl. C. 97. II. 157 u. 1906. II. 1670) anzusehen ist.

Kl. 12p. Nr. 200736 vom 2/2. 1906. [25/7. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Phenoxazinderivaten. Das Verf. zur Darst. von Phenoxazinderivaten besteht darin, daß man 2-Nitro-2'-oxydiphenylaminderivate, welche in der 6-Stellung substituiert sind, mit Ausnahme des Trinitroxydiphenylamins, mit Alkalien behandelt:



Die als Ausgangsmaterial dienenden Nitrooxydiphenylaminderivate entstehen durch Wechselwirkung von o-Aminophenol, bezw. Derivaten desselben einerseits und solchen Nitrochlorbenzolderivaten andererseits, in welchen eine Nitrogruppe in der 2-Stellung zum Chlor steht, während in der 6-Stellung sich ein weiterer Substituent, wie z. B. eine Sulfo-, Carboxyl- oder Nitrogruppe befindet; es können in dem Benzolkern außer den genannten Substituenten in 1, 2 u. 6 auch noch andere Substituenten vorhanden sein, wie z. B. die Nitrogruppe, Sulfogruppe, Methylgruppe etc. in der Stellung 3, 4 oder 5. Wesentlich für die B. der Phenoxazinderivate ist die Ggw. eines Substituenten in der 6-Stellung. Es lassen sich deshalb 2,4-Dinitro-2'-oxydiphenylamin und 2-Nitro-2'-oxydiphenylamin-4 sulfosäure durch Alkalien nicht in Nitrophenoxazin, bezw. Phenoxazinsulfosäure überführen. Dagegen gibt das aus 2,6-Dinitrochlorbenzol u. o-Aminophenol dargestellte 2,6-Dinitro-2'-oxydiphenylamin vom F. 190° beim Erwärmen mit 5%ig. Natronlauge das entsprechende Nitrophenoxazin, rotviolette Nadeln; F. 165°; Lösung in Alkohol rot, auf Zusatz von Natronlauge blau, Lösung in konzentrierter Schwefelsäure violettrot. — Die aus Dinitro-o-chlorbenzoesäure und o-Aminophenol erhaltliche 2,4-Dinitro-2'-oxydiphenylamin-6-carbonsäure liefert die Phenoxazincarbonsäure I;



orangerote Nadeln, F. 295°; Lsg. in A. und Eg. orangegelb; Na-Salz: rotbraune Nadeln, ll. in W. mit roter Farbe, auf Zusatz von viel Natronlauge blau. — Die aus Dinitro-p-chlorbenzoesäure und o-Aminophenol dargestellte 2,6-Dinitro-2'-oxydiphenylamin-4-carbonsäure gibt die Phenoxazincarbonsäure (II.), violette Nadeln, Lsg. in kaustischen Alkalien blau, in Schwefelsäure granatrot. — Die aus o-Aminophenol und 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol-6-sulfosäure erhaltliche 2,4-Dinitro-2'-oxydiphenylamin-6-sulfosäure wird durch Erwärmen mit verd. Natronlauge in die Nitrophenoxazinsulfosäure (III.) übergeführt; braunrote Nadeln mit grünem Metallglanz, in W. ll. Eine isomere Nitrophenoxazinsulfosäure erhält man in Form braunroter, glänzender Nadelchen (Lsg. in h. W. violettrot) aus der 2,6-Dinitro-2'-oxydiphenylamin-4-sulfosäure, die aus 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure und o-Aminophenol gewonnen wird. Die durch Einw. von 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol 6 sulfosäure auf o-Aminophenol

p-sulfoäure entstehende 2,4-Dinitro-2'-oxydiphenylamin-6,5'-disulfoäure geht durch Erwärmen mit verd. Natronlauge in ein Phenoxazinderivat über, dessen Natriumsalz sich aus der Reaktionslg. durch Kochsalz leicht abscheiden läßt und sich in W. mit dunkelorangeter Farbe löst; die freie Nitrophenoxazindisulfoäure bildet rötlich gefärbte, metallisch glänzende Nadeln, in W. mit gelbbrauner Farbe l. Kondensiert man äquimolekulare Mengen von 1-chlor-2-nitro-4,6-benzoldisulfoäurem Natrium (dargestellt durch Nitrierung von 1 Chlorbenzol-2,4-disulfoäure) und o-Aminophenol durch Kochen in wss. Lsg. unter Zusatz von Natriumacetat, so färbt sich die Fl. orange-gelb. Auf Zusatz von Ätznatron wird die Lsg. dunkler und nach kurzem Erhitzen violett. Auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich das Natriumsalz der Phenoxazindisulfoäure in braunen Kryställchen ab, die durch Umlösen aus W. gereinigt werden. Sie sind in W. mit gelbroter Farbe l.; auf Zusatz von Natronlauge färbt sich die Fl. rotviolett. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rot.

Kl. 21h. Nr. 201202 vom 25/11. 1903. [18/8. 1908].

Kryptolgesellschaft m. b. H., Bremen, *Elektrische Schmelzöfen, Schmelztiegel und Muffeln für Widerstandsheizung*. Um Schmelzöfen, Schmelztiegel u. Muffeln mit kleinstückigem Widerstandsmaterial, wie Kohलगries u. dgl., auf hohe Temp. elektrisch zu erhitzen, ohne durch die in der Hitze eintretende Leitfähigkeit des Chamottematerials den App. zu gefährden und um die Erhitzung ohne Vorschaltwiderstände regeln zu können, werden in die um die Ummantelung des zu erhitzenden Raumes verteilte, kleinstückige Widerstandsmasse in geeigneten Abständen den Strom leitende Platten, welche mit Einrichtungen zur Stromzuführung, bezw. -abführung versehen sind, (Elektroden) angeordnet, so daß es ohne besondere Vorschaltwiderstände möglich wird, die Widerstandsverhältnisse im Ofen beliebig zu regeln.

Kl. 53e. Nr. 201225 vom 18/4. 1907. [17/8. 1908].

Adolf Flüge, Hannover, *Verfahren zur Konservierung von Milch durch Entfernung des in ihr enthaltenen Sauerstoffs*. Um den beim Melken mit der Luft in die Milch hineingelangten Sauerstoff zwecks Konservierung aus derselben zu entfernen, wird die Milch vor dem Kochen mit einer geringen Menge Eisen-carbonat (am besten frisch gefällt), welches zweckmäßig nach Pat. 178878 (vgl. C. 1907. II. 916) hergestellt werden soll, versetzt. Außer dem Sauerstoff werden auch die Schwefelverb. (H_2S) durch das Eisencarbonat entzogen. Das gebildete Eisenoxyd soll ebenso wenig wie das unveränderte Eisencarbonat einen Einfluß auf den Geschmack oder sonst auf die allgemeine Verwendungsfähigkeit der Milch ausüben.

Kl. 53i. Nr. 201250 vom 28/2. 1907. [22/8. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der ital. Patentanm. vom 2/3. 1906 gewährt.)

Emilio Soncini, Mailand und **Società di esportazione Polenghi-Lombardo**, Codogno, Ital., *Verfahren zur Abscheidung von Casein aus Magermilch unter gleichzeitiger Gewinnung von haltbarer Molke*. Man hat bereits schweflige S. zur Konservierung von Molke benutzt; nach dem neuen Verf. wird nun aber haltbare Molke gleichzeitig bei der Abscheidung des Caseins dadurch gewonnen, daß man die Magermilch mit gasförmiger oder wss. schwefliger Säure (etwa 300—400 g auf 100 l) behandelt. Die Milch gerinnt, und die eiweißhaltigen Substanzen werden infolge der antiseptischen Eigenschaften der schwefligen S. in haltbarem Zustande abgeschieden. Nach Abtrennung des Nd., gewinnt man eine Molke von unbegrenzter Haltbarkeit.