

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II.

Nr. 7.

19. August.

Apparate.

August Harpf und Hans Fleissner, *Einige Laboratoriumsapparate*. Ein *Trockenschrank* einfachster und billigster Art für Kieselsäureabscheidungen etc. besteht aus zwei aufeinanderliegenden Gefäßen (Mehlscherben) aus feuerfestem Ton mit Handhaben. Im unteren, der auf einem Dreifuß steht u. zum Aufnehmen der Schale dient, liegen zwei Asbestplatten auf etwa 1 cm hohen Tonstücken; die Schale wird noch auf einen oben u. unten ausgezackten, etwa $2\frac{1}{2}$ cm hohen Tonring gestellt. Um Luftzirkulation hervorzurufen und den entwickelten Dämpfen Abzug zu gewähren, sind in die beiden Gefäße Öffnungen gebohrt, welche nach Bedarf mit Tonstücken geschlossen werden können. Ein im Deckel eingesenktes Thermometer zeigt bei geeigneter Einsenkung eine um $3-5^{\circ}$ niedrigere Temp. an als die, welche der Schale selbst zukommt, u. ein Überhitzen des Schaleninhalts ist ausgeschlossen. — Bei einem *Hofmannschen Wasserzersetzungssapp.* sind, um das Abbrechen der eingeschmolzenen Platinösen zu vermeiden, zwei nach aufwärts gebogene Glasröhren um die beiden herausragenden Platinstifte angeschmolzen; diese sind zur Leitung mit Hg gefüllt. — Zur Fällung der zur *Kohlensäurebest.* dienenden *Kalipipette* nach HEMPEL benutzen die Vff. Nickeldrahtnetze statt der rostenden Eisendrahtnetze. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 293—94. 15/6. Chem. Lab. der montan. Hochschule Przißram)

BLOCH.

Ch. Fribourg und Moura, *Studie über verschiedene elektrische Laboratoriumsheizapparate, konstruiert in der Raffinerie El Hawamdiéh (Ägypten)*. Beschreibung eines elektrisch geheizten *Trockenschrankes* und eines *Wasserbades*, welche von GALLOIS, Paris, 37, rue de Dunkerque, ausgeführt werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sacr. et Dist. 25. 967—79. Mai. [1/7. 1907.*])

MEISENHEIMER.

H. Rebenstorff, *Einige auch in der Praxis verwendbare Neuerungen*. Zum *Messen des Druckes der Wasserleitung* empfiehlt Vf. ein Druckrohr (TORRICELLISches Rohr) von 100 cem Inhalt mit Volumenteilung, an welches ein paar Wülste angeschlossen sind. Zum Gebrauch läßt man den Druckschlauch der Leitung voll W. laufen, stellt den Hahn ab, schiebt, das offene Ende des Rohres in den Schlauch hinein und schnürt denselben über den Wülsten ab. Nach senkrechtem Einstellen des Rohres wird der Hahn geöffnet und die Luft im Druckrohr auf ein geringeres Volumen zusammengepreßt, woraus mittels des MARIOTTESchen Gesetzes sofort der jeweilige Wasserdruck ablesbar ist. — *Röhren zum schnellen Entleeren enghalsiger Flaschen* sind winklig gebogen. Am Ende des längeren Schenkels ist ein kurzes, fingerhutförmiges, ringsherum abstehendes Näpfchen aufgesetzt und an 2 Punkten festgeschmolzen. Wenn man den langen Schenkel nach Zuhalten der Öffnung des kurzen in die wenig geneigte Flasche senkt und die äußere Öffnung freigibt, wird das langsame, polternde Ausfließen in einen ruhigen Erguß eines breiten Strahles verwandelt. — Der *Saugheber mit bleibender Füllung* ähnelt dem früher (Ztschr. f.

physik.-chem. Unterr. 20. 242; C. 1907. II. 1201) veröffentlichten gefüllt bleibenden Heber. Die Apparate werden von der Firma GUSTAV MÜLLER-IMENAU ausgeführt. (Chem.-Ztg. 32. 635. 1/7. Dresden.) BRAHM.

M. C. Schuyten, *Über Schwefelwasserstoff-, Kohlensäure- und Wasserstoffentwicklungsapparate*. Eine Zusammenstellung der in der Literatur angegebenen App. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 233—36. 15/5. 257—60. 1/6. 281—89. 15/6. Antwerpen.) BLOCH.

Ch. Féry, *Photometer mit direkter Ablesung*. Man hat sich lange vergeblich bemüht, photometrische Messungen ohne Hilfe des Auges auszuführen, doch war es bisher nie gelungen, einen App. zu finden, dessen Empfindlichkeit für verschiedene Wellenlängen gleich der der Netzhaut wäre. Man müßte das zu messende Licht durch ein Filter schicken, das von jeder Strahlenart nur einen der Wrkg. auf das Auge proportionalen Teil hindurchläßt, welches also im Ultrarot u. Ultraviolett alles u. bei der Wellenlänge 0,54 nichts absorbiert. Diese Bedingung wird von Lsgg. von Kupferacetat ausgezeichnet erfüllt. Bei geeignet gewählter Konzentration erscheint das Energiemaximum nur um etwa 0,1—0,4% verschoben. Zur Messung der hindurchgehenden Strahlung empfiehlt der Vf. das Radiomikrometer von BOYS, das aus einem zwischen einem Magneten schwingenden Rahmen aus Kupferkonstanten besteht. (Le Radium 5. 144—45. Mai. [1/5.*] Ecole de Chimie et de Physique. Paris.) SACKUR.

Hugo Krüß, *Integrierendes Photometer*. Die bisherigen Konstruktionen (Kugelphotometer und Spiegelkranzphotometer) werden besprochen. Der Vf. hat einen neuen App. konstruiert, den er abbildet. Die Spiegel des (horizontalen oder vertikalen) Spiegelhalbkreises werfen das Licht der im Mittelpunkt des Kreises befindlichen Lichtquelle nicht direkt auf den Photometerschirm, sondern auf eine Anzahl von Objektiven, die sich im gleichen Winkelabstand befinden wie die Spiegel. Die sämtlichen Objektive vereinigen die Lichtbilder auf der Mattscheibe. Vor jedem Objektiv befindet sich eine passend ausgeschnittene Blende, die geschlossen werden kann. Setzt man vor die Objektive noch ein System von Beleuchtungslinsen, so kann man statt der Milchglasscheibe einen Photometerschirm oder das WEBERSche Photometer mit seiner Milchglasscheibe einsetzen. Die Konstante des App, die durch den Winkelabstand der einzelnen Spiegel, sowie die Lichtverluste bestimmt ist, muß durch Benützung einer Lichtquelle bestimmt werden, deren mittlere sphärische Helligkeit bereits bekannt ist. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 597—600. 4/7. Hamburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

Konrad Hahn, *Über die Uviolampe*. Angaben über die Verwendung von Uviollicht (SCHOTT, Ztschr. f. angew. Ch. 18. 615; C. 1905. I. 1454) in größerem Betriebe zur Darst. von Firnissen etc. aus Leinöl. Die Erzeugung chemischer Rkk. durch kurzwelliges Licht, wie Uviollicht (GENTHE, Ztschr. f. angew. Ch. 19. 2087; C. 1907. I. 594), wird in diesem Falle durch Peroxybildung eingeleitet, die bei Oberflächenentw. und gleichzeitigem Luftzutritt vor sich geht. Die Peroxyde wirken als Katalysatoren auf den Trockenprozeß beschleunigend, und es entsteht ein besonders wertvolles Erzeugnis. Zu 1000 kg rohen Leinöles werden etwa 20 Uviollampen, die in das Öl eintauchen, verwendet. Vor Einleitung der Rk. wird das Öl auf etwa 80° angewärmt und nach dem Anzünden der Lampen Luft in feiner Verteilung eingeblasen. 100 kg Leinöl nehmen hierbei etwa 5 kg O auf. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1441. 3/7. [27/5.*] Jena.) RÜHLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. Thomson, *Über die Bedeutung der neueren elektrischen Untersuchungen für unsere Kenntnis von den Beziehungen zwischen der Materie und dem Äther.* Die Bewegung elektrischer Ladungen ruft Bewegungen im Äther, einem die Materie umgebenden unsichtbaren Medium ohne Gravitation, hervor. Mit Hilfe des Prinzips von Wrkg. und Gegenwrkg. wird gezeigt, daß die materiellen Eigenschaften durch diese Bewegungen des Äthers beeinflußt werden. Auf die Einzelheiten kann im Referat nicht eingegangen werden. (Le Radium 5. 145—50. Mai. [8/5.] Cambridge. Cavendish Lab.) SACKUR.

Emil Baur, *Bemerkung zu der Abhandlung von O. de Vries: „Die Ableitung der stöchiometrischen Gesetze“.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 62. 308; C. 1908. I. 2123.) Die vom Vf. früher gefundenen Schwierigkeiten, wie sie bei nichtstöchiometrischer Zus. ternärer Stoffe auftreten können, verschwinden nicht im speziellen Fall kreisförmiger Isothermen. Die Betrachtung der Schmelzflächen liefert aber folgendes Ergebnis: In ternären Lsgg. gibt es, sobald hylotrop schm. Verb. vorkommen, unbedingt gewisse Reihen von Lsgg., die sich binär verhalten. Dieser Umstand ist nicht verträglich mit jeder beliebigen Zus. ternärer Verb., sondern nur mit gewissen, eben den stöchiometrisch geforderten Zus. Der praktischen Verwertung der Stöchiometrie liegt die aus dem Theorem der Simultangleichgewichte zu erklärende eigenartige und allgemeine Beschaffenheit chemischer Verb. zugrunde, daß ihre Bestandteile in mehrfach verschiedener Weise gewählt werden können, wenn sie sich in einem passenden Reaktionsraum in allseitiges chemisches Gleichgewicht setzt. Übrigens wäre es historisch unrichtig, zu sagen, man habe bereits vor dem Vortrage OSTWALDS die Stöchiometrie mit denselben Augen angesehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 760—61. 2/6. Braunschweig. Techn. Hochsch.) LEIMBACH.

G. Kernot, E. D'Agostino und M. Pellegrino, *Über Löslichkeitsbeeinflussungen.* Die Vff. geben eine kurze kritische Übersicht über die neueren einschlägigen Arbeiten. Die Vff. wollen mit ihren Messungen nur Material bringen und abstrahieren von jeder Theorie. Es wird bestimmt die Löslichkeit von Calciumhydroxyd bei Ggw. von Kaliumchlorid bei 50° und das Leitvermögen der KCl-Lsgg., sowie der an Ca(OH)₂ gesättigten Lsgg., ferner die Löslichkeit von Bariumcarbonat in Ammoniumchloridlsgg. und die Löslichkeitsbeeinflussung von Ammoniumchlorid durch BaCO₃ bei 25 und 30°. Dabei werden recht konz. Lsgg. in den Bereich der Unters. gezogen, z. B. bis 43%ige KCl-Lsgg. Für die ganz konz. Lsgg. arbeiten die Vff. eine eigene analytische Methode aus, die nur auf Wägung hinausläuft: Zu einem gewogenen Gemisch der beiden festen Körper wird bei konstanter Temp. W. zugegeben, bis alles in Lsg. gegangen ist; die zugefügte Wassermenge wird gewogen. Da der leichter l. Körper zuerst verschwindet, kann man beide Löslichkeiten nacheinander bestimmen. Die Methode eignet sich auch für organische Körper, die analytisch schwer zu bestimmen sind. Der App. besteht aus zwei Kolben, die durch einen Stopfen mit Glasrohr kommunizieren; der obere, kleine, umgekehrte Kolben ist fast ganz mit W. angefüllt und läßt beim Erwärmen tropfenweise W. in den unteren, großen Lösungskolben fließen.

Die Löslichkeit des Calciumhydroxyds in KCl-Lsgg. ist anfangs größer als die in reinem W. und fällt dann bei einem Gehalt von 4 g-Mol. KCl in 1000 g Lsg. auf den Wert in reinem W. wieder ab. Die Löslichkeit des BaCO₃ steigt durch den Zusatz von NH₄Cl zum W. anfangs stark, dann schwächer, schließlich wieder stärker. Vielleicht bildet sich ein Doppelchlorid. Die Änderung der Löslichkeit

des NH_4Cl bei Zusatz von BaCO_3 zum W. entspricht vollständig der reziproken Kurve. Der Vergleich aller Kurven zeigt, daß das K die Löslichkeiten stärker beeinflußt als das NH_4^+ . Das Leitvermögen der KCl -Lsgg. wird durch den $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zusatz nur wenig und regelmäßig erhöht. Die Kurve für NH_4Cl wird durch den BaCO_3 -Zusatz innerhalb der Versuchsfehler nicht geändert. Die Leitvermögen der gemischten Lsgg. sind die Summe der einzelnen Leitvermögen. Ionen verschwinden weder, noch bilden sich solche neu.

Wenn man sich auch im einzelnen noch nicht alle Phänomene der Löslichkeitsbeeinflussung erklären kann, so steht doch fest, daß nur die Ionen eine Beeinflussung ausüben, die bei ganz kleinen Konzentrationen den Gesetzen von NERNST und NOYES gehorchen, bei größeren die Löslichkeit der neutralen Molekeln erniedrigen. (Gaz. chim. ital. 38. I. 532—54. 6/6. 1908. [Juli 1907.] Neapel. Chem. Inst. der Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

D. Vorländer, *Über durchsichtig klare, krystallinische Flüssigkeiten*. Da die krystallinischen Fll. stets trübe waren, hielt man sie für inhomogen, für verunreinigt oder gemischt mit Isomeren unbekannter Art, obwohl die Trübung eine natürliche Folge der Lichtbrechung an den einzelnen verschiedenen gerichteten Krystallen ist. Die Anhänger der Emulsionstheorie haben mit Emulsionen kaum Verss. gemacht, um deren Ähnlichkeit mit den krystallinischen Fll. darzutun. Nun ist es dem Vf. gemeinsam mit W. Kasten gelungen, wasserklare, krystallinische Fll. darzustellen. Sie sind zähfl., doch nicht fadenziehend, u. selbst unter dem Ultramikroskop frei von jeder Trübung. Im konvergenten, polarisierten Licht verhält sich die dünne Schicht der klaren Fl. wie ein Dünnschliff aus einem Quarz- oder Kalkspatkrystall, senkrecht zur Hauptachse geschnitten.

Die Anisotropie der Fll. wird durch die molekulare Gestalt der krystallinisch-fl. Substanzen bedingt (lange Struktur). Seitliche Substitution beeinflußt den Zustand, kreisförmige Struktur u. Angliederung mehrerer Seitenketten kann ihn ganz aufheben. Der krystallinisch-fl. Zustand gehört also, wie die optische Aktivität, als Folge der molekularen Gestalt zum Gebiet der Stereochemie. Der Vf. hat Körperreihen dargestellt, die zugleich liquokrystallinisch und opt.-akt. sind: *aktive Arylidenaminozimtsäureamylester*. Sie schillern farbig, und manche Verbb. besitzen ganz enorme Drehungswerte (200—300-mal so groß wie Quarz). Die Drehung hängt von der Temp. und der Lichtart ab. Bei der geringsten Bewegung u. bei Druck geht ein Feuerschein durch die Fll. Die Lsg. der Fll. sind optisch indifferent und nur schwach rechtsdrehend.

Daß bei anorganischen Fll. keine Doppelbrechung gefunden ist, rührt von ihrer einfacheren Konstitution oder dem Fehlen der Kettenform her.

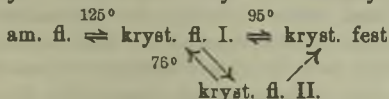
Der Vf. stellt zur Registrierung der krystallinischen Fll. nach dem Grad des krystallinisch-fl. Zustandes 6 Klassen auf.

Die Verzweigung von Seitenketten wird untersucht.

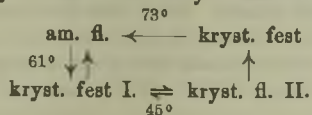
Die neuen klaren, krystallinischen Fll. wurden bei der Kondensation von *Anisaldehyd, Äthoxybenzaldehyd und Phenylbenzaldehyd mit α -substituierten p-Aminozimtsäureestern* erhalten. Durch den seitlichen α -Substituenten wird das Existenzgebiet der krystallinisch fl. Phase um so mehr verringert, je länger die Seitenkette im Verhältnis zur Hauptkette ist, je kürzer die Hauptkette ist, und je öfter die Seitenkette im Molekül vorkommt. Die F.F. und die Zahl der krystallinisch-fl. Phasen werden in Tabellen provisorisch zusammengestellt. Bei der Verlängerung der Kette des Esterradikals geht das krystallinisch-fl. Existenzgebiet über ein Maximum hinweg, das meist bei n-Propyl und Äthyl liegt. Bei der Verlängerung der in p-Stellung befindlichen Radikale, Methoxyl, Äthoxyl, Phenyl, wird beim Übergang von Methyl zu Äthyl das krystallinisch-fl. Existenzgebiet stets vergrößert,

Phenyl steht dem Äthoxyl nahe und übertrifft es zuweilen. Dagegen wird durch Einführung von Radikalen in die α -Stellung nach der Reihe Methyl, Äthyl, Phenyl der krystallinisch-fl. Zustand herabgedrückt, durch Isopropyl ebenso wie durch Phenyl. Durch den opt.-akt. Amylrest wird die krystallinische Fl. zuweilen in einen stark zirkularpolarisierenden Zustand gebracht; die neuen Phasen treten zu den übrigen hinzu, so daß die Zahl der Phasen und auch das Existenzgebiet der aktiven Amylester größer ist als bei n-Butyl oder i-Amylestern. Die Anordnung der einzelnen Krystalle in den Fll. ist, je nach der Zähigkeit und der Richtkraft, sehr verschieden. Stellen sich die Krystallstäbchen alle zueinander parallel und senkrecht zu Objektträger und Deckglas, so wird das Gesichtsfeld zwischen gekreuzten Nikols wenig oder gar nicht aufgehellt. O. LEHMANN, der sie zuerst an zersetztem Azoxyanisol sah, nannte sie „pseudoisotrop“. Der Vf. hat sie vielfach an reinen Substanzen beobachtet. Bei dieser Anordnung der Kryställchen können die Fll. klar sein. Die neue Arylidenamino α alphylylzimtsäureester, die in dünnen Schichten diese Klarheit zeigen, sind so zähfl., daß ein Deckglas zur Gleichrichtung der Kryställchen nicht nötig ist. Befinden sie sich zwischen zwei Platten, so stört eine Verschiebung der Platten die Pseudoisotropie nicht. Dicke Schichten der Verbb. sind meist trübe, weil ihre Gleichrichtung unvollkommen ist. Wird die Gleichrichtung mechanisch gestört, so trübt sich die Fl. Klare Schichten ließen sich bis zu 0,3 mm Dicke erhalten. Füllt die Fl. die Maschen eines Netzes aus, so daß sie an keiner geraden Fläche anliegt, so ist sie infolge der Spannung nicht klar. Die klaren, krystallinischen Fll. lassen sich bis auf Zimmertemp. abkühlen und bleiben mehrere Minuten unterkühlt fl. Die aktiven Phenylbenzalaminozimtsäureamylester und einige Arylidenverbb. krystallisieren aus Aceton, W. und aus PAc. bei Zimmertemp. als Fll. aus. Am leichtesten zugänglich ist der Äthoxybenzalamino α -methylzimtsäureäthylester (Übergangspunkt 76, 95 und 124°), am genauesten nach der optischen Seite studiert ist der Äthoxybenzalamino- α -äthylzimtsäureäthylester mit den Übergangspunkten 45, 61 u. 73°. Beim Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester existieren 4 krystallinisch-fl. Phasen, die enantiotrop hintereinander auftreten (145, 178, 204, 207, 216°). Der opt.-akt. Anisalaminozimtsäureamylester hat 4 krystallinisch-fl. Formen, zwei dünner fl. von sehr starker, aber verschieden großer Zirkularpolarisation, u. zwei gewöhnliche, zäher fl. Die den festen Krystallen am nächsten stehenden Phasen sind krystallinische Harze. Durch die α -Substitution ändern sich die Verhältnisse in verschiedener Richtung, wie aus folgenden Schematen hervorgeht.

Äthoxybenzalamino- α -methylzimtsäureäthylester:



Äthoxybenzalamino- α -äthylzimtsäureäthylester:



Die Aufrechtstellung der fl. Krystalle hängt außer von der Natur der Substanz und der Dicke der Schicht, noch wesentlich von der Oberflächenbeschaffenheit des Glases ab. Der Befund im Ultramikroskop wird geschildert. Die neuen doppelbrechenden Fll. sind auch ultramikroskopisch klar.

Das einachsige Interferenzsystem im konvergenten polarisierten Licht hat sich bei allen fl.-krystallinischen Präparaten als gleich und als positiv erwiesen. Die

klaren, krystallinischen Fl. der α -alphylierten Arylidenaminozimtsäureester geben ein scharfes, auch bei Drehung unverändertes, vollkommen einachsiges Interferenzsystem, welches von dem einer festen, einachsigen, senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Krystallplatte nicht zu unterscheiden ist. Die Doppelbrechung ist mehr als zweimal so stark wie die des Kalkspats. Die fl. Krystalle können durch Druck gekrümmt und geknickt werden. Es entstehen Systeme wie bei Zwillingplatten fester Systeme. Die Grundlagen zu einer den festen Körpern ebenbürtigen chemischen und physikalischen „Krystallographie der Fl.“ sind vorhanden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2033—52. 27/6. [11/5.] Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Gony, *Elektrocapillare Messungen nach der Methode der großen Tropfen*. Das Capillarelektrometer gibt nur relative Messungen von *Oberflächenspannungen*; absolute Werte erhält man durch die Messung von Radius und Niveauhöhe großer Quecksilbertropfen, die in den verschiedenen Lsgg. bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisiert sind. Dividiert man den Wert der Oberflächenspannung Lösung/Quecksilber durch den Wert für die Oberflächenspannung Lösung/Wasser, der durch frühere Verss. am Capillarelektrometer bekannt war, so erhält man den Wert der maximalen Oberflächenspannung *Wasser/Quecksilber*. Aus einer großen Anzahl von Messungen an verschiedenen Lsgg. ergab sich derselbe konstant, und zwar gleich 426,7 c. g. s. Einheiten. Diese Zahlen gelten jedoch nur für ganz frische Oberflächen. Beim längeren Stehen nimmt nämlich auch bei konstantem Potential die Oberflächenspannung beträchtlich ab. Bei manchen Lsgg. und bei reinem W. erfolgt diese Abnahme so rasch, daß eine Messung überhaupt unmöglich wird; in anderen Fällen bleibt jedoch der konstante Wert 5—10 Min. bestehen. Auch in Gasen vermindert sich die Oberflächenspannung eines Quecksilbertropfens beim Stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1374—76. [29/6.*]) SACKUR.

Jenő Kinsky, *Die Elektrizitätsleitung in Metallen und Amalgamen*. Die Unterdiente der Lösung der mehrfach bearbeiteten Frage, ob sich an der Elektrizitätsleitung in Metallen nur die freien Elektronen oder auch positive Metallionen beteiligen. Zunächst wurde durch eine Reihe hintereinander geordneter Zylinder aus Kupfer und Zink ein Strom von 4 Amp. während 1300 Stdn. geschickt. Es konnte in keinem Fall irgend eine Gewichtsänderung der Zylinder durch Wägung festgestellt werden. Das gleiche negative Resultat ergaben Verss. mit Eisen u. Messing, sowohl mit Gleichstrom wie mit Wechselstrom. Um den Nachweis eines etwaigen Metalltransportes noch empfindlicher zu gestalten, hat Vf. nunmehr ganz dünne Blättchen von Kupfer und Silber hintereinander geschaltet und einen Strom von insgesamt 2500 Amp.-Stdn. hindurchgeschickt, doch konnten nachher weder im Silber Spuren von Kupfer, noch in diesem Spuren von jenem nachgewiesen werden.

Zu weiteren Verss. diente elektrolytisch dargestelltes Bariumamalgam, das unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in ein längeres Rohr eingeführt und mit 2500 Amp.-Stdn. elektrolysiert wurde. Nach dem Durchgang des Stromes wurden an verschiedenen Stellen des Rohres Proben entnommen, doch konnte niemals auch nur die geringste Konzentrationsänderung des Amalgams beobachtet werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 406—10. 24/7. [22/6.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

C. E. Gnye und A. Bron, *Die Beständigkeit des Wechselstrombogens, eine Funktion des Atomgewichts der Metallelektroden*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 49—51. — C. 1908. II. 374.) W. A. ROTH-Greifswald.

Franz Halla, *Zur thermodynamischen Berechnung elektromotorischer Kräfte*.

Nach dem NERNST'schen Theorem gelten für die EMK. und die Wärmetönung von galvanischen Elementen, bei denen der stromliefernde Vorgang nur im Umsatz fester Stoffe besteht, die Gleichungen:

$$E = Q_0 - \beta T^2 - \frac{1}{2}\gamma T^3 \dots$$

$$Q = Q_0 + \beta T^2 + \frac{1}{2}\gamma T^3 \dots$$

Hier bedeuten Q_0 die Wärmetönung am absoluten Nullpunkt, β und γ sind Größen, die sich in bekannter Weise aus den spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer berechnen lassen. Diese Gleichungen gelten jedoch nur, wenn die Konzentration des Anions im ganzen Element die gleiche, wenn also kein Zwischen-elektrolyt benutzt ist. Sie werden durch die Messungen BRÖNSTED's (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 645; C. 1907. I. 202) für die Elemente $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{PbCl}_2/\text{Pb}$ und $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ ausgezeichnet bestätigt. Die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Werten von E sind kleiner als 0,1%. Ferner ergibt sich, daß E durch eine Temperaturfunktion mit linearem Glied, wie man es früher angenommen hatte, nicht wiedergegeben werden kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 411—14. 24/7. [26/6.] Berlin. Physik-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Bror Holmberg, *Zur Kenntnis der amphoterer Elektrolyte*. Mittels der Diazosäuregemethode von BREDIG und FRAENKEL zur Messung auch sehr kleiner Wasserstoffionenkonzentrationen (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 525; Ztschr. f. physik. Ch. 60. 202; C. 1905. II. 805; 1907. II. 1688) suchte Vf. die durch H. BREDIG u. WALKER aufgestellte Theorie der amphoterer Elektrolyte (Ztschr. f. Elektrochem. 6. 34; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4140; C. 99. II. 354; 1904. II. 1598) zu verifizieren. Die erhaltenen Zahlen stimmten mit der Theorie gut überein. Für k , wurde gefunden bei o -, p -, m -Aminobenzoesäure bzw. $1,07 \cdot 10^{-5}$, $1,15 \cdot 10^{-5}$, $1,67 \cdot 10^{-5}$ statt der von WALKER (Proc. Royal Soc. London 74. 271; C. 1905. I. 199) berechneten Werte: $1,02 \cdot 10^{-5}$, $1,21 \cdot 10^{-5}$, $1,4 \cdot 10^{-5}$, u. bei d -Asparaginsäure u. d -Glutaminsäure $13,5 \cdot 10^{-6}$ u. $4,14 \cdot 10^{-5}$ statt der aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Werte: ca. $15 \cdot 10^{-5}$ u. $2,4$ — $4,7 \cdot 10^{-5}$. Alle Messungen wurden bei 25° u. in paraffinierten Glasröhrchen ausgeführt, die spezif. Leitfähigkeit des verwendeten W. betrug nie mehr als $2 \cdot 10^{-6}$. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 726—30. 2/6. [März.] Heidelberg. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

Jean Becquerel, *Über die Natur der positiven elektrischen Ladungen und die Existenz positiver Elektronen*. Die Existenz positiver, freier Elektronen war vom Vf. bereits mehrfach wahrscheinlich gemacht, aber noch nicht direkt bewiesen worden (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 683; C. 1908. I. 1826 u. frühere Abhh.). Nunmehr ist ihm dieser Nachweis gelungen. Eine CROOKES'sche Röhre besteht aus zwei weiteren Teilen, die durch ein enges Rohr verbunden sind. Kathode u. Anode sind so angeordnet, daß in das eine weitere Rohr nur Kanalstrahlen eintreten. Näheret man der Wand einen geerdeten Gegenstand oder einen Finger der Hand, so erzeugt man bekanntlich eine sekundäre Kathode. Bei genügend geringem Druck (kleiner als $\frac{1}{300}$ mm) beobachtet man gleichzeitig einen hellen Fleck, der durch einen Magneten etwa ebenso leicht abgelenkt wird wie die Kathodenstrahlen, aber im Sinne positiver Elektrizität. Dieses Entstehen freier, positiver Elektronen ist an das Zusammentreffen von Kanalstrahlen mit Kathodenstrahlen geknüpft. Bei höheren Drucken vereinigen sich die positiven Elektronen offenbar sehr rasch mit materiellen Partikeln. Die Verss. wurden mit dem gleichen Erfolge in verschiedenen Röhren und unter wechselnden Bedingungen bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1308—11. [22/6.]) SACKUR.

Max Trautz, *Beiträge zur Photochemie. Ergänzende Bemerkung zu der Ab-*

handlung: Anwendung der Thermodynamik auf photochemische Systeme. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 169; C. 1908. I. 1662.) Die bereits frühe angestellte Geschwindigkeitsgleichung für photochemische Rkk. erhält eine etwas allgemeinere Form. Sie steht mit den Verss. von LUTHER u. WEIGERT (Ztschr. f. physik. Ch. 51. 297; 53. 387; C. 1905. I. 1152; II. 1635), sowie mit den Grundanschauungen der theoretischen Abhandlung von BYK (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 454; C. 1908. I. 2075) im Einklang. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 270—71. Juli. [13/5.] Freiburg i. B.) SACKUR.

G. A. Hemsalech und C. de Watteville, *Über die Existenz der Funkenlinien (enhanced lines) in Flammen von verschiedenen Temperaturen und deren Veränderungen.* Es ist bekannt, daß eine Reihe von Linien des Bogenspektrums im Funken bedeutend heller werden. Man hat ursprünglich diesen Unterschied auf eine erhöhte Temperatur des Funkens zurückgeführt, doch hat neuerdings DUFFIELD gezeigt, daß diese verstärkten Linien auch durchweg im Bogen existieren, aber dort an die Nachbarschaft der Elektroden lokalisiert sind (polare Strahlen) (Astrophysical Journal 27. 260). Die Vf. haben das Eisenspektrum in Flammen von Leuchtgas und Wasserstoff mit Luft und Sauerstoff untersucht und finden darin ebenfalls, daß die verschiedenen Linien in den verschiedenen Zonen der Flammen lokalisiert sind. Die von DUFFIELD als polar S bezeichneten Linien, die den Charakter der Funkenlinien zeigen, treten in den kältesten Teilen auf, und ihre Intensität nimmt in der heißeren Zone rasch ab. Die früher gegebene Erklärung vom thermischen Ursprung ist also sicher unrichtig. Wahrscheinlich spielen elektrische Ursachen beim Entstehen dieser Linien mit, besonders da bekanntlich der innere Konus der Flamme negativ, die Hülle positiv geladen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1389—92. [29/6.*].) SACKUR.

O. v. Baeyer und E. Gehrcke, *Über den Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern.* Auch bei kleinen Feldstärken besitzt jede Linie ihren besonderen Wert von $\frac{\delta}{\mu}$ (cf. S. 136). Die Quecksilberlinien 577 und 579 $\mu\mu$, an denen früher keine Unsymmetrie beobachtet werden konnte, werden nochmals genau mit dem Interferenzspektroskop untersucht. Die diesmal beobachteten Unsymmetrien (kleiner als ZEEMANS Werte) sind nicht reell. Für $\frac{\delta}{\mu}$ ergibt sich 2.17×10^7 (577 $\mu\mu$) und 2.02 (579 $\mu\mu$). Die Asymmetrie sollte mit der Zahl der leuchtenden Teilchen, also dem Dampfdruck des Hg, steigen. Doch auch beim Erhitzen des GEISSLERSchen Rohres ist keine Asymmetrie der äußeren Komponenten des Triplets zu bemerken. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 423—28. 30/6. [Mai.] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanstalt.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Schön, *Erwiderung auf Herrn Erfles Abhandlung: „Zur anomalen Dispersion der Metaldämpfe.“* (Cf. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 35; C. 1908. I. 1664) ERFLE hatte einige Daten des Vfs. kritisiert. Der Vf. verteidigt seine Messungen und Schlüsse. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 434—45. 30/6. [Mai.] Arnstadt.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. E. Trevor, *Ein Kommentar zum ersten Hauptsatz der Thermodynamik.* Definitionen und theoretische Überlegungen zum ersten Wärmesatz, die im Original nachgelesen werden mögen. (Journ. of Physical Chem. 12. 297—317. Mai. CORNELL-UNIV.) BRILL.

Heinrich Fassbender, *Einfluß der stillen Entladung auf explosive Gasgemische.*

Stille Entladung übt auf ein *Kohlenoxyd-Sauerstoffgemisch* einen die Explosion beschleunigenden Einfluß aus, der dadurch erklärt werden kann, daß sich der Sauerstoff infolge des Wechselfeldes, wenn auch nur teilweise, in Ozon umwandelt. Daß Ozon, mit CO gemischt, tatsächlich eine höhere *Explosionsgeschwindigkeit* besitzt als ein Sauerstoff-Kohlenoxydgemisch, wurde nachgewiesen. Als interessantes Nebenresultat wurde gefunden, daß sich Jodkaliumstärkepapier in den Explosionsgasen eines CO-O₂-Gemisches bläut, also auf die Ggw. von Ozon hinweist. Bei Vers. mit trockenem *Chlorknallgas*, wo Oxonbildung ausgeschlossen war, förderte das Wechselfeld die Heftigkeit der Explosion nicht, u. es ist damit die Frage verneint, ob ein Wechselfeld explosive Gemische in einen nachweisbar dauernd dissoziierten Zustand überführt, in der Art, daß das Gas für einige Zeit explosiver wird. Die Wrkg. des Wechselfeldes beruht aber bei einem völlig trockenem Chlorknallgasgemisch in vermehrter Salzsäurebildung, bei einem CO-O₂-Gemisch unter Anwendung eines stärkeren Feldes wenigstens, in vermehrter CO₂-Bildung.

Als Hauptresultat der Arbeit wird angegeben, daß durch die stille Entladung ein explosives Gasgemisch nicht in einen nachweisbar dauernd dissoziierten Zustand übergeführt wird u. dann etwa wegen der hohen chemischen Verbindungsfähigkeit der Atomionen explosiver wird, sondern daß die gebildeten Dissoziationsprodd. sich sofort zu einem neuen neutralen Molekül vereinigen. Die B. von Dissoziationsprodd. und ihre Verb. zu dem stabilen Endprod. kann aber unter dem Einfluß der „stillen Entladung“ so heftig vor sich gehen, daß wir eine Entflammung und Verpuffung wahrnehmen. Vf. spricht die Vermutung aus, daß sich dieses Resultat auf alle Ionisatoren ausdehnen läßt. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 743—59. 2/6. 1908. [1907.] Marburg. Physikal. Inst. der Univ.)

LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

A. Ladenburg, Über das Ozon. Leichtverständlicher Vortrag über Natur, B., Eigenschaften und Bedeutung dieses Körpers mit besonderer Berücksichtigung der vom Vf. angestellten Verss. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1057—60. 22/5. [7/5.] Breslau.)

BLOCH.

O. und Alice Dony, Über die photographische Wirksamkeit des Wasserstoffperoxyds und seine vermeintliche Radioaktivität. (Cf. C. 1906. II. 203.) RUSSELLS Theorie, daß schon minimale Dampfmengen von H₂O₂ auf die Platte wirken können, ist eine genügende Erklärung aller Erscheinungen. Daß keine eigentliche Strahlung vorliegt, beweisen die durch Diffusion unscharfen Konturen des „Bildes“. Bei größeren Mengen von H₂O₂-Dampf kann sich die Wrkg. auf die Platte umkehren.

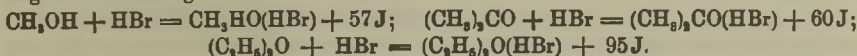
Die Vf. bestimmen die *Dampfspannung des Wasserstoffsuperoxyds* in den wss. Lsgg. und bei Ggw. von Fremdkörpern, um zu prüfen, ob Tension und Wrkg. auf die Platte streng parallel gehen. Sie arbeiten nach der Mitführungsmethode. Die vom Knallgas mitgerissenen H₂O₂-Dämpfe werden in schwefelsaurer Lsg. von Titansäure aufgefangen. Die H₂O₂-Menge wird nicht mit einem Spektrophotometer bestimmt, sondern mit KMnO₄ titriert. Eine 6%ig. H₂O₂-Lsg. gibt selbst bei 40° in einem Tage noch keine merkbare H₂O₂-Menge ab. Der Partialdruck des H₂O₂ über einer 9%ig. Lsg. ist bei 20° 0,0000083 Atm. Der Partialdruck steigt mit steigender Konzentration, aber sinkt mit steigender Temperatur; so ist der Partialdruck einer 30%ig. Lsg. bei 19° 0,000025 und bei 40° 0,000012 Atm. Wenn also selbst verd. H₂O₂-Lsgg. in einigen cm Entfernung nach wenigen Minuten auf die Platte wirken, folgt, daß Mengen von der Größenordnung 1×10^{-8} g pro qcm Platte noch bemerkt werden können. Zusatz von H₂SO₄ zur H₂O₂-Lsg. wirkt auf die photo-

graphische Wirksamkeit und auf die Dampfspannung in derselben Weise, falls keine chemische Rk. zwischen beiden Körpern eintritt. Außerdem kann die Menge des Wasserdampfes den Eindruck auf die Platte modifizieren. Feuchtigkeit verstärkt die Wrkg. im allgemeinen. Die Empfindlichkeit der Platten gegen H_2O_2 macht es wahrscheinlich, daß es sich bei den latenten Bildern auf der Platte um chemische Einww. handelt. Die photographische Platte erlaubt es, das Wesen mancher labilen H_2O_2 -Verbb. zu erkennen. So ist das H_2O_2 mit dem TiO_2 eng verbunden, falls die H_2O_2 -Menge gering ist, da eine solche Lag. auf die Platte nicht wirkt. Sobald die Lag. aber 1 H_2O_2 auf 1 TiO_2 enthält, tritt eine Einw. ein. Die Verb. $TiO_2 \cdot H_2O_2$ dissoziiert also schwach. Vielleicht existiert daneben noch eine zweite, stark dissoziierte Verb., $TiO_2 \cdot 2H_2O_2$. Die spektrophotometrische Analyse, die nur den Gehalt an der gefärbten Verb. mißt, gibt also etwas zu niedrige Werte. Die Verb. $MO_2 \cdot 2H_2O_2$ ist haltbarer. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 224—44. Juni 1908. [19/6. 1907.*] Brüssel. Lab. des SOLVAY-Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. de Gramont, *Über die letzten Strahlen der Metalloide: Tellur, Phosphor, Arsen, Antimon, Kohlenstoff, Silicium, Bor.* Unter den „letzten“ Strahlen eines Elementes versteht der Vf. diejenigen Linien, die am längsten bestehen u. zuletzt verschwinden, wenn der Gehalt des Stoffes im Funken mehr und mehr abnimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 21.) Die Existenz solcher Strahlen gestattet, die Metalloide in 2 Gruppen einzuteilen. Zur ersten gehören diejenigen, welche auch ein Bogenspektrum besitzen und im Funken solche letzten Strahlen zeigen, nämlich die in der Überschrift genannten Elemente. Die Elemente der zweiten Gruppe geben bisher kein Bogenspektrum und verschwinden im Funkenspektrum rasch, nämlich die Halogene, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Stickstoff. Der Vf. teilt seine Messungen über die letzten Strahlen der ersten Gruppe mit. Sie liegen sämtlich im Ultraviolett, müssen also mit dem Quarzspektrographen gemessen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1260—63. [15/6.*]) SACKUR.

P. H. Elliott und D. Mc Intosh, *Über die Verdampfungswärmen der flüssigen Halogenwasserstoffe und von Schwefelwasserstoff.* (Vgl. STEELE u. MC INTOSH, Ztschr. f. physik. Ch. 55. 139; C. 1906. I. 1597.) Der etwas abgeänderte MARSHALL-RAMSAYsche App. besteht aus einem kleinem DEWARschen Rohr, das die zu prüfende Fl. aufnehmen soll und geschlossen ist durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch welchen einerseits die in Glas eingeschlossenen Heizdrähte gehen, andererseits eine Röhre mit einem Dreiwegehahn, dessen beide Ableitungsröhren zu becherähnlichen, etwas Hg enthaltenden Gefäßen führen, welche in mit Wasser gefüllte Trichterröhren tauchen. Das DEWARsche Rohr ist bis zu 2 Zoll über der Heizspirale mit der Fl. gefüllt. Bei Chlorwasserstoff (Kp. -83°) wurde das Vakuumrohr in ein Bad aus $CO_2 + \bar{A}$. (Kp. -78°) gesetzt u. ein sehr schwacher Strom (2% der beim eigentlichen Vers. angewendeten Stärke) durch die Heizspirale geschickt, um Überhitzung zu vermeiden. Die S. kochte weg u. wurde durch W. absorbiert. Wurde eine konstante Menge S. verdampft, so wurde der Hahn gedreht und das Gas 5 Min. lang absorbiert (natürliche Verdampfung). Dann wurde der Hahn wieder gedreht, ein Strom von 0,5—1 Amp. 1 Min. lang durchgeschickt und die S. in 5 Min. verdampft. So wurde unmittelbar vor und nach jedem Vers. die natürliche Verdampfung gemessen. Die absorbierte S. wurde mit $\frac{1}{4}$ -n. NH_3 titriert. Die Vff. fanden so für Chlorwasserstoff $14,9 \cdot 10^{10}$ ergs, Bromwasserstoff $17,3 \cdot 10^{10}$ ergs, Jodwasserstoff $18,8 \cdot 10^{10}$ ergs und Schwefelwasserstoff $19,6 \cdot 10^{10}$ ergs, mit Ausnahme von HJ, sämtlich in Übereinstimmung mit den berechneten Werten. (Journ. of Physical Chem. 12. 163—66. März 1908. [Dezember 1907.] MC GILL Univ. Montreal.) BLOCH.

D. Mc Intosh, *Über die Bildungswärme von vierwertigen Sauerstoffverbindungen*. (Vgl. ARCHIBALD, MC INTOSH, Journ. Chem. Soc. London 85. 919; WALKER, MC INTOSH, ARCHIBALD, Journ. Chem. Soc. London 85. 1098; C. 1904. II. 585. 975.) Der Vf. maß die Bildungswärme bei Einw. von fl. Bromwasserstoff auf organische O-Verbb. (Methylalkohol, Aceton und Äthyläther). Die entwickelte Wärme darf wohl auf die B. von Verbb. zwischen diesen Körpern zurückgeführt werden, in welchen O als vierwertiges Element funktioniert. Der verwendete App. ist wieder ein DEWARsches Rohr (vgl. vorsteb. Ref.), das gefüllt mit fl. HCl und verschlossen ist durch einen Gummistopfen, durch welchen ein oben ausgetrichtertes, unten geschlossenes Glasrohr geht und ein Glasrohr mit einem Dreivegehahn. Das oben ausgetrichterte Glasrohr hat innen ein Glasorn eingeschmolzen, auf welchem ein zugeschmolzenes Kügelchen mit der organischen Fl. liegt, das durch einen Glasstab mit der fl. HBr im ausgetrichterten Glasrohr zusammengebracht werden kann. Ein Rührer aus Platindraht mit Glasrohr und magnetischem Eisenkern mischt die Fl. langsam. Der App. steht in einem Gemisch von $\text{CO}_2 + \text{Ä}$. Die bei der Erwärmung verdampfende HCl wird nach Passieren von Hg in einem Kaliapp. absorbiert. Die erhaltenen Werte sind für *Methylalkohol* + HBr $59,5 - 54,3 \cdot 10^{10}$ ergs, für *Aceton* $56,5 - 67 \cdot 10^{10}$ ergs, für *Äthyläther* $90,0 - 115,3 \cdot 10^{10}$ ergs; danach sind folgende Gleichungen anzunehmen:



(Journ. of Physical Chem. 12. 167—70. März 1908. [Dezember 1907.] MC GILL Univ. Montreal.)
BLOCH.

Ernst Hochheim, *Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Helium*. Der Vf. arbeitet nach der elektrostatischen Nullmethode von HOPKINSON-LEBEDEW. Das He wird aus Bröggerit gewonnen u. von seinem Emanationsgehalt durch Cocosnußkohle, die mit fl. Luft gekühlt wird, befreit. Als DE. bei 0° u. 760 mm ergibt sich $1,000074 \pm 0,000004$; der Wert stimmt genügend genau mit n^2 überein. (Ber. Dtach. Physik. Ges. 6. 446—48. 30/6. [Juni.] Marburg a/L. Phys. Inst.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Ruff, zum Teil gemeinschaftlich mit Kurt Sträuber und Hugo Graf, *Über Verbindungen des Arsenpentafluorids und Antimonpentafluorids mit Nitrosylfluorid*. Die B. des *Arsenpentafluorid-Nitrosylfluorids*, $\text{AsF}_5 \cdot \text{NOF}$, beobachteten die Vff. schon gelegentlich der Darst. des Nitrosylfluorids aus Nitrosylchlorid und Fluorsilber, als sie diesen Stoffen zur Beschleunigung der Rk. Arsen trifluorid zusetzten. Beim Fraktionieren der roten Fl. aus einer fingerförmigen Bleiretorte blieb ein weißer Rückstand, der F, fünfwertiges Arsen und Stickstoff in Form von Stickoxyden enthielt. Auf Grund dieser Beobachtungen stellten die Vff. die Verb. dadurch her, daß sie einen Nitrosylchlorid enthaltenden Glaskolben mittels eines gläsernen, rechtwinkligen, mit Hahn versehenen Rohres durch einen Paraffinstopfen mit einem 60 cm langen und 1 cm weiten Pt-Rohr verbanden. Der Kolben wurde auf -5° in einem Alkoholbad gekühlt. Das Pt-Rohr wurde mit AgF beschiedt und in einem 45 cm langen Asbestkasten auf $250 - 280^\circ$ erhitzt. An das andere Ende des Pt-Rohres schloß sich durch ein innen und außen paraffiniertes, sich nach unten erweiterndes Glasrohr ein Fingertiegel aus Pt an, der mit einem doppelt durchbohrten, paraffinierten Korkstopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung führt das Glasrohr tief in den Tiegel die aus dem Pt-Rohr austretenden Gase in das Arsen trifluorid der Vorlage. In der anderen Bohrung des Fingertiegels befand sich ein Abzugsrohr, an das sich ein mit Silicium gefülltes Glasrohr und ein CaCl_2 -Rohr anschloß. Das Nitrosylchlorid destillierte von -5 bis $+5^\circ$ aus dem Vorratsgefäß durch das Pt-Rohr über das AgF. Die Rk. fand unter Entw. von Stickoxyd

statt. Sobald sich das AsF_5 mit NOF vollkommen umgesetzt hatte, gab sich das aus dem Tiegel entweichende Nitrosylfluorid durch seine Rk. mit dem Si zu erkennen. Die feste, im Tiegel gebildete M . wurde mit einem blanken Kupferdraht zerdrückt und über Ätznatron gebracht. Sie bildet eine weiße, an feuchter Luft zerfließende, feinkristallinische, nach Stickoxyden riechende M ., die erst etwas unterhalb 300° sublimiert. Mit W . oder Natronlauge entsteht eine klare Lsg. Rauchende HCl , konz. HNO_3 und H_2SO_4 lösen ohne Gasentw. Über weitere Rkk. vgl. das Original. *Antimonpentafluorid* zeigt k. keine Einw., entwickelt aber bei schwachem Erwärmen ein unter -55° fl. Gas, *Arsenpentafluorid*, während gleichzeitig eine neue feste Verb. aus Antimonpentafluorid und *Nitrosylfluorid*, die unten beschrieben wird, entsteht. Von der analytischen Unters. der neuen Verb. sei hier nur erwähnt, daß das Arsen nach bekannten Methoden nicht reduziert werden konnte, es mußte metallisches Na verwendet werden.

Antimonpentafluorid-Nitrosylfluorid, $\text{SbF}_5\text{-NOF}$. 1. Zu dessen Darst. erzeugt man in dem oben beschriebenen App. zunächst Nitrosylfluorid und kondensiert es über reinem Antimonpentafluorid im Platinfingertiegel, der mittels Kupferröhren mit dem übrigen App. verbunden ist. Man entfernt dann die Kohlen-säurekältemischung und beobachtet bald, daß ein Teil des unveränderten Nitrosylchlorids verdampft. Man erwärmt schließlich auf 100° unter Durchleiten von CO_2 .

2. An Stelle des reinen Antimonpentafluorids kann man Verb. dieses Stoffes mit Pentachlorid verwenden. Man verdichtet über SbF_5 in einer durch CO_2 gekühlten Filterschießbröhre 30 ccm Cl_2 , bringt in deren Mitte trockenen Asbest und schmilzt zu. Das Rohr wird in einem verschraubbaren Eisenrohr bei $40\text{--}60^\circ$ in einem Schüttelschießofen ca. 24 Stdn. lang bewegt, bis sich das feste Trifluorid in eine hellgelbe Fl. verwandelt hat. Diese bringt man bei $10\text{--}15^\circ$ zum Erstarren und filtriert durch den Asbest. Zur Reinigung destilliert man 2—3 mal etwas fl. Cl_2 aus der Mutterlauge in den die Krystalle enthaltenden oberen Teil der Röhre und läßt die Waschflüssigkeit durch Köhlen des unteren Teiles, Erwärmen des oberen wieder zurücklaufen. Schließlich wird der untere Teil am besten in fl. Luft abgekühlt und das Rohr unter dem Asbestfilter abgesprengt. Man erhält so ca. 50 g festes Chlorofluorid mit 20—27% Cl -Gehalt, in der Mutterlauge verbleiben ca. 20 g eines bei Zimmertemperatur nur teilweise erstarrenden Prod. mit ca. 37% Cl_2 . Das Chlorofluorid schm. bei $50\text{--}60^\circ$ und ist hygroskopisch.

Von diesem Prod. bringt man 10 g in ein Filterschießrohr, das in Kältemischung aus CO_2 + A . gekühlt wird, und gießt dazu 15 g reines, gekühltes Nitrosylchlorid. Es tritt dann eine lebhafte Rk. ein. Nach Einbringen des Asbestfilters wird zugeschmolzen und während 1—2 Stdn. geschüttelt, dann umgedreht, so daß das gebildete Doppelfluorid auf dem Asbestfilter bleibt. Man wäscht dann wie oben. Die Reaktionsprod. kann man auch durch Sublimation voneinander trennen, indem man auf 1—3 mm evakuiert und auf $180\text{--}200^\circ$ erhitzt. Die Verb. besteht aus lockeren, unterhalb Rotglut schm. und sublimierenden Nadelchen. Die Verb. ist sehr hygroskopisch und löst sich in viel W . unter B. von HNO_3 oder HNO_2 mit bei viel W . verschwindender blauer Farbe. In Nitrosylchlorid ist die Doppelverb. wl., mit AsF_5 reagiert sie schon bei geringem Erwärmen unter B. von AsF_5 .

Bildung von Nitrosylfluorid. Erhitzt man die Nitrosylfluoridverb. in einem Platinrohr mit $1\frac{1}{2}$ Mol. frisch geglühtem KF -Pulver innerhalb 4—5 Stdn. auf 320° , so entsteht neben einer Verb. von SbF_5 mit KF fast ausschließlich NOF , das als weißes Kondensat erhalten wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 325—37. 13/6. [1/5.] Danzig. Anorgan. u. elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) MEUSSER.

Francis Jones, *Einwirkung von Selen und Tellur auf Arsen- und Antimonwasserstoff*. (Chem. News 98. 13—14. 10/7. — C. 1907. II. 1388.) FRANZ.

C. F. O. Meisenbach, *Untersuchungen über den roten Teil des mit Calciumchlorid erzeugten Bogenspektrums*. Die Verss. wurden mit einem großen ROWLANDSchen Konkavgitter ausgeführt. Die untere Kohle wurde mit einer tiefen mit Calciumchlorid gefüllten Bohrung versehen; die Strahlen wurden mittels einer Kaliumdibromatlsg. filtriert. Die Resultate werden in ausführlichen Tabellen mitgeteilt. Von den beobachteten Bandengruppe lassen sich vier nach der DESLANDRESschen Formel darstellen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 258—70. Juli.) SACKUR.

A. Recoura, *Über kolloidales Bariumsulfat*. Sehr beständige kolloidale Lsgg. von Bariumsulfat erhielt der Verf. durch doppelte Umsetzung in reinem Glycerin. Man kann die Glycerinlsg. mit sehr viel W. verd., ohne das Ausfallen des Nd. zu bewirken. Diese Methode der Darst. kolloidaler Lsgg. ist allgemein anwendbar wegen der großen lösenden Kraft von Glycerin u. wegen seiner der B. kolloidaler Körper günstigen Wrkg.

Ganz frei von Elektrolyten erhält man die kolloidale Lsg. des BaSO_4 , wenn man eine Lsg. von H_2SO_4 (1 Mol.) in reinem Glycerin (6 l) mit Bariumäthylat neutralisiert (Indicator Lackmus) und diese Lsg. von BaSO_4 in Glycerin mit dem 10-fachen Vol. W. verd. Die so erhaltene Lsg. bleibt 1 Tag klar und setzt nach 3—4-tägigem Stehen beim Erwärmen sofort flockiges, resp. krystall. BaSO_4 ab. Alle Metallsalze, in äquival. Menge in $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. zugesetzt, rufen Abscheidung von BaSO_4 hervor, mit Ausnahme der Ba-Salze u. des HgCl_2 , ebenso fallen die mehrbasischen SS. unmittelbar (mit Ausnahme der Borsäure), die einbasischen SS. nach und nach, Essigsäure ist ohne Wrkg. Die Ggw. von Ba-Salzen in der kolloidalen Lsg. erhöht deren Beständigkeit, z. B. läßt sich eine Lsg., die 2 Mol. BaCl_2 oder $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ auf 1 Mol. BaSO_4 enthält, 14 Tage bis 4 Wochen aufbewahren. Viele Elektrolyte, welche die Gerinnung der reinen kolloidalen Lsg. hervorrufen, sind, wenn sie Ba-Salze einschließt, ohne Wrkg., so die Salze einbasischer SS.; dagegen fallen unmittelbar die Salze mehrbasischer SS., selbst diejenigen, deren Ba-Salze unter den Versuchsbedingungen l. sind (außer den Boraten). Diesem Verhalten der Ionen mehrbasischer SS. entsprechend, rufen auch Bariumthiosulfat u. Bariumferrocyanid im Gegensatz zu den Ba-Salzen mit einbasischer S. die Fällung hervor. — Kolloidale Lsgg. von BaSO_4 entstehen auch durch doppelte Umsetzung von Ba-Salzen und Metallsulfaten in Glycerinlsg.; nur aus Lsgg. von H_2SO_4 und BaCl_2 fällt sofort ein Nd. heraus. Die Umsetzung ist mehrfach mit einem Farbenwechsel verknüpft, z. B. bei CuSO_4 und BaCl_2 entsteht zuerst die grüne Farbe des CuCl_2 ; bei CoSO_4 und BaCl_2 wird die rosafarbige Lsg. des CoCl_2 beim Erhitzen blau, beim Abkühlen wieder rosafarbig, ohne sich zu trüben. Diese elektrolythaltigen kolloidalen BaSO_4 -Lsgg. sind nach dem Verdünnen mit W. weniger haltbar als die oben beschriebenen reinen; sie werden durch einen Überschuß von Ba-Salz haltbarer. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1274—76. [15/6.*]) BLOCH.

C. Auer v. Welsbach, *Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente*. Aus Beobachtungen am Funkenspektrum hatte der Vf. die Überzeugung gewonnen, daß das sogenannte Ytterbium aus zwei verschiedenen Elementen bestehe. Auch hatte er beobachtet, daß beim Fraktionieren der Doppelammoniumoxalate ein Bestandteil des Ytterbiums in den leichter löslichen Fraktionen angereichert wurde, während schwerer lösliche Doppelsalze, die wenig Erbium enthalten und zwischen den farblosen ytterbium- und den erbiumreichen Fraktionen stehen, durch genügend fortgesetztes Fraktionieren abgeschieden werden konnten. Diese Fraktionen nahm Vf. in Arbeit. Er erhielt nach vielem Fraktionieren eine hauptsächlich Ytterbium enthaltende Mutterlauge I und eine ein sehr schwach rosa gefärbtes Oxalat liefernde

Mutterlauge II. In allen Fraktionen fand sich außerdem eine kleine Menge zinnähnlicher Elemente, über die später berichtet werden soll. Im Funkenspektrum des reinen, aus dem Oxalat der Mutterlauge II dargestellten Oxyds traten alle Ytterbiumlinien mit großem Glanze auf, noch stärker in den schwach rosa gefärbten Fraktionen, die sich an die Mutterlauge II anreihen. Es wurde die Fraktionierung mit den Doppeloxalaten fortgesetzt, das überschüssige Ammoniumoxalat durch Krystallisieren entfernt. Die einzelnen Phasen des Arbeitsvorganges können hier nicht wiedergegeben werden. Dem Vf. gelang es jedenfalls, zwei Elemente, von denen das eine Yb II keine der charakteristischen Linien von Yb I mehr enthielt, zu isolieren. Zur schärferen Identifizierung photographiert Vf. die Funkenspektren u. fand, daß die Trennung noch nicht weitgehend genug erfolgt war; leider waren die neuen Bemühungen nicht erfolgreich, doch muß berücksichtigt werden, daß die photographische Prüfungsmethode außerordentlich empfindlich ist. Für die neuen Elemente schlägt der Vf. vor, die Namen *Aldebaranium* mit dem Zeichen Ad, u. zwar für das an das Thulium oder Erbium sich anschließende, in der Abhandlung mit Yb II bezeichnete, u. für das letzte in der Reihe der seltenen Erden stehende, mit Yb I in der Abhandlung bezeichnete die Benennung *Cassiopeium* u. das Zeichen Cp anzunehmen.

Chemisch sind die Elemente nicht voneinander zu unterscheiden, sie bilden beide ein Sesquioxyd, von dem sich alle nicht gefärbten Salze ableiten. Die At.-Geww. sind Ad 172,90, Cp 174,23.

Vf. berichtet noch über die Aufnahme der Funkenspektren mit seinen Funkenapparaten, die mit rotierenden Platinpolen arbeiten, auf der Anwendung des Öffnungsfunkens beruhen u. es ermöglichen, die Spektren der Elemente rein von den Linien der Polsubstanz und der Luft zu erhalten. Die Funkenspektren der beiden neuen Elemente sind relativ linienarm, jedoch sehr glänzend. Das Cp-Spektrum erinnert etwas an das des Ba, hat außerdem zwei hellstrahlende Banden im Grün u. Blau. Das Spektrum des Ad ist sowohl im optischen als auch im ultravioletten Teile weit linienreicher als das des Cp. Zur Erzeugung des Spektrums diente ein ROWLANDSches Konkavgitter älterer Art. Der Arbeit sind Wellenlängentafeln u. Bromsilberdrucke der Funkenspektren angeschlossen. (Monatshefte f. Chemie 29, 181—225. Februar. [19/12.])

MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Zur Stereochemie des Chroms VI. Über mehrkernige Chromsalze.*

a) Dioldichromsalze. Die Entstehungsweise u. die Konstitutionsbest. dieser Salze ist schon früher erörtert worden (vergl. Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 261; C. 1908. I.

333). Zur Darst. kann man von dem cis-Hydroxo-aquodithionat $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Cr} & \text{OH} \\ \text{en} & & \text{OH} \end{smallmatrix} \right] \text{S}_2\text{O}_6$

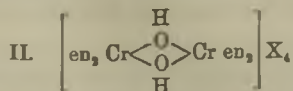
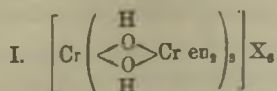
und auch von den Hydroxobis-aquosalzen $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Cr} & \text{O}_2\text{H}_4 \\ \text{en} & & \text{OH} \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_2$, oder $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Cr} & \text{O}_2\text{H}_4 \\ \text{en} & & \text{OH} \end{smallmatrix} \right] \text{J}_2$

ausgehen. Diese verlieren beim Erhitzen W. unter B. der Diolsalze. Das Dioldichrombromid entsteht auch bei Einw. von Pyridin auf die wss. Lsg. des Cisdibis-

aquobromids $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Cr} & \text{O}_2\text{H}_4 \\ \text{en} & & \text{O}_2\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_2$. Das Salz krystallisiert mit $2\frac{1}{2}$ Mol. W. in blauvioletten Kryställchen, die in W. mit rotvioletter Farbe l. sind; die Lsg. reagiert neutral; verändert sich auf Zusatz von Mineralsäure nicht. Das Dioldichrombromid $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{en}_2]\text{Br}_4$, ergibt nach Zusatz von überschüssigem AgNO_3 durch den ersten Tropfen Kali eine Abscheidung von Ag_2O im Gegensatz zum Hydroxobromid.

b) Hexoltetrachromsalze nennt Vf. Salze folgender empirischer Zus. $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{H}_3\text{en}_3\text{X}_3$, die nach seiner Ansicht von der Grundform $[\text{en}_3\text{Cr}]_3\text{X}_3$ abzuleiten sind, indem Äthylendiamin durch Hydroxoreste $\left(\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \right) \text{Cr en}_2 \text{X}$ ersetzt ist. Die

Verbb. gehören höchstwahrscheinlich dem Typus I. an. Die Salze sind von roter



Farbe und entstehen aus dem partiell entwässerten Chromalaun, welcher dann das Sulfat der komplexen Reihe bildet, in W. swl. und dadurch leicht zu reinigen ist. Es geht beim Behandeln mit konz. HCl in das Chlorid über, aus dem dann durch doppelten Umsatz die übrigen dargestellt werden. Bei der Spaltung der Salze mit konz. HCl entsteht Dichlorodiäthylendiaminchlorid in der cis-Form.

Diese roten, komplexen Salze sind nach ihrer Zus., ihren Eigenschaften, nach dem Verlauf des Abbaues den JÖRGENSENSchen Rhodosalzen verwandt, deren Formulierung nach dem heutigen Stande der Wissenschaft nicht aufrecht erhalten werden kann.

Experimenteller Teil. (Gemeinsam mit W. Vorster u. B. Stern. a) Tetraäthylendiamindioldichromsalze (II). 1. *Bromid*, $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2 \text{en}_4 \text{Br}_4 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}]$. Darst. aus Bromobisäquobromid, $[\text{Cr en}_2 (\text{O}_2\text{H}_2)\text{Br}] \text{Br}_2$, auf Zusatz von Pyridin zur wss. Lsg. Blauviolette Krystalle. II. Darst. aus Cishydroxobisäquobromid durch Erwärmen auf 100–120°. 2. *Jodid*, $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2 \text{en}_4] \text{J}_4 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Darst. durch Zusatz einer konz., wss. Lsg. von KJ zu einer gesättigten Lsg. des vorigen. Blauviolette, II. Nadelchen.

b) Hexaäthylendiaminhexoltetrachromsalze. 1. Man stellt durch Einw. von Äthylendiaminmonohydrat auf teilweise entwässerten Chromalaun das swl. rohe Sulfat der Hexoltetrachromreihe dar, daraus durch HCl das Chlorid, daraus durch doppelten Umsatz die übrigen. — *Hexoltetrachromsulfat*, $[\text{Cr}_4\text{O}_6\text{H}_6 \text{en}_6] (\text{SO}_4)_3$, rotes Pulver. — *Chlorid*, $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6 \text{en}_6] \text{Cl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. B. aus dem Sulfat mit wenig W. und konz. HCl. In W. mit roter Farbe II. Nadelchen. Die wss. Lsg. schlägt beim Kochen bald nach Violett um. Durch HCl entsteht in einigen Tagen Cisdichlorochlorid als Abbauprod. — *Bromid*, $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6 \text{en}_6] \text{Br}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Darst. aus der wss. Lsg. des Chlorids mit NH_4Br , kleine, rote Nadelchen, die in W. I. sind. — *Jodid*, $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6 \text{en}_6] \text{J}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. B. aus dem Chlorid durch NH_4J . Kleine, in W. wl. Nadelchen. — *Quecksilberjodiddoppelsalz des Jodids*, $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6 \text{en}_6] \text{J}_6 \cdot 2 \text{HgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. B. aus der wss. Lsg. des Jodids mit quecksilberjodidhaltiger Jodwasserstoffsäure. Blaßrötlichgelber Nd. — *Rhodanid*, $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6 \text{en}_6] (\text{SCN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. B. aus dem Chlorid und wss. Rhodankaliumlsg., rote, in W. wl. Nadeln. — *Nitrat*, $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6 \text{en}_6] (\text{NO}_3)_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. B. aus dem Chlorid mit konz. HNO_3 , rote, in W. II. Nadelchen. — *Sulfat*, $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6 \text{en}_6] (\text{SO}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Darst. aus dem rohen, in verd. Schwefelsäure gel. Sulfat durch NH_3 , mkr., in W. swl. Nadelchen. — *Dithionat*, $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6 \text{en}_6] (\text{S}_2\text{O}_6)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Roter, in W. swl. Nd. — *Chromat*, $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6 \text{en}_6] \text{CrO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. B. aus dem Chlorid durch Kaliumchromat, bräunlichroter, in W. swl. Nd. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 272–96. 13/6. [14/4.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Zur Stereochemie des Chroms VII. Über gemischte Luteosalze*. Es werden gemischte Luteosalze des Chroms u. Kobalts beschrieben. Bei deren Unters. wurde festgestellt, daß sie nur in einer Form entstehen, gleichgültig ob sie aus Cis- oder Transdiacidosalzen des Cr entstanden sind. Auch wenn man dasselbe Diamin einführt, entstehen immer nur dieselben Verbb. Zur Charakterisierung der Salze hat Vf. die Löslichkeiten bestimmen lassen; die hinter der Formel angegebenen Zahlen beziehen sich auf den Gehalt der gesättigten Lsg. an wasserfreiem Salz bei 16°.

Zwei neue Beispiele von Koordinationsisomerie bei gemischten Luteosalzen des Cr und Co stellen Salze nach folgenden Gleichungen dar:

1. $[\text{Cr en}_2 \text{pn}]\text{Br}_3 + [\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 = [\text{Cr en}_2 \text{pn}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{KBr}$,
2. $[\text{Co en}_2 \text{pn}]\text{Br}_3 + [\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 = [\text{Co en}_2 \text{pn}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{KBr}$.

Das Salz nach Gleichung 1 ist grün, das nach 2 silbergrau. Beide können durch HBr wieder in die Luteobromide rückverwandelt werden. Analoge, isomere Doppelcyanide existieren ebenfalls.

Experimenteller Teil. (Gemeinsam mit Th. Gassmann und H. Pietsch.)

a) Diäthylendiaminpropylendiaminkobaltisalze (pn = Propylendiamin, en = Äthylendiamin). *Bromid*, $[\text{Co en}_2 \text{pn}]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (15,55%). Darst. aus saurem Transdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid, das man durch Erhitzen auf 100° säurefrei macht, dann in 2 Portionen mit Propylenmonohydrat erhitzt. Brauntichig, prismatische, in W. ll. Nadeln. — *Jodid*, $[\text{Co en}_2 \text{pn}]\text{J}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (4,0%). Brauntichig-goldgelbe Nadeln. — *Rhodanid*, $[\text{Co en}_2 \text{pn}](\text{SCN})_3$ (1,20—1,18%). Gelbe Kryställchen. — *Trioxalatokobaltiat*, $[\text{Co en}_2 \text{pn}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, grüne Kryställchen. — *Trioxalatochromat*, $[\text{Co en}_2 \text{pn}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, silbergraue Kryställchen. — *Hexacyanokobaltiat*, $[\text{Co en}_2 \text{pn}][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, goldgelbe Kryställchen. — *Hexacyanochromiat*, $[\text{Co en}_2 \text{pn}][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Glänzende, gelbe, in W. fast unl. prismatische Nadeln.

b) Diäthylendiaminpropylendiaminchromisalze, $[\text{Cr en}_2 \text{pn}]\text{X}_3$. — *Bromid*, $[\text{Cr en}_2 \text{pn}]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. B. aus dem Rhodanid oder Jodid durch KBr. Gelbe, in W. ll., sternförmig gruppierte Nadelchen. — *Jodid*, $[\text{Cr en}_2 \text{pn}]\text{J}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Nadelchen. — *Rhodanid*, $[\text{Cr en}_2 \text{pn}](\text{SCN})_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Gelbe, in W. ll., verfilzte Nadelchen. — *Trioxalatochromiat*, $[\text{Cr en}_2 \text{pn}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, in W. swl., grau-silberne Blättchen.

Trioxalatokobaltiat, $[\text{Cr en}_2 \text{pn}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Grüne Nadeln. — *Hexacyanochromiat*, $[\text{Cr en}_2 \text{pn}][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Gelbe, in W. swl. Kryställchen. — *Hexacyanokobaltiat*, $[\text{Cr en}_2 \text{pn}][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Gelbe, in W. swl. Krystalle. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 297—316. 13/6. [14/4.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Zusammenstellung der Isomerieerscheinungen bei Chromsalzen*. Vf. stellt die bisher bekannt gewordenen isomeren Chromsalze zusammen, man kennt bisher 29. Er verteilt die Verbb. nach WERNERScher Systematik auf die 5 Klassen: I. Koordinationsisomerie u. Koordinationspolymerie. II. Hydratisomerie u. Hydratpolymerie. III. Ionisationsmetamerie. IV. Stereoisomerie. V. Isomerie der zweikernigen Rhodo- u. Erythrosalze. Bei den Salzen finden sich Angaben über Krystallgestalt und Farbe und die Literaturangaben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 317—24. 13/6. [14/4.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

K. Jablczynski, *Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. Zersetzung des Chromchlorürs am Platinblech*. Vf. hatte die Zers. des Chromchlorürs am platinieren Platinblech, welche in der Umsetzung: $2\text{Cr}^{++} + 2\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{+++} + \text{H}_2$, besteht, im Sinne der von A. NOYES und W. WHITNEY aufgestellten und von W. NEBST (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 52; C. 1904. I. 853) entwickelten Diffusionstheorie der Rkk. in heterogenen Systemen untersucht. Die genannte Rk. verlief in saurer Lösung in dem Temperaturintervall von 25—55° nach der logarithmischen Gleichung: $0,4343 k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \log \frac{W - w_1}{W - w_2}$, in welcher w_1 u. w_2 — die Volumina des in den Zeitaugenblicken t_1 u. t_2 u. W — das Gesamtvolumen des entwickelten Wasserstoffs bedeuten. Ihr Verlauf stellte einen einfachen Diffusionsvorgang dar, wofür folgende Tatsachen angeführt werden: 1. die Geschwindigkeitskonstante k der Rk. nahm mit der Rührgeschwindigkeit n der Lsgg. zu, wobei für den Expo-

nenen β der Gleichung: $\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^\beta$ der Wert 0,85 gefunden wurde. — 2. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante, d. h. ihr prozentischer Zuwachs pro 1°, ergab sich in dem Temperaturintervall von 25–55° zu 2,75%, d. h. identisch mit dem Temperaturkoeffizienten reiner Diffusionsvorgänge (2,6–2,7%). — 3. Die Geschwindigkeitskonstante k wurde durch Zusätze von Nichtelektrolyten (A. und Rohrzucker), ebenso wie im Falle reiner Diffusionsvorgänge, stark vermindert. Für diese letzteren Vorgänge hatte ARRHENIUS (Ztschr. f. physik. Ch. 10. 55) die Beziehung: $D = D_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2} m\right)^2$ aufgestellt, in welcher D_0 — die Diffusionsgeschwindigkeit in reinem W., m — die Menge des zugesetzten Nichtelektrolyten in Molen pro Liter u. α — eine Konstante = 1,2–1,33 ist. Denselben Wert der Konstante $\alpha = 1,22$ hatte Vf. für die Beeinflussung seiner Reaktionsgeschwindigkeit durch Alkoholzusätze gefunden.

Weiter konnte Vf. für obige Rk. die von DRUCKER beobachtete umgekehrte Proportionalität zwischen der Reaktionskonstante und dem Flüssigkeitsvolumen bestätigen. Außerdem berechnete er die Dicke der ruhenden, an der festen Phase haftenden Lösungsschicht zu 0,051 mm.

Im zweiten Teil seiner Unters. studierte Vf. den Einfluß der Konzentrationen der HCl und des CrCl₃, wie auch der Zusätze von KCl, CaCl₂ und CrCl₂ auf den Verlauf der Rk. Entgegengesetzt dem Befunde, daß die studierte Rk. einen einfachen Diffusionsvorgang darstellt, wurde gefunden, daß einerseits durch Steigung der Konzentration von HCl ebenso wie durch Zusätze von KCl und CaCl₂, — die Rk. beschleunigt, dagegen durch steigende Konzentrationen des CrCl₃ u. CrCl₂ verzögert wird. Eine Erklärung dafür sucht Vf. in der Annahme, daß CrCl₃ mit CrCl₂ eine doppelte Verb. eingeht, die langsamer diffundiert als ihre beiden Komponenten. Zusätze von CrCl₂ oder Erhöhung der CrCl₃-Konzentration vergrößern die Menge dieses Doppelsalzes, — dagegen durch Zusätze von HCl, KCl und CaCl₂ soll es zersetzt werden.

Zuletzt hatte Vf. noch die Wrkg. der Gifte HCN, H₂S, CO, J u. HgCl₂ studiert. Von diesen waren J und HgCl₂ ohne Wrkg. Am kräftigsten wirkte H₂S, indem es schon in einer 1/5000-n. Lsg. die Wirksamkeit der Platinbleche auf die Hälfte herabsetzte. HCN bewirkte dasselbe erst in einer 1/250-n. Lsg. Im allgemeinen war die Wrkg. dieser Gifte auf das Platinblech unvergleichlich schwächer als auf das kolloidale Platin, was der Ggw. freier HCl zugeschrieben wird.

Schließlich versucht Vf., das Wesen der beschleunigenden Wrkg. des Platinbleches auf die Zers. des CrCl₃ folgendermaßen zu deuten. Die von selbst verlaufende Rk. soll zu folgendem Gleichgewicht: $\text{Cr}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \text{H}$ führen, das sich momentan einstellt. Dagegen die darauffolgende Vereinigung der Wasserstoffatome zu Wasserstoffmolekeln: $2\text{H} = \text{H}_2$, soll ein langsames Tempo haben. Das Platinblech adsorbiert große Mengen des atomistischen Wasserstoffs u. infolge der erhöhten Konzentration desselben begünstigt dessen Umwandlung zu Wasserstoffmolekeln. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 398–401; Abhandl. d. Krakauer Akad. 48. A. 75–106. 25/7. [4/5.*] Heidelberg. Univ.-Lab. Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

J. Wolff, *Beitrag zum Studium der künstlichen Peroxydiastasen*. Das vom Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 781–783; C. 1908. I. 1873) beschriebene künstliche Ferment (*Ferrocyanid des kolloidalen Eisens*) verhält sich in seinen wesentlichen Funktionen wie ein natürliches Enzym. Wie dieses zeigt es bei der Aktivierung der Oxydationswrkg. des Wasserstoffsperoxyds gegenüber Pyrogallol (Purpurogallinbildung) in bestimmten Grenzen eine Proportionalität zwischen Menge und Wrkg. (Vermehrung des durch Wägung ermittelten Purpurogallinniederschlags).

Die Wrkg. ist nicht mehr proportional bei höheren Konzentrationen des Kolloids und wird zuletzt Null. In gleicher Weise zeigt sich bei gleichbleibender Fermentmenge die Purpurogallinbildung abhängig von der Quantität des Wasserstoffperoxyds. Spuren von Eisen- und Kupfersulfat hemmen die Reaktion, Mangansulfat hat keinen merklichen Einfluß. Sehr geringe Mengen von Schwefelsäure verzögern und vermindern die Oxydationswrkg. bedeutend. $MgSO_4$, $NaCl$, Na_2HPO_4 sind ohne Einfluß, KH_2PO_4 wirkt hemmend. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1217—20. [9/6.*])

GUGGENHEIM.

J. Wolff und E. de Stoeklin, *Vergleichende Wirkungsweise einiger Eisenverbindungen und Peroxydasen in der Katalyse der Jodwasserstoffsäureoxydation durch Wasserstoffperoxyd*. Das bei anderen Rkk. katalytisch wirkende Ferrocyanid des kolloidalen Eisens hat keine Wrkg. auf die Oxydation der HJ durch H_2O_2 . Hin-gegen wird diese sichtbar beeinflußt durch das Sulfoeyanid des kolloidalen Eisens, das seinerseits unfähig ist, auf die von Ferrocyanid des kolloidalen Eisens beeinflußbaren Oxydationen einen katalytischen Effekt auszuüben. Vf. glauben deshalb, die Aktivierung des H_2O_2 bei der Oxydation das HJ als spezifische Funktion eines besonderen Fermentes betrachten zu müssen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1415—17. [29/6.*])

GUGGENHEIM.

P. Pascal, *Über eine Beziehung zwischen den magnetischen und chemischen Eigenschaften der komplexen Eisensalze*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 231. 279. 862; C. 1908. I. 1254. 1369. 2082.) Untersucht wurden die Lsgg. von $FeCl_3$ (I.), *Kaliumferricyanid*, $K_3Fe_2Cy_{11}$ (II.), *Natriumferripyrophosphat*, $Na_3Fe_3(P_2O_7)_2$ (III.), *Natriumferrimetaphosphat*, $Na_3Fe_3(PO_3)_3$ (IV.), und eine noch nicht näher studierte, komplexe Salze enthaltende, ammoniakalische *Ferripyrophosphatlsg.* (V.); sämtliche Lsgg. enthielten 2,85 g Fe pro l. Die magnetische Empfindlichkeit dieser Lsgg. war bei der Versuchstemp. von 300° absol., diejenige des W. zu $-7,5 \cdot 10^{-7}$ C. G. S. angenommen, folgende:

| I. | II. | III. | IV. | V. |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| $-1,20 \cdot 10^{-7}$ | $-6,55 \cdot 10^{-7}$ | $-2,39 \cdot 10^{-7}$ | $-0,660 \cdot 10^{-7}$ | $-3,71 \cdot 10^{-7}$ |

In analytischer Beziehung zeigten die Lsgg. die nachstehenden Eigenschaften:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|-----------------|-----|------------|------------|-------------|--------|
| NH_4HS . . . | Nd. | Entfärbung | Nd. | Nd. | Nd. |
| $NaOH$. . . | — | Nichts | Rotfärbung | Rotfärbung | Nichts |
| K_4FeCy_6 . . | — | — | Nichts | Blaufärbung | — |

Zerstört man in einer dieser Lsgg. den Ferrikomplex durch eine S., so beobachtet man, daß die Rückkehr zu den gewöhnlichen Ferrisalzen von einer Zunahme des Paramagnetismus begleitet ist. Es dürfte hieraus folgen, daß in dieser Familie von komplexen Verbb. des gleichen Typus die Abnahme der chemischen Eigenschaften des Fe in analytischer Beziehung von einer parallelen Abnahme seiner Eigenschaften in magnetischer Hinsicht begleitet ist. — Diese Lsgg. zeigen, wie das W., die Erscheinung der magnetischen Drehungspolarisation. Ferner besitzt das Ferrimetaphosphat und vor allem das Ferripyrophosphat die Erscheinung der magnetischen Doppelbrechung, die dem $FeCl_3$ in den angewandten Verdünnungen zu fehlen scheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 56—58. [6/7.*])

DÜSTERBEHN.

Livio Cambi, *Über die Ferrinitrososulfüre*. Gegenüber den Veröffentlichungen von BELLUCCI und CESARIS (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 548; vgl. S. 21) stellt Vf. die Ziele und Ergebnisse seiner eigenen Unterss. (Atti R. Accad.

dei Lincei, Roma [5] 16. II. 546; 17. I. 205; C. 1908. I. 103. 1447) zusammen. Nachdem erwiesen, daß wenigstens ein Teil des Eisens in den Nitrosulfuren als Ferri Eisen anzunehmen ist, dreht sich jetzt nach Vf. die Hauptfrage um die Bindungsform des Stickstoffs in den ROUSSINSchen Salzen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 720—24. 6/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.)
ROTH-Cöthen.

L. Pissarszewski, *Zur Frage über die Existenz verschiedener Modifikationen des gewöhnlichen grauen Silbers.* Bei den Bestst. der Gleichgewichtskonstante der Rk.: $Ag + Fe \rightleftharpoons Fe^{III} + Ag$ wurden für dieselbe, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Zahlenwerte erhalten. Diese Tatsache führte Vf. zu dem Schlusse, daß bei der genannten Rk. verschiedene Modifikationen des gewöhnlichen grauen Silbers ausfallen. Deshalb hatte er zur Prüfung dieser Vermutung Messungen der Reaktionswärmen wie auch der EMKK. der Ketten: $Ag | Ag_2SO_4 | FeSO_4, Fe(SO_4)_2 | Pt$ ausgeführt. Da in beiden Fällen ebenfalls verschiedene Werte des Wärmeeffektes, sowie der Potentialunterschiede erhalten wurden, so wird dadurch die Existenz von mindestens zweier verschiedener Modifikation des grauen Silbers bewiesen. Verschiedene Werte der Reaktionswärme wurden nicht nur in wss. Lsgg., sondern auch in gemischten Lösungsmitteln, wie z. B. in $\frac{1}{1}$ -n. H_2SO_4 , in 10,5% Mannitlsg. und in 23,7% wss. Glycerinlsg. beobachtet. Folglich ist die B. der verschiedenen Modifikationen des grauen Silbers bei der genannten Reaktion von der Natur des Lösungsmittels unabhängig. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 367—76; Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 399—411. 25/7. [2/2.] Dorpat. Univ.-Lab.)
V. ZAWIDZKI.

Edward Henry Rennie, Alfred J. Higgin und William Ternent Cooke, *Die Reaktion zwischen Kupfer und Salpetersäure in Gegenwart von Metallnitraten in Rücksicht auf die Existenz von Hydraten in Lösungen.* Die Auflösung von Kupfer in Salpetersäure wird durch Zusatz von vielen Metallnitraten beschleunigt. Nur Kaliumnitrat zeigt eine sehr geringe, Rubidium- und Caesiumnitrat aber eine beträchtliche hemmende Wrkg. Diese Erscheinungen sind auf eine Bindung von W. oder HNO_3 seitens der anwesenden Salze zurückzuführen, geben also eine weitere Bestätigung der Ansicht, daß Verbb. zwischen Lösungsmittel u. gel. Substanz bestehen (vgl. hierzu ARMSTRONG, Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 576; C. 1907. II. 1471). In den einzelnen Gruppen von Nitraten nimmt die Beschleunigung mit den steigenden At.-Geww. der Metalle ab. Auch Kupfernitrat wirkt stark beschleunigend, so daß die Selbstbeschleunigung der Rk. zwischen Cu und HNO_3 nicht allein durch die B. von salpetriger S., sondern auch durch die steigende Konzentration des Kupfernitrats zu erklären ist. (Proceedings Chem. Soc. 24. 141 bis 142. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1162—71. Juni. Adelaide. Univ.)
FRANZ.

J. M. Bell und W. C. Taber, *Das Dreikomponentensystem — CuO, SO_3, H_2O — bei 25°.* (Vgl. Journ. of Physical Chem. 11. 632. 637; C. 1908. I. 1923. 1924.) Die Vf. behandelten verschiedene Lsgg. von Cuprisulfat mit Cuprioxyd oder -hydr oxyd bei 25°. Der gleiche Endzustand trat ein, gleichviel ob sie einen Überschuß von geglühtem CuO oder von $Cu(OH)_2$ anwendeten, nur erforderten die CuO -haltige Lsg. längere Zeit bis zum Gleichgewichtszustand als die $Cu(OH)_2$ -haltige. Aus den Unterss. folgern die Vf., daß bei 25° kein bestimmtes basisches Kupfersulfat existiert; alle basischen Sulfate sind feste Lsgg. Die Lsgg. enthalten in Berührung mit diesen basischen Sulfaten SO_3 und CuO in äquivalenten Mengen u. zeigen alle geringe saure Rk. Bei 25° sind folgende Hydrate des $CuSO_4$ beständig: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ zwischen dem Dampfdruck des W. bei 25° u. 8,5 mm; $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ zwischen Dampfdrucken von 8,5 und annähernd 4,5 mm; $CuSO_4 \cdot H_2O$ zwischen 4,5 mm und einem sehr niedrigen Dampfdruck, wahrscheinlich etwa 0,1 mm. Das wasserfreie

Salz CuSO_4 ist unterhalb dieses letzteren Dampfdruckes beständig. (Journ. of Physical Chem. 12. 171—79. März. Bureau of Soils, U. S. Dep. of Agric. Washington, D. C.)
BLOCH.

D. Avery, *Die Reduktion von Goldchlorid durch Kohle*. Holzkohle findet zum Ausfällen von Gold aus seiner verd. Chloridlsg. im Chlorierungs- und Cyanidprozeß Anwendung. Die Reduktion des Chlorids ist nicht auf okkludierte reduzierende Gase (H, CO, KW-stoffe etc.) zurückzuführen, sondern sie erfolgt auch durch reinste Holzkohle: $4\text{AuCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{C} = 4\text{Au} + 12\text{HCl} + 3\text{CO}_2$. Auch andere Metallsalze werden in dieser Weise reduziert. Die entstehende HCl wird von der Kohle hartnäckig zurückgehalten und ist durch einfaches Auskochen nicht entfernb. Zur Feststellung der abgespaltenen HCl bestimmt man die Gewichtsabnahme von Calcitstücken, die man gleichzeitig mit der Kohle in die AuCl_3 -Lsg. bringt. Erhitzen beschleunigt die Rk.

Zur Herst. möglichst reiner Kohle erhitzt man Cocosnußschalen einige Stunden stark in verschlossenen Tontiegeln, kocht dann 5—6 Stdn. mit HNO_3 , wäscht dann einige Tage bis zur fast völlig neutralen Rk., trocknet an der Luft, zerkleinert und siebt die Stücke von 1—3 mm Durchmesser aus. Diese trocknet man im Exsiccator über H_2SO_4 , dann über P_2O_5 , erhitzt zur Rotglut im geschlossenen Pt-Tiegel und läßt über P_2O_5 erkalten. Die Erhitzung des Pt-Tiegels erfolgt in einer Muschel in oxydierender Atmosphäre, um die Absorption von H oder anderen reduzierenden Gasen zu vermeiden. Auf diese Weise dargestellte Kohle enthielt noch 0,15 bis 0,25% Feuchtigkeit und ca. 0,2% Asche. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 255—58. 31/3. [23/1.*].)
HÖHN.

Organische Chemie.

K. Krassuski, *Über die Art der Anlagerung von Ammoniak an die organischen Oxyde von unsymmetrischer Struktur*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 155—74. — C. 1908. I. 1257.)
LUTZ.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Einwirkung der Metalloxyde auf die primären Alkohole (reduzierbare Oxyde)*. (Vgl. S. 389). 1. Die Rk. beschränkt sich auf die B. von W. und Aldehyd, ohne daß sich letzteres weiter oxydiert, und ohne daß das Reduktionsprod. des Oxyds katalysierend auf den A. wirkt. Dies ist der Fall beim Sb_2O_3 , Sb_2O_5 u. Bi_2O_3 , welche bei 360° durch die Alkoholdämpfe allmählich zu Metall reduziert werden. — 2. Die etwas leichtere Reduzierbarkeit des Oxyds hat eine teilweise Oxydation des Aldehyds zur entsprechenden S. oder zu W. und CO_2 zur Folge. HgO wird bei 150 — 250° durch die Alkoholdämpfe zu Hg reduziert, wobei Acetaldehyd und vor allem CO_2 , aber keine Essigsäure gebildet wird. MnO_2 reagiert mit den Alkoholdämpfen bei 200° unter B. von Acetaldehyd und braunem Sesquioxid, während bei 250° außerdem CO_2 und Essigsäure auftreten.

3. Häufig wird die Rk. dadurch wesentlich modifiziert, daß das Metall oder das niedere Oxyd, welches sich bei der Reduktion bildet, die primären Alkohole bei der Versuchstemp. katalytisch zers. Diese katalytische Zers. gewinnt mit der Zeit die Oberhand über die erste Rk. NiO , CoO , PbO_2 , Pb_3O_4 , PbO , Cu_2O und CuO werden durch die Alkoholdämpfe bei 350° rasch zu fein verteiltem Metall reduziert, welches letzteres alsdann den Alkohol in Aldehyd und H spaltet. Eine gleichzeitige B. von Essigsäure ist bei den Kupferoxyden anfangs nicht wahrzunehmen, wohl aber bei den Nickel- und Bleioxyden. Mn_2O_3 wird bei 350° durch die Alkoholdämpfe unter B. von Aldehyd und CO_2 zu MnO reduziert, welches letzteres den A.

alsdann in Aldehyd und H zerlegt. WO_3 geht in analoger Weise unter B. von Aldehyd, CO_2 und Essigsäure in blaues Oxyd über, welches den A. energisch in Äthylen und W. spaltet. — Gewisse Oxyde bilden unter dem Einfluß der Alkoholdämpfe niedere, nicht weiter reduzierbare Oxyde, die den Alkoholen gleichzeitig H und W. entziehen. UO_3 liefert bei 340° Aldehyd und CO_2 und geht dabei in UO_2 über, welches sowohl Aldehyd und H, als auch Äthylen und W. bildet. V_2O_5 geht unter B. von Aldehyd, CO_2 und Essigsäure in V_2O_4 über, welches den A. zum Teil in Aldehyd und H, zum Teil in Äthylen und W. zerlegt.

4. Unter den durch die Alkoholdämpfe reduzierbaren Oxyden vermögen mehrere die Alkohole katalytisch zu zers. Ferrioxyd entzieht z. B. den Alkoholdämpfen bei 340° W. unter B. von Äthylen und geht dabei in FeO u. Fe über. Letzteres wirkt sofort H-entziehend u. bildet Aldehyd, während der H das noch vorhandene Fe_2O_3 rasch reduziert. Cadmiumoxyd, welches bei 340° durch die Alkoholdämpfe nur sehr langsam unter CO_2 -Entw. zu Metall reduziert wird, ist ein ziemlich wirksamer H-entziehender Katalysator. Das gleiche ist der Fall beim SnO . (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 16—18. [6/7.*]) DÜSTERBEHN.

E. Orlow, *Über die katalytische Oxydation des Äthyl-, Propyl-, Isobutylalkohols und der Amylalkohole*. Vor kurzem hat der Vf. die katalytische Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd studiert und einen besonderen App. dazu vorgeschlagen. In gleicher Weise sind in der vorliegenden Arbeit der Äthyl-, Propyl-, Isobutylalkohol und die Amylalkohole untersucht werden. — Durch den in geeigneter Weise erwärmten A. wird trockne Luft gesaugt; das Gasgemisch leitet man über erhitze, frisch reduzierte u. in eine Verbrennungsröhre gesteckte Kupfernetze als Kontaksubstanz. Es wurden hauptsächlich die Bedingungen ermittelt, bei denen die Oxydation des A. unter Selbsterglühen der Kontaktmasse vor sich geht. — In den gasförmigen Prodd. der Rk. finden sich hauptsächlich CO , CO_2 u. KW-stoffe gesättigten u. ungesättigten Charakters. Außerdem entstehen als Hauptprodd. Aldehyde, welche sich zumeist in den Wasserkondensatoren ansammeln. Ferner bildet sich ein auf der wss. Schicht schwimmendes Öl, das hauptsächlich aus nichtoxydiertem Alkohol, Aldehyd und geringen Mengen von Ketonen besteht (für den Propyl- und Isobutylalkohol Aceton, für die Amylalkohole Methyläthylketon). — Die Ausbeute an Aldehyd geht bis zu 66% (für A.).

Bestimmt man diejenigen Luftmengen, welche für die Oxydation unter Selbsterglühen der Kontaktmasse nötig ist, so zeigt sich, daß für Propylalkohol die theoretische Luftmenge genügt, für Äthyl-, Isobutyl- und Amylalkohol jedoch eine weit größere notwendig ist. Der Grund hierzu muß darin gesucht werden, daß neben dem exothermen Oxydationsprozeß eine wärmeverbrauchende Rk. verläuft: der Zerfall der Alkohole in W. u. ungesättigte KW-stoffe. Diese Rk. macht sich bei dem Propylalkohol wenig, bei den anderen Alkoholen stark bemerkbar. Deshalb ist bei ihnen ein Überschuß von Luft nötig, welche ihre weitgehende Oxydation zu CO_2 und CO befördert; dadurch wird die nötige Wärmemenge für das Selbsterglühen des Kontaktmittels erzeugt.

Die Gewinnung von *Acetaldehyd* ist nach der Kontaktmethode vollkommen möglich. Bei der Oxydation von Isobutyl- u. Amylalkohol kann man die Ausbeute auf 50% bringen. In dem letzteren Fall weisen die Oxydationsprodd. einen scharfen Geruch und bedeutende Flüchtigkeit auf und würden zu Desinfektionszwecken und zur Denaturierung des A. zu verwenden sein. — Die Ergebnisse der einzelnen Verss. sind vom Vf. in ausführlichen Tabellen zusammengestellt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 203—17. 6/6. Kostroma. Chem. Lab. der Techn. Schule.)

LUTZ.

I. Zeltner, *Zur Kenntnis der Synthesen mittels metallorganischer Verbindungen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 381—91. — C. 1908. I. 2017.) LUTZ.

C. Van Rossem, *Das System: Chloral und Wasser.* (Vergl. Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 257; C. 1908. I. 2124.) Reines Chloral schm. bei $-57,5^{\circ}$ u. sd. bei 740 mm und 97° . Durch Behandlung mit ZnO oder Kalk läßt sich ihm, entgegen den Angaben anderer Forscher, die HCl weder in der Wärme, noch in der Kälte vollkommen entziehen. Vom Chloral existieren drei Hydrate: 1. Ein *Semihydrat*, 1 Mol. H_2O auf 2 Mole Chloral, das sich sehr langsam aus den Komponenten bildet und in der Schmelze sehr langsam dissoziiert. Sein natürlicher F. liegt bei ca. 49° , die höchste erreichte Schmelztemp. ist 80° . 2. Das gewöhnliche *Monohydrat* kommt in zwei pseudosymmetrischen Modifikationen vor u. dissoziiert in der Schmelze langsam. Der natürliche F. ist $47,4^{\circ}$, die höchste erreichte Schmelztemp. ist 54° . 3. Ein *Heptahydrat*, 7 Mole H_2O auf 1 Mol. Chloral, besser vielleicht 6 Mole H_2O auf 1 Mol. Chloralhydrat, bildet sich sehr schnell und schm. vollkommen konstant bei -14° , ohne daß langsame Dissoziation störend eintritt. In den Kochlinien, in denen bei niedrigem Druck ein Maximum auftritt, kommt bei 740 mm Druck ein Minimum vor, während fl. Chloralhydrat sich nicht als besonderer Punkt ergibt. Die Dampfzuss. sind über der ganzen Linie sehr wenig von denen der Fl. verschieden. Auch im Entmischungsgebiet stimmt das Minimum mit der Zus. des Chloralhydrats nicht überein. (Ztsch. f. physik. Ch. **62**. 681—712. 2/6. 1908. [Dez. 1905.] Amsterdam. Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

G. Ter Gazarian, *Über die orthobaren Dichten homologer Flüssigkeiten.* Wie früher festgestellt (Journ. de Chim. physique **4**. 140; C. 1906. II. 105), ist für das Acetonitril u. das Propionitril die Differenz zwischen den Temp. gleichen Dichten gleich der Differenz der kritischen Temperaturen beider Fl. Dieselbe Regel gilt für das Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan u. Oktan, nicht aber für Alkohole und Äther, wie aus den von YOUNG und seinen Mitarbeitern gefundenen Zahlen abgeleitet wird. (Journ. de Chim. physique **6**. 492—99. 15/6. Genf. Lab. f. physik. Chem. d. Univ.) MEISENHEIMER.

E. Tannhäuser, *Monomethylester der d-Weinsäure, $(CHOH)_2COOH \cdot HOOCH_3$.* H_2O . Von L. KARZAG gelieferte Krystalle (erhalten aus aktiver, wss. Lsg. $[\alpha]_D^{16,5} = +14,56^{\circ}$), mit F. 76° , sind rhombisch-bisphenoidische Prismen, 0,8887: 1:0,5570. (Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 183—84. 14/7. Berlin.) ETZOLD.

H. Kudielka, *Zur Kenntnis der α -Amino-n-capronsäure.* Der Vf. charakterisierte auf Veranlassung von SKRAUP die rac. α -Amino-n-capronsäure, $C_6H_{13}O_2N$, u. ihre opt.-akt. Komponenten genauer. Die Darst. erfolgte nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2381; **34**. 450; mit HAGENBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3764; C. 1900. II. 844; **1901**. I. 171; **1902**. I. 29). Es lieferten 100 g Gärungs-capronsäure 6 Tle., 100 Tle. synthetische n-Capronsäure 37 Tle. Aminosäure. Bei der Darst. aus der synthetischen S. kann von einer genauen Fraktionierung der bromierten S. abgesehen und die Fraktion, Kp_{13} $136-147^{\circ}$, amidiert werden. Ihr F. ist 267° (korr. 275°) im offenen Röhren, 297° (308° korr.) im geschlossenen Röhren und hängt stark von der Dauer des Erhitzens ab. 100 Tle. W. von 23° lösen 1,16 Tle. — Das Cu-Salz, $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$, entsteht nicht beim Kochen der wss. Lsg. der Aminosäure mit Kupferoxyd, sondern beim Versetzen einer erwärmten gesättigten Lsg. der S. mit einer gesättigten Lsg. der äquivalenten Menge Kupferacetat; lichtblaue Blättchen; 100 Tle. W. von 23° lösen 0,00351 Tle. Ähnlich wurden dargestellt das Ni-Salz, $Ni(C_6H_{12}O_2N)_2$, grünlichblaue Blättchen, 100 Tle.

W. lösen bei 27° 0,02867 g, u. das Co-Salz, $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N})_2$, rote Blättchen, 100 Tle. W. von 22° lösen 0,0212 Tle. Bei der Methylierung mit KOH , CH_3J und CH_3OH in stets alk. Lsg. wurde ein Goldsalz, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N} \cdot \text{AuCl}_4$ (? Der Ref.), isoliert; gelbe Blättchen vom F. 142°. — Von den opt.-akt. Komponenten lösen 100 Tle. W. bei 23° 1,74 Tle. d-Säure und 1,74 Tle. l-Säure; ferner 0,00492 Tle. Cu-Salz der d-Säure, 0,00377 Tle. Cu-Salz der l-Säure. (Monatshefte f. Chemie **29**. 351—58. 25/5. [11/3.] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.)

BLOCH.

W. Brasch und **E. Friedmann**, *Eine neue Synthese des Isoleucins*. Die Synthese ist identisch mit der von F. EHRlich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1453; C. **1908**. I. 1970) veröffentlichten Methode. — Vf. weist auf die Analogie im Bau des Kohlenstoffskeletts des Isoleucins und des Parasaccharins, des gewöhnlichen Leucins, des PÉLIGOTschen Saccharins und des Isosaccharins, des Lysins und Metasaccharins hin. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 376—80. Juni. Berlin. 1. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

S. Tanatar, *Über Doppelverbindungen von Wasserstoffperoxyd mit organischen Substanzen*. Es wird zunächst auf Verbb. des H_2O_2 mit anorganischen Salzen hingewiesen, in denen dasselbe die gleiche Rolle spielt wie H_2O in den Krystallwasser-verb. Der Vf. konnte auch solche Prodd. aus organischen Substanzen und H_2O_2 darstellen und beschreibt einige der beständigeren: *Harnstoff* liefert die Verb. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}_2$; große, ziemlich beständige Krystalle; nach 21 Tagen konnten noch 31,5%, nach 6 Monaten 15% H_2O_2 in ihnen konstatiert werden. — Auch Acetamid und Urethan geben ähnliche Verbb., doch sind sie weniger beständig. — *Succinamid* liefert die krystallinische Verb. $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{O}_2$, welche sich ziemlich leicht zers. — Mit *Asparagin* erhält man eine amorphe, klebrige Masse, $\text{HOOC} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$. Nach 1 Monat enthält sie nur noch 4,65% H_2O_2 (soll 20,48%). — *Mannit* gibt die Verb. $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6 + \text{H}_2\text{O}_2$; amorphe, recht beständige Substanz. — Aus *Pinakon* u. H_2O_2 erhält man einen Sirup, $(\text{CH}_2)_2 : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH}) : (\text{CH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}_2$. — Auch mit Parabansäure und Ammoniumoxalat gibt H_2O_2 Verbb.

Die vorstehenden Prodd. wurden dargestellt, indem man die organischen Substanzen mit dem 1 1/2-fachen der theoretischen Menge H_2O_2 (30%_{ig}) versetzte u. die M. auf dem Wasserbad oder im Exsiccator über H_2SO_4 eindampfte. — Die Analyse der neuen Verbb. wurde durch Titration mittels wss. KMnO_4 ausgeführt. Ist die organische Substanz auch leicht veränderlich, so fügt man Titanreagens bis zur Gelbfärbung hinzu und titriert dann bis zum Verachwinden der Färbung. — Auch kann man die Analyse derart ausführen, daß man in einer wss. Lsg. der H_2O_2 -Verb. das H_2O_2 durch Platinschwarz zerstört, von letzterem abfiltriert, eindampft u. die reine organische Verb. wägt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 376—80. 15/6. [11/2.] Odessa. Univ.-Lab.)

LUTZ.

H. Guillemard, *Untersuchung über die Tautomerie der Cyanderivate*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris s. C. **1907**. I. 669. 948. 1186; II. 392). Nachzutragen ist folgendes. Die beim Aufbewahren der *Carbylamine* auftretende Gelb- bis Rotfärbung ist auf eine geringe Verunreinigung mit Alkyljodid zurückzuführen. Zur Reinigung wird das Reaktionsprod. aus Alkyljodid und AgCN im Mörser mit Ä. mehrfach verrieben, die M. mit Ä. gewaschen und auf dem Wasserbade im Luftstrom auf 50° erhitzt. Hierauf wird die M. durch KCN und W. zersetzt und das abgespaltene Carbylamin über BaO getrocknet. Gefärbtes Carbylamin kann nur dadurch gereinigt werden, daß es von neuem mit AgCN vereinigt und die resultierende AgCN -Verb. in der angegebenen Weise mit Ä. verrieben wird. — Einwirkung von Brom auf die Carbylamine: Versetzt

man eine Lsg. von 5 g Äthylcarbylamin in der 20fachen Menge reinem Chlf. oder CS_2 tropfenweise mit 15 g Brom, so erhält man ein äußerst unbeständiges, hygroskopisches, an der Luft rauchendes *Dibromid*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCBr}_2$, schwach gelbliche Nadeln, F. 52—55°, Kp.₁₆₅ 100°, Kp.₁₁₀ 93°, Kp. 145—147°, zers. sich etwas oberhalb dieser Temp., reizt die Augen sehr, zerfällt in Ggw. von W. in Äthylamin, CO_2 u. HBr .

Einwirkung der Metalleyanide auf die Carbylamine: Wie das Silbercyanid vereinigen sich auch das Kupfer-, Cadmium- und Nickelcyanid mit den Carbylaminen zu relativ beständigen Verbb., die unter dem Einfluß von Hitze ein Gemisch von Nitril und Carbylamin liefern, in dem die Nitrilmenge mit steigender Temp. rasch zunimmt. Mit Quecksilber- u. Kaliumcyanid bilden die Carbylamine anscheinend nur unbeständige Verbb., die sogleich unter B. eines Gemisches von Nitril und Carbylamin wieder zerfallen. — Eigenschaften des *Äthylcarbylaminpolymeren*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_x$: Gelbliches, in der Kälte erstarrendes Öl von schwachem Pyridingeruch, wl. in W., ll. in A., swl. in Ä., zl. in Bzl., explodiert beim raschen Erhitzen, geht beim vorsichtigen Erhitzen in Nitril über, vereinigt sich in Benzollsg. augenblicklich mit Brom zu einem in Bzl. unl. Bromid. Weit rascher als das Äthylcarbylamin polymerisiert sich das *Phenylcarbylamin*. Bei dem Vers., das Phenylcarbylamin mit Hilfe der AgCN -Verb. aus dem Reaktionsprod. von Chlf. auf Anilin und alkoh. Kalilauge zu isolieren, erhielt Vf. ein in braunroten Nadeln, F. 113°, swl. in W., ll. in A. u. Ä., kristallisierendes, geruchloses *Polymeres*, welches beim Erhitzen über seinen F. hinaus das Phenylcarbylamin regeneriert, bei längerem Aufbewahren sich aber weiter zu einer dunkel gefärbten, zähflüssigen Masse polymerisiert.

Bezüglich der Stereochemie des N in den Nitrilen und Carbylaminen ergibt sich aus folgendem der Satz, daß bei den Carbylaminen die Vorbedingung der Fünfwertigkeit des N die vorherige Sättigung des C ist. Leitet man in die CS_2 -Lsg. des Äthylidibromcarbylamins H_2S oder HCl -Gas ein, so fällt *Äthylidibromcarbylammoniumbromid*, bezw. *Äthylidibromcarbylammoniumchlorid*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{HBr}) : \text{C} : \text{Br}_2$, bezw. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{HCl}) : \text{C} : \text{Br}_2$, weiße, äußerst hygroskopische, an der Luft rauchende Krystallpulver, aus. Auch Alkyljodid scheint sich an das N-Atom des Äthylidibromcarbylamins anzulagern. Ferner zers. sich das Äthylidibromcarbylamin in Berührung mit absol. A. zu $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und dem *Bromhydrat des Äthylisocyanats*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{HBr}) : \text{C} : \text{O}$.

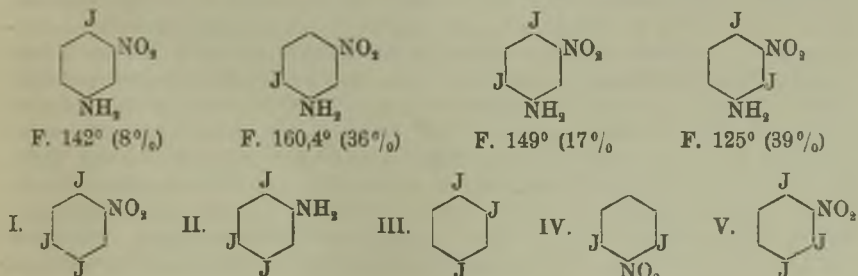
Einwirkung der Alkyljodide auf Silbercyanid: Vf. erhitzte ein Gemisch gleicher Gewichtsteile AgCN und Alkyljodid im Rohr 4 Stdn. auf 80, 100, 120, 140 und 160° und beobachtete hierbei, daß die sich bildende Nitrilmenge von der Reaktionstemperatur und der Natur des Alkyljodids abhängt; bei ein und derselben Temp. ist die Nitrilmenge um so größer, je kohlenstoffreicher das Alkyljodid ist. Das Hexyljodid lieferte keine faßbaren Mengen von Carbylamin, und auch nur wenig Nitril. Das *Benzylcarbylamin* isomerisiert sich bereits beim Sieden unter Atmosphärendruck mit der größten Leichtigkeit.

Thermochemie der Carbylamine. I. Verbrennungs- und Bildungswärmen der Carbylamine. *Methylcarbylamin*, CH_3NC , Kp. 59,5°, molekulare Verbrennungswärme 320,1, Bildungswärme —28 Cal. — *Äthylcarbylamin*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$, Kp. 78,1°, Verbrennungswärme 480,1, Bildungswärme —24,7 Cal. — *Propylcarbylamin*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}$, aus AgCN und n. Propyljodid bei Wasserbadtemp., Kp. 99,5°, Verbrennungswärme 638,9, Bildungswärme —20,2 Cal. — *Isobutylcarbylamin*, Kp. 110—111°, Verbrennungswärme 795, Bildungswärme —13 Cal. — *Isoamylcarbylamin*, Kp. 139—140°, Verbrennungswärme 948,15, Bildungswärme —2,85 Cal. — *Allylcarbylamin*, Kp. 98°, D.¹⁷ 0,797, Verbrennungswärme 608,8, Bildungswärme —59,1 Cal. — *Benzylcarbylamin*, Kp.₅₅ 93—94°, Kp.₇₅ 105—106°, Kp. 198—200° unter teilweiser Isomerisierung, D.¹⁵ 0,972, Verbrennungswärme 1045,35, Bildungs-

wärme — 49,45 Cal. — Aus diesen Werten ergibt sich, daß die *Cyanwasserstoffsäure* in thermochemischer Beziehung ein Carbylamin ist. — II. Verbrennungs- und Bildungswärmen der Argentoalkylcyanide: Zur Darst. der *Argentoalkylcyanide*, AgNC : CNR, kann man entweder die Sulfovinate bei möglichst niedriger Temperatur mit der äquimolekularen Menge AgCN·KCN zusammenschmelzen, oder die Carbylamine in alkoh. Lösung direkt auf AgCN einwirken lassen. Farblose, krystallinische Verbb. von starkem Carbylamingeruch, leicht dissozierend, unl. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, zll. in A. Durch sd. wss. Alkalien, starke SS. und Halogene werden die Argentoalkylcyanide zers.; in Ggw. eines Carbylaminüberschusses ist das Silber H₂S gegenüber maskiert. Beim Erhitzen liefern die Argentoalkylcyanide ein Gemisch von Nitril und Carbylamin. — *Argentomethylcyanid*, AgNC : CNCH₃, F. 75—76° (MAQUENNEScher Block), Verbrennungswärme 440,4, Bildungswärme aus den Elementen — 54,0, aus AgNC + CH₃NC + 7,0 Cal. — *Argentoäthylcyanid*, AgNC : CNC₂H₅, F. 96—97°, Verbrennungswärme 600,5, Bildungswärme aus den Elementen — 50,8, aus AgNC + C₂H₅NC + 6,9 Cal. — *Argentopropylcyanid*, AgNC : CN·CH₂·CH₂·CH₃, Verbrennungswärme 759,5, Bildungswärme aus den Elementen — 46,5, aus AgNC + C₃H₇NC + 6,7 Cal. — *Argentoisobutylcyanid*, AgNC : CN·CH₂·CH(CH₃)₂, Verbrennungswärme 916,4, Bildungswärme aus den Elementen — 40,1, aus AgNC + CNC₄H₉ + 5,9 Cal. — *Argentoisocamylcyanid*, AgNC : CN·CH₂·CH₂·CH(CH₃)₂, Verbrennungswärme 1071,0, Bildungswärme aus den Elementen — 31,4, aus AgNC + CNC₆H₁₁ + 4,45 Cal. — *Cuproalkylcyanide*: Diese *Cuproalkylcyanide*, CuNC : CNB, werden durch Auflösen von CuNC in überschüssigem Carbylamin und Umkrystallisieren der M. aus A. erhalten. Farblose, krystallinische, leicht dissozierende Körper, die im übrigen den Argentoalkylcyaniden gleichen. Das *Cuproäthylcyanid* bildet farblose, große Prismen ohne bestimmten F., das *Cupropropylcyanid* rhombische Tafeln, das *Cuproisobutylcyanid* rhombische Prismen. (Ann. Chim. et Phys. [8] 14. 311—432. Juli.)

DÜSTERBEHN.

G. Körner und Belasio, Jodierung des m-Nitroanilins mittels Kaliumjodid und -jodat. (Vgl. S. 45.) 10 g m-Nitroanilin wurden in 100 ccm HCl gel., in eine Leg. von 5 g KJO₃ in 1 l W. gegossen und nach dem Erhitzen auf 80—90° allmählich unter starkem Rühren mit 9 g Jod in 10 ccm 25%ig. KOH versetzt. Dabei entstehen die folgenden vier *Jodnitroaniline* in den unten angegebenen Verhältnissen:



a) *Jodnitroanilin*, C₆H₄J(NO₂)(NH₂), orangene Nadeln, F. 142°, die, ein Beweis für die Konstitution, bei Ersatz der Amidgruppe durch Jod, das von BRENANS (C. r. d. l'Acad. der sciences 135. 178; C. 1902. II. 580) beschriebene *Dijodnitrobenzol*, F. 109—110°, liefern und bei Einführung von H an Stelle der Amidgruppe das o-Jodnitrobenzol ergeben. Das mit der ber. Menge von Acetanhydrid bereitete *Acetylprod.*, grünliche Krystalle (aus A.), F. 136,5°, ist ebenso wie die Verb., F. 142°, selbst, isomorph mit dem entsprechenden Bromnitroanilin und Bromnitracetanilid.

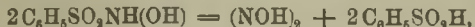
b) *Jodnitroanilin*, $C_6H_5J(NO_2)(NH_2)$, goldgelbe Nadeln (aus A.), F. 160,4°; ergibt bei Ersatz der Aminogruppe durch H p-Jodnitrobenzol. *Acetylprod.*, feine, weiße Nadeln (aus A.), F. 199°. c) *Dijodnitroanilin*, $C_6H_3J_2(NO_2)(NH_2)$, rhombische oder hexagonale, hellgelbe Tafeln, F. 125°, bereits von BRENANS (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1504; C. 1904. II. 319) beschrieben. *Acetylprodukt*, weiße, glänzende Prismen (aus A. + Ä.), F. 168°. d) *Dijodnitroanilin*, $C_6H_3J_2(NO_2)(NH_2)$, hellgelbe Nadeln, F. 149°; liefert bei Ersatz der Amidgruppe mit einem H-Atom ein Dijodnitrobenzol, F. 101°. 5 g der Dijodverb., in 200 g Ä. gel., werden mit wenigen Tropfen konz. H_2SO_4 , nach dem Abkühlen mit etwas überschüssigem Äthylnitrit versetzt, rasch filtriert, mit Ä. gewaschen, in k. W. gel. und mit überschüssigem KJ behandelt. Dabei wurde ein *Trijodnitrobenzol*, $C_6H_2J_3NO_2$ (Formel I.), hellgelbe Nadeln (aus CS_2), F. 178°, fast unl. in A., Ä., Aceton, Chlf., CCl_4 ; nach Zusatz von 5 g der Trijodverb. zu 25 g $FeSO_4$ in 100 ccm W. wird mit überschüssigem NH_3 12 Stdn. erhitzt und so das *Trijodanilin*, $C_6H_2J_3NH_2$, lange, weiße Nadeln (aus A. + Ä.), F. 117,8° (Formel II.) erhalten. (*Acetylprodukt*, weiße Nadeln, F. 241,5°, wl. in A. und Ä.). Bei Ersatz der Amidgruppe durch H mittels $NaNO_2$, und absol. A. erhält man das bereits von KÉKULÉ (LIEBIGS Ann. 137. 165) aber rein erst von KÖRNER aus dem Dijodnitrobenzol, F. 109—110°, dargestellte *Trijodbenzol*, $C_6H_2J_3$ (Formel III.), weiße Nadeln (aus A.), F. 91,4°. Es läßt sich auch aus dem Dijodnitroanilin, F. 125° (s. o.), gewinnen, indem die Amidgruppe durch Jod ersetzt, die Nitrogruppe reduziert und die Amidgruppe durch H substituiert wird. Aus der Konstitution dieses Trijodbenzols ergibt sich die oben bereits gegebene Formel des Dijodnitroanilins, F. 149°, sowie der damit in Zusammenhang hergestellten Verb. (Formeln I. u. II.). Bei der weiteren Jodierung des Jodnitroanilins, F. 142°, mit KJ + KJO_3 entstehen a) 65% des Dijodnitroanilins, F. 125° (s. o.), u. b) 35% der Verb., F. 149°, der die angenommene, auf anderem Wege bereits erwiesene Konstitution zukommen muß, da auch die weiteren Jodierungsprod. des p-Jod-m-nitroanilins das Jod in p-Stellung zur Amidgruppe enthalten werden.

1,2,3-*Trijodbenzol*, $C_6H_2J_3$. Darst. Dijodnitroanilin, F. 125°, wird mit H_2SO_4 angesäuertem, absol. A. und Amylnitrit unter dem Druck von einer $\frac{1}{2}$ Atmosphäre erhitzt. Das durch Dest. des Rk.-Prod. im Wasserdampfstrom erhaltene *Dijodnitrobenzol* (Formel IV.) von BRENANS (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1505; C. 1904. II. 319), weiße Prismen, F. 114°, wird mittels $FeSO_4$ und NH_3 zum entsprechenden *Dijodanilin*, $C_6H_2J_2NH_2$, weiße Nadeln (aus A.), F. 122°, reduziert, dieses dann (10 g) in 200 ccm Ä. mit einigen Tropfen H_2SO_4 und etwas überschüssigem Äthylnitrit versetzt und die gebildete Diazoverb. in k. W. mit KJ behandelt. Das Trijodbenzol krystallisiert aus sehr konz. alkoh. Lsgg. in langen, weißen Nadeln, aus Bzl. in weißen Prismen, F. 116°. — 1,2,4,5-*Tetrajodbenzol*, $C_6H_1J_4$. B. Das Dijodnitroanilin, F. 149°, wurde in das bereits beschriebene Trijodanilin, F. 117,8°, übergeführt und dieses dann (5 g in 150 g Ä.) mit 2 g H_2SO_4 und bei 5° mit 5 g Äthylnitrit, sodann in wss. Lsg. mit KJ behandelt. Kleine, etwas grünliche Prismen (aus Bzl.), beim Erhitzen im Vakuum sehr langsam in weißen Nadeln sublimierend, F. 254°. — 1,2,3,4-*Tetrajodbenzol*, $C_6H_1J_4$. Im Dijodnitroanilin, F. 125°, wurde in üblicher Weise die NH_2 -Gruppe durch J ersetzt, das so erhaltene *Trijodnitrobenzol*, $C_6H_2J_3NO_2$ (Formel V.), grünliche Nadeln (aus Essigsäure), bezw. weiße Prismen (aus CS_2), F. 137°, wurde (5 g) zu einer Lsg. von 25 g $FeSO_4$ in 100 ccm W. gegeben und nach Zusatz von überschüssigem NH_3 12 Stdn. im sd. Wasserbad gehalten. Weiße Nadeln, $C_6H_2J_3NH_2$ (aus A.), F. 116,8°, die bei Ersatz der NH_2 -Gruppe durch Jod das v-Tetrajodbenzol, weiße Prismen (aus CS_2), bezw. etwas grünliche Krystalle (aus Ä. + Essigsäure), F. 136°, leichter l. in A. und Ä. als das 1,2,4,5-Tetrajodbenzol, lieferten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 679—90. 6/6.)

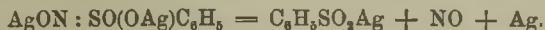
A. Angeli und G. Marchetti, *Über die Zersetzung einiger Silbersalze*. Vf. hat früher (vgl. A. ANGELI, „Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs“, Sammlung chemisch u. chemisch-technischer Vorträge, Stuttgart 1908, S. 13) gezeigt, daß das Na-Salz der *Nitrohydroxylaminsäure* sich nach dem Schema:



in Natriumnitrit und -hyponitrit spaltet, während das entsprechende Ag-Salz: $\text{AgON} : \text{NO}_2\text{Ag} = \text{AgNO}_2 + \text{NO} + \text{Ag}$ in Silbernitrit, Stickoxyd und met. Ag zerfällt. Wahrscheinlich bildet sich als Zwischenprod. AgON. Für diese Auffassung spricht auch das Verhalten der *Benzolsulfohydroxamsäure*. Diese gibt in Ggw. von Alkalien ebenfalls Hyponitrit (neben dem Salz der Benzolsulfinsäure):



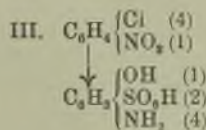
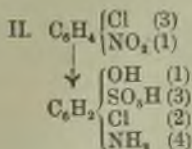
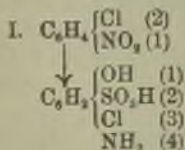
während das sehr unbeständige Ag-Salz sehr schnell, analog dem anderen Ag-Salz, zers. wird nach dem Schema:



Auch das K-Salz des *Pernitrosocamphers* gibt mit AgNO_2 ein gelbes Ag-Salz der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\cdot\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}$, das sich nach einigen Stunden schwärzt unter Metallabscheidung und B. einer Verb. der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2)_2$, F. 163°, offenbar nach der Gleichung: $2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ag} = (\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2)_2 + \text{Ag}_2$. Weitere Unters. sollen folgen, da diese Zers. auch in biologischer u. therapeutischer Hinsicht Beachtung verdienen, indem gewisse Eigenschaften wohl in Beziehung zu der elektrischen Ladung stehen, die das Metallion verliert, um in den neutralen Zustand überzugehen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 695—97. 6/6. Florenz. Inst. f. höhere Studien.)

ROTH-Cöthen.

H. Brunner und V. Vuilleumier, *Über p-Aminophenolsulfosäure*. Entgegen der Annahme von BRUNNER und KRAEMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1867) entsteht p-Aminophenolsulfosäure auch (wenn auch in sehr geringen Mengen), wenn man Nitrobenzol allein mit H_2SO_4 auf 225° erhitzt, und in gleicher Weise wie Resorcin reagieren auch Hydrochinon, Brenzcatechin, Pyrogallol, Glycerin, Mannit oder Glucose mit Nitrobenzol und H_2SO_4 unter B. von 4-Aminophenol-2-sulfosäure, ohne indes nebenbei einen dem Resorufin analogen Farbstoff zu bilden. Die B. der p-Aminophenolsulfosäure ist zurückzuführen 1. auf die Wanderung von einem Atom O des Nitrobenzols in p-Stellung, 2. auf die Reduktion des Nitrobenzolrestes durch die aus Phenolen und H_2SO_4 entwickelte SO_2 . So entsteht bei Einw. von SO_2 auf Nitrobenzol allein (Erhitzen von Nitrobenzol mit Kohle und H_2SO_4 oder Hg und H_2SO_4) ebenfalls p-Aminophenolsulfosäure, mit Anilin gibt SO_2 (wieder C oder Hg + H_2SO_4 bis zur Entw. von SO_2) nur Sulfanilsäure. Nach BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3606; C. 1901. I. 379) darf man deshalb annehmen, daß Nitrobenzol bei dieser Rk. zuerst zu β -Phenylhydroxylamin reduziert wird, dessen Hydroxyl dann in p-Stellung wandert. Diese Wanderung von O scheint eine allgemeine Eigenschaft der NO_2 -Gruppe zu sein, denn es geht o-Chlornitrobenzol in gleicher Weise in 3-Chlor-4-aminophenol-2-sulfosäure (I.), m-Chlornitrobenzol in 2-Chlor-4-aminophenol-3-sulfosäure (II.) über. p-Chlornitrobenzol liefert 4-Aminophenol-2-sulfosäure (III.).



Die korrespondierenden Bromderivate geben die gleichen Resultate. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 434—36. 11/7. Chem. Lab. d. Univ. Lausanne.)
BLOCH.

H. Brunner und V. Vuilleumier, *Über die Bildung von Phenylisocyanat durch Einwirkung von Pyrogallol auf Nitrobenzol in alkalischer Lösung*. Erhitzt man einige Tropfen Nitrobenzol mit ein wenig Pyrogallol u. einer wss. Kalilsg., so entwickelt sich ein starker Geruch nach *Phenylcarbylamin*. In alkoh. Lsg. verläuft die Rk. anders, es entwickelt sich NH_3 ohne B. von Isocyanat. Behandelt man nun das Reaktionsprod. mit Ä. und unterwirft die äth. Lsg. der fraktionierten Dest. im Vakuum, so kann man Isocyanat isolieren. Neben dem Carbylamin bilden sich Anilin, Azobenzol u. Hydrazobenzol. Ersetzt man Pyrogallol durch Brenzcatechin, so entstehen Spuren von Isonitril. Mit Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin und Oxyhydrochinon verläuft die Rk. negativ. o-, m-, p-Chlor- und Bromnitrobenzol, o- u. m-Nitrotoluol geben Isonitrile, nicht aber Nitromethan, Nitroäthan u. Nitropropan (sie entwickeln NH_3), sowie Dinitrobenzol, o- u. p-Nitrophenol, β -Naphthol und p-Nitrotoluol. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 436. 11/7. Chem. Lab. d. Univ. Lausanne.)
BLOCH.

H. Brunner und V. Vuilleumier, *Einwirkung von Wasserstoffpersulfid auf organische Verbindungen*. Die Vff. wollten einerseits die Frage studieren, ob Wasserstoffpersulfid mit Strychnin und Brucin die gleichen Verbb. gebe, die A. W. HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1087) und E. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1288) mit Schwefelammonium, bezw. H_2S in alkoh. Lsg. erhalten haben, und dann, ob analoge Verbindungen erhalten werden können, wie sie H_2O_2 mit Benzaldehyd, Dimethylanilin etc. bildet. Das nach THÉNARD aus Calciumpersulfid mit HCl erhaltene *Wasserstoffpersulfid* scheint ein Gemisch von H_2S_3 , H_2S_4 und vielleicht auch H_2S_5 zu sein, wenn letzteres nicht selbst ein Gemisch von H_2S_3 und H_2S_4 ist, keinesfalls aber eine Lsg. von S in einem Persulfid, z. B. H_2S_2 . — Die Vff. erhielten nachstehende Verbb., als sie Wasserstoffpersulfid zu einer Lsg. der organischen Verb. in CS_2 , Chlf. oder Benzol fügten. Aus *Benzaldehyd* lange, prismatische Krystalle oder hexagonale, farblose Täfelchen der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COH})_3\text{H}_2\text{S}_3$, zers. sich bei 28° in S, H_2S und Benzaldehyd; aus *Anisaldehyd* ähnliche Krystalle der Formel $(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3\cdot\text{COH})_3\text{H}_2\text{S}_3$, zers. sich bei 18° . Diese beiden Prodd. lassen beim Behandeln mit konz. H_2SO_4 eine schön rote Fl. entstehen, welche sich unter Entw. von SO_2 zers. u. dann eine dunkelrote, harzige M. von angenehmem Geruch bildet. — *Zimtaldehyd* gibt ein festes, nicht krystallisiertes Prod. mit stark elektrischen Eigenschaften von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{H}_2\text{S}_4$. *Benzochinon* gibt ein violettes, stark elektrisches Pulver der Formel $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_4\cdot\text{H}_2\text{S}_6$, das vielleicht ein Gemisch von $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\cdot\text{H}_2\text{S}_2$ u. $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{S}_3$ ist. Mit Piperidin in Chlf.-Lsg. bildet sich eine rote Lsg. von S in Piperidin, die auch aus Piperidin und S allein entsteht, und die auf Zusatz von CS_2 sich in die S-Lsg. u. in das Piperilsulfocarbamat des Piperidins, $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot\text{NC}_6\text{H}_{11}$, trennt. Aliphatische Aldehyde, Nitrobenzaldehyde, Phenolaldehyde, Chloral, Aceton, Phoron, Mesityloxyd, Acetophenon, Acetessigester, Acetonitril, Pyridin, Chinolin, Oxychinolin u. Isochinolin geben nur prismatischen, weißen oder farblosen Schwefel, welcher an der Luft gelb wird. Die mit *Strychnin* und *Brucin* erhaltenen Verbb. sind identisch mit den von HOFMANN und SCHMIDT erhaltenen. Die Best. des S mit As_2O_3 oder mit Bleiacetat nach HOFMANN gelang bei den von den Vff. dargestellten Verbb. nicht. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 436—38. 11/7. Chem. Lab. d. Univ. Lausanne.)
BLOCH.

P. Lemoult, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Ver-*

brennungs- und Bildungswärmen der organischen Verbindungen. IV. Azoverbindungen. (Ann. Chim. et Phys. [8] 14. 289—310. Juli. — C. 1907. I. 75.)

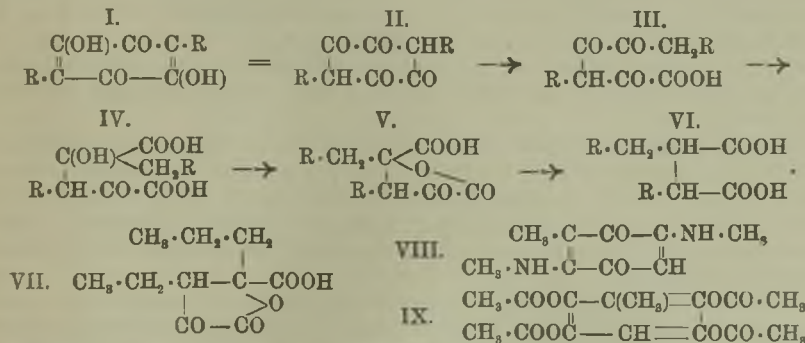
DÜSTERBEHN.

A. Lunjak, Über Kondensationsprodukte von Aldehyden der Fettreihe mit Phenol.

II. Im Anschluß an Beispiele für die Rk.: $RCHO + 2C_6H_5OH = RCH(C_6H_4OH)_2$, welche der Vf. früher (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36 301; C. 1904. I. 1650) angeführt hat, gibt er zwei neue Varianten mit CH_3CH_2CHO und $CH_3(CH_2)_2CHO$. Im ersten Fall entsteht *p*-Dioxydiphenylpropan, $C_6H_5(C_6H_4OH)_2$. Man nimmt zur Rk. auf 1 Mol. Aldehyd 4 Mol. Phenol u. fügt 2—3 Tropfen konz. Salzsäure hinzu. Die Verb. hat den F. 130°; sie ist in A., Ä. und wss. Alkalien ll. 1 Tl. Substanz löst sich in 150 Tln. k. (?) und 1900 Tln. h. W. Mit Benzoylchlorid entsteht das Dibenzoylederivat des Dioxydiphenylpropan, $C_6H_5(C_6H_4OCOC_6H_5)_2$; Krystalle vom F. 146°. — Der Dimethyläther des *p*-Dioxydiphenylpropan, $C_6H_5(C_6H_4OCH_3)_2$, entsteht bei der Einw. von KOH u. CH_3J in Methylalkohol auf die Dioxyverb.; rhombische Täfelchen vom F. 44° u. $Kp_{743.6}$ 362,5—364,5°. — Im zweiten Fall, d. h. aus $CH_3(CH_2)_2CHO$ u. C_6H_5OH , entsteht *p*-Dioxydiphenylbutan, $C_6H_5(C_6H_4OH)_2$; Nadelchen vom F. 136°. 1 Tl. der Verb. löst sich in 430 Tln. h. u. 3000 Tln. k. W. — Das Dibenzoylederivat des *p*-Dioxydiphenylbutans, $C_6H_5(C_6H_4OCOC_6H_5)_2$; Krystalle vom F. 124°. — Der Dimethyläther des *p*-Dioxydiphenylbutans, $C_6H_5(C_6H_4OCH_3)_2$; $Kp.$ 228,8—229,3° (korr.); D_4^{20} 1,0690; D_{20}^{20} 1,0572. — Bei der Oxydation der beiden beschriebenen Dimethyläther mittels CrO_3 in Eg. entsteht Benzophenon, wenn ein mäßiger Überschuß des Oxydationsmittels, Anissäure, wenn ein bedeutender Überschuß zur Verwendung gelangt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 466—70. 15/6. Kasan. Univ.-Lab.)

LUTZ.

Fr. Fichter, Über synthetische *p*-dialkylierte Dioxychinone. Vf. hat früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2384; C. 1904. II. 307) gezeigt, daß die bei der Synthese der homologen Oxalesäureester aus Oxalestern u. Fettsäureestern entstehenden roten Nebenprodukte *p*-Dialkyldioxychinone (I) sind. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich eingehender mit der Synthese und den Eigenschaften dieser Verbh. Der Bildungsmechanismus konnte noch nicht befriedigend aufgeklärt werden. Die Dialkyldioxychinone sind gelbrot bis rot, in Alkalien lösen sie sich violett, ebenso in konz. H_2SO_4 . Sie reagieren weder mit Hydroxylamin, noch mit *o*-Diaminen und sind kräftige Beizenfarbstoffe. Beim Kochen mit Alkali werden sie vollkommen gespalten und liefern symmetrisch dialkylierte Bernsteinsäuren. Diese Rk. geht folgendermaßen vor sich:



Die hier als Zwischenprodukt angenommene α -Ketolacton- γ -carbonsäure (V.) konnte noch auf anderem Wege dargestellt und ihre Umwandlung in Dialkylbern-

steinsäuren gezeigt werden. Eine derartige Spaltung scheint nur bei zweifach alkylierten Dioxychinonen einzutreten. So lieferte *Dioxytoluchinon* kein Resultat, während *Dioxythymochinon* analog *Äthylisopropylbernsteinsäure* liefert.

Experimenteller Teil. Zur Kenntnis der synthetischen p-Dialkyldioxychinone. (Bearbeitet von Eugen Weiss.) *Dioxyxylochinondiacetat*, $C_{13}H_{14}O_6$. Aus Dioxyxylochinon (l. c.) mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. Gelbe Nadeln aus A., F. 146,5°. — *Tetraoxy-p-xyloidiacetat*, $C_{13}H_{14}O_8$. Aus Dioxyxylochinondiacetat mit Zinkstaub und Eg. Weiße Nadelchen aus Eg., F. 223°. — *Tetraoxy-p-xyloitetraacetat*, $C_{16}H_{18}O_8$. Aus Dioxyxylochinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub. Weiße Nadelchen aus A., F. 242°. — *p-Diisopropylidioxychinondibenzoat*, $C_{26}H_{24}O_8$. Aus Diisopropylidioxychinon beim Schmelzen mit Benzoesäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Gelbe Nadelchen aus A., F. 220°. — *p-Di-n-butylidioxychinon*, $C_{14}H_{20}O_4$. Zu 5 g Natrium unter 100 ccm Ä. tröpfeln man ein Gemenge von 14 ccm Oxalsäureester u. 17 ccm n-Caprinsäureester. Rote Kristalle aus Eg., F. 175°, wl. in k., ll. in h. A. — *p-Di-n-butylidioxychinondiacetat*, $C_{18}H_{24}O_6$. Gelbe Nadeln aus Eg. + W., F. 60°, sll. in Eg., A. u. Ä. — *p-Diphenylidioxychinon*, $C_{18}H_{14}O_4$. Aus 14 ccm Oxalester, 16 ccm Phenyllessigester, 5 g Natrium und 100 ccm Ä. Violettbraune Kryställchen aus Eg. Zers. sich bei 280–300°. — *p-Dibenzylidioxychinon*, $C_{20}H_{16}O_4$. Analog aus Hydrozimtsäureester und Oxalester. Rote Blättchen aus Eg., F. 225°. — *p-Dibenzylidioxychinondiacetat*, $C_{24}H_{20}O_6$. Gelbe Nadeln aus A., F. 182°.

Die Synthese der p-Dialkyldioxychinone. (Bearbeitet von Max Jetzer.) Die früher (l. c.) beschriebene Darst. des *p-Diäthylidioxychinons* kann verbessert werden, wenn man als Verdünnungsmittel statt Ä. Bzl. oder Toluol verwendet. Auch die Verwendung der Methylester an Stelle der Äthylester verbessert die Ausbeute wesentlich. — *p-Diisopropylidioxychinon* entsteht am besten aus Oxalsäurediäthylester und Isovaleriansäuremethylester in Bzl. Letztere Rk. läßt sich als Vorlesungsvers. ausführen.

Die Spaltung des p-Dimethyldioxychinons. (Bearbeitet von Hans Kappeler.) Kocht man *p-Dimethyldioxychinon* mit der gleichen Menge NaOH in 5%ig. Lsg. (10 Stdn.), so entstehen gleichzeitig die beiden schon bekannten *s-Methyl-äthylbernsteinsäuren*, $C_7H_{10}O_4$ (VI.) (vgl. AUWERS, LIEBIGS Ann. 298. 154; C. 98. I. 197). Dieselben beiden SS. entstehen auch aus β -Methyl- γ -äthyl- α -ketobutyrolacton- γ -carbonsäure (V.) beim Kochen mit 5%ig. Natronlauge. In analoger Weise entstehen aus p-Diäthylidioxychinon beim Kochen mit Natronlauge zwei SS. *Hochschmelzende s-Äthylpropylbernsteinsäure*, $C_9H_{16}O_4$. Kristalle aus W. oder Chlf., F. 178–179°. — $C_9H_{14}O_4Ba + H_2O$. Farbloses Kristallpulver. Fällt beim Erwärmen der k. gesättigten Lsg. — *Diäthylester*, $C_8H_{14}O_4$. Farbloses Öl, Kp_{18} 134 bis 135°. — *Niedrigschmelzende s-Äthylpropylbernsteinsäure*. Aus der Mutterlauge der hochschmelzenden S. mit Hilfe des Ca-Salzes. Krystallaggregate aus PAe., F. 97–98°.

Butyrylameisensäure bleibt beim Kochen mit 5%ig. Natronlauge unverändert. Mit 75%ig. H_2SO_4 liefert sie bei 100° β -Äthyl- γ -propyl- α -ketobutyrolacton- γ -carbonsäure, $C_{10}H_{14}O_5$ (VII.). Farblose Nadelbüschel aus Chlf. + PAe., F. 110–111°, ll. in W., A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in PAe. $FeCl_3$ gibt intensive Rotfärbung. Liefert beim Kochen mit 5%ig. Natronlauge die vorstehend beschriebenen beiden *s-Äthylpropylbernsteinsäuren*.

Die Spaltung des p-Diisopropylidioxychinons u. des Dioxythymochinons. (Bearbeitet von Heinrich Glaser.) *p-Diisopropylidioxychinon* liefert beim Kochen mit 5%ig. Natronlauge zwei *Isopropylisobutylbernsteinsäuren*, $C_{11}H_{18}O_4$. *Hochschmelzende Säure*. Farblose Nadelchen aus W., F. 185–186° (gelegentlich entstehen Kristalle mit 1 Mol. H_2O), ll. in A., Ä., zwl. in Bzl., Chlf., unl. in Toluol

und PAe. — $\text{CaC}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Farbloses Krystallpulver beim Erwärmen der k. gesättigten Lsg. — *Anhydrid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$, der hochschmelzenden S. Durch Kochen der S. mit Essigsäureanhydrid. Farbloses Öl, Kp._{13} 150°. — *Niedrigschmelzende S.* Würfelartige Krystalle aus W., F. 124°. Ist mit Wasserdampf flüchtig, ll. in W., Ä., Toluol, PAe. — $\text{BaC}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Farblose Blättchen beim Erwärmen der k. gesättigten Lsg. — $\text{CaC}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadelchen beim Erwärmen der k. gesättigten Lsg. — *Anhydrid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$, der niedrigschmelzenden S. entsteht aus dem Anhydrid der hochschmelzenden Säure bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck (Kp. 264—265°). Umgekehrt geht die niedrigschmelzende S. beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180—220° in die hochschmelzende S. über.

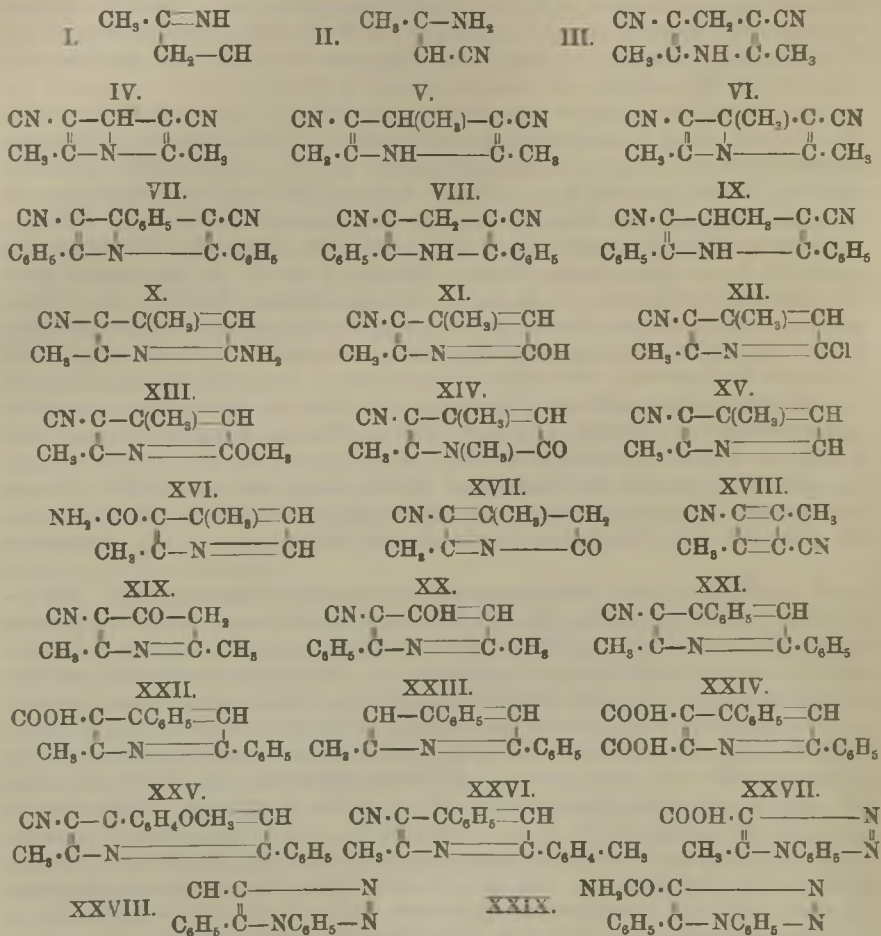
Dioxythymochinon liefert beim Kochen mit 5%ig. Natronlauge zwei isomere SS., die sich durch ihre Ca-Salze trennen lassen. — *Hochschmelzende Äthylisopropylbernsteinsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$. Farblose Nadelchen aus W., F. 199—200°. Krystalle aus Chlf., F. 210°. — $\text{CaC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Farblose Blättchen beim Erwärmen der k. gesättigten Lsg. — *Niedrigschmelzende Äthylisopropylbernsteinsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$. Würfelartige Kryställchen aus W., F. 96°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — $\text{CaC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Lange Nadeln. Weniger l. in W. als das isomere Salz. (*Bisäthylaminthymochinon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$. Violette Nadeln, F. 116°.) Aus Äthylmalonester in Xylol mit Natrium und α -Bromisovaleriansäureester entsteht beim Kochen (50 Stdn.) *Äthylisopropyläthylyltricarbonsäureester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_6$, Kp._{13} 164°. Liefert bei der Verseifung die vorstehend beschriebenen *Äthylisopropylbernsteinsäuren*.

Dioxytoluchinon wurde aus Toluchinon mit Hilfe von Methylamin dargestellt. — *Bismethylaminotoluchinon*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (VIII.). Braunes Krystallpulver aus Bzl., F. 235°. — *Tetraoxytoluoltetraacetat* (IX.). Beim Kochen von Dioxytoluchinon auf Eg., Essigsäureanhydrid und Zinkstaub. Weiße Nadeln aus A., F. 198°. Bei der Spaltung mit Natronlauge konnten hier keine SS. isoliert werden. (LIEBIGS ANN. 361. 363—402. 19/6. [22/4.] Basel. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

E. v. Meyer, *Neue Beiträge zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile*. Die dimolekularen Nitrile (abgekürzt als Dinitrile bezeichnet) können, wie früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 81; C. 95. II. 526) berichtet, in zwei tautomeren Formen reagieren, das *Acetodinitril* z. B. entweder als Imidoäthylacetoneitril (I) oder als β -Aminocrotonitril (II). Über diese Rk. sind im folgenden neue Ergebnisse mitgeteilt.

Einwirkung von Arylaminen auf *Acetodinitril* (bearbeitet von W. Schumacher). Bei der genannten Rk. wird in der Imidoäthylacetoneitrilformel I. der Imidwasserstoff durch Aryl ersetzt. — *N-Phenylacetodinitril*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Aus gleichen Mol. Diacetoneitril in W. u. Anilin in verd. Eg. Weiße Nadeln aus A., F. 115°, unl. in k. W., ll. in Ä., Bzl., A., Eg., Liefert mit Phenylazoniumnitrat in Pyridinlsg. eine *Phenylhydrasonverb.*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$. Grünlichgelbe Blättchen aus verd. A., F. 149°. Diese Verb. liefert mit Salzsäure das schon bekannte *Phenylhydrasoncyanacetoneitril*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$. — *N-o-Tolylacetodinitril*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, entsteht analog der Phenylverb. Blättchen aus Lg., F. 73°. — *N-m-Tolylacetodinitril*. Weiße Prismen, F. 109°. — *N-p-Tolylacetodinitril*. Weiße Nadeln aus A., F. 102°. — *N-Benzylacetodinitril*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Analog mit Benzylamin. Weiße Nadeln, F. 79°. — α -*Naphthylacetodinitril*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NC}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Aus *Acetodinitril* u. α -Naphthylamin. Blättchen aus A., F. 112°. — β -*Naphthylacetodinitril*. Bräunliche Blättchen, F. 172°. Die drei isomeren Mononitrosaniline reagieren nicht mit *Acetodinitril*, ebenso wenig o-Chloranilin. Dagegen bilden sich glatt: *N-m-Chlorphenylacetodinitril*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Weiße Nadeln, F. 136° und *N-p-Chlorphenylacetodinitril*. Weiße Blättchen, F. 114°. Bei der Einw. der drei Phenylendiamine beteiligen sich beide Aminogruppen. — *o-Phenyl-bis-acetodinitril*, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}]_2$.

Prismatische Blättchen, F. 136°, unl. in k. W., ll. in A. u. Eg. — *m*-Phenylen-bis-acetodinitril. Stäbchen, F. 185°. — *p*-Phenylen-bis-acetodinitril. Quadratische Blättchen, F. 222°. — *p*-Oxyphenylacetodinitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Analog mit *p*-Aminophenol. Bräunliche Nadeln, F. 120°. — *p*-Äthoxyphenylacetodinitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Analog mit Phenetidin. Weiße Nadeln, F. 138°. *o*-Aminobenzoesäure reagiert nicht, wohl aber die beiden anderen Isomeren. —



m-Carboxyphenylacetodinitril, $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Weiße, prismatische Nadeln, F. 206°. — *p*-Carboxyphenylacetodinitril. Nadeln, F. 158°. Alle vorstehend beschriebenen Verbb. zerfallen mit HCl in Essigsäure, NH_3 u. Arylamin.

Einwirkung von Hydrazinderivaten auf Acetodinitril (bearbeitet von H. Lehmann). Uramidoacetodinitril, $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Aus Acetodinitril u. Semicarbasidchlorhydrat. Weiße, irisierende Blättchen, F. 165°. Erstarrt dann wieder u. schm. bei 220°. In einem Falle entstand ein Isomeres. Abgeschrägte, mkr. Prismen aus W., F. 134°. — Thiouramidoacetodinitril, $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Analog mit Thiiosemicarbazid in wss., alkoh. Lsg. Lange Nadeln, F. 106°. Mit Thiiosemicarbazidchlorhydrat entsteht ein Isomeres. Rhombische Tafeln, F. 132°.

Wird dann wieder fest u. schm. bei 162°. — Benzoylaminoacetodinitril, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$. Analog mit Benzoylhydrazin. Blättchen aus W., F, 90°.

Einwirkung von Aldehyden auf Dinitrile (bearbeitet von M. Kleinstück). (Vgl. MOHR, Journ. f. prakt. Ch. [2] 56. 125; C. 97. II. 946.) 2,6-Dimethyl-3,5-dicyan-1,4-dihydropyridin (III.). Aus 4 g Acetodinitril u. 3 g 40%ig. Formalin in Eg. Gelbliche, rechteckige Täfelchen, F. 222°. An Stelle von Formaldehyd kann man auch Hexamethylenamin und Salzsäure verwenden. Liefert mit salpetriger S. in alkoh. Suspension 2,6-Dimethyl-3,5-dicyanpyridin (3,5-Dicyanlutidin), $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$ (IV.). Weiße, lanzettförmige Nadeln aus verd. A., F. 112°. — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Krystalle. Aus Acetodinitril u. Acetaldehyd (oder besser Paraldehyd) in A. beim Sättigen mit HCl entsteht 2,4,6-Trimethyl-3,5-dicyandihydropyridin (3,5-Dicyandihydrocollidin) (V.). Nadeln aus verd. A., F. 170°. Liefert mit salpetriger S. 2,4,6-Trimethyl-3,5-dicyanpyridin (3,5-Dicyanollidin) (VI.). Schuppen aus h. W., F. 111°. Läßt sich nicht zur Dicarbonsäure verseifen. Mit KMnO_4 entsteht Dicyanpyridin.

Aus Benzoacetodinitril u. Benzaldehyd (oder besser Hydrobenzamid) in A. entsteht beim Zutropfen von konz. Salzsäure 2,4,6-Triphenyl-3,5-dicyandihydropyridin. Gelbliche Täfelchen aus Chlf. + Methylalkohol, F. 268°. Liefert mit salpetriger S. 2,4,6-Triphenyl-3,5-dicyanpyridin (VII.). Nadeln aus Eg., F. 238°. Ist kaum basisch. Analog entsteht aus o-Nitrobenzaldehyd 2,6-Diphenyl-4-o-nitrophenyl-3,5-dicyandihydropyridin. Gelbe, rechteckige Täfelchen aus Essigsäureanhydrid. F. 258° unter Rotfärbung. Aus Benzoacetodinitril u. Hexamethylenamin entsteht 2,6-Diphenyl-3,5-dicyandihydropyridin (VIII.). Gelbliche Nadeln, F. 228°. Mit Acetaldehyd (oder besser Paraldehyd) entsteht 2,6-Diphenyl-4-methyl-3,5-dicyandihydropyridin (IX.). Nadeln, F. 267°.

Kondensation von 2 Mol. Acetodinitril (bearbeitet von W. Henning). Die früher vom Vf. (l. c.) und HOLTZWART (Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 241) aus Acetodinitril mit ammoniakentziehenden Mitteln erhaltene Base $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$ hat sich als 2,4-Dimethyl-3-cyan-6-aminopyridin (X.) erwiesen. Weiße Nadeln aus W., F. 222°. Liefert mit salpetriger S. die ebenfalls schon beschriebene Verb. $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$, die demnach 2,4-Dimethyl-3-cyan-6-oxypyridin (XI.) ist. Nadeln. F. über 260° unter Zers. Die beiden eben genannten Verbb. entstehen aus Acetodinitril und Äthylenbromid beim Erhitzen, erstere bei Auschluss, letztere bei Ggw. von W. Mit PCl_5 entsteht aus der Oxyverb. 2,4-Dimethyl-3-cyan-6-chlorpyridin (XII.). Dünne Blättchen, F. 65°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht betäubend. Beim Kochen mit Methylalkohol und Natriummethylat entsteht 2,4-Dimethyl-3-cyan-6-methoxypyridin (XIII.). Nadeln aus verd. A., F. 96°, Kp. gegen 239°. Durch H_2SO_4 wird die Methylgruppe wieder abgespalten. Beim Erhitzen für sich auf 300° geht die Verb. unter Wanderung der Methylgruppe in 2,4-Dimethyl-3-cyan-N-methyl-6-pyridon (XIV.) über. Letzteres entsteht auch aus oben beschriebenem Dimethylcyanoxyppyridin mit Jodmethyl. Nadeln, F. 125°. — 2,4-Dimethyl-3-cyanpyridin (β -Cyan α, γ lutidin) (XV.) entsteht aus der oben beschriebenen Chlorverb. mit Zink und Salzsäure. Farblose Prismen, F. 53°, Kp., 108°, Kp. 218°. — $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$, HCl, F. 187°. — $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$, HAuCl_4 , F. 172°. — $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$, HCl, HgCl_2 , F. 178°. — $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OH}$. Gelbe Prismen, F. 161°. Mit alkoh. KOH bei 180° entsteht Lutidincarbonsäureamid (XVI.). Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , F. 191°. Mit konz. Salzsäure bei 220° entsteht 2,4-Dimethylpyridin (α, γ -Lutidin). — Chlorhydrat. $\text{C}_8\text{H}_8(\text{CH}_3)_2\text{N}$, HCl. Chloroplatinat. Orangerote, monokline Krystalle, F. 208°.

Die von HOLTZWART (l. c.) aus Acetodinitril durch Kochen mit W. erhaltene, dem 2,4-Dimethyl-3-cyan-6-oxypyridin isomere Verb. $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}$, ist entgegen der Behauptung von MOIR (Journ. Chem. Soc. London 81. 10; C. 1902. I. 426) doch ein chemisches Individuum, und zwar wahrscheinlich Dimethylcyan-6-pyridon (XVII.).

Dieselbe geht mit PCl_5 in eine Verb. $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$ (wahrscheinlich *1,3-Dimethyl-2,4-dicyantetramethin*) (XVIII) über.

Kondensation von Dinitrilen mit β -Ketosäureestern und ungesättigten Ketonen (bearbeitet von C. Irmscher). Die Kondensation von Dinitrilen mit Ketosäureestern gelingt nur unvollkommen. Aus Acetessigester u. Acetodinitril und einem Tropfen Pyridin entsteht (bei Anwendung kleiner Mengen) *2,6-Dimethyl-3-cyan-4-pyridon* (XIX). Weiße Nadelchen aus A. Schm. bei 280° noch nicht, ll. in Alkali. Aus Benzoacetodinitril und Acetessigester mit HCl -Gas entsteht analog *2-Phenyl-6-methyl-3-cyan-4-pyridon* (oder wahrscheinlich das tautomere Oxy-pyridin) (XX.). Weiße Blättchen aus A., F. 244° .

Aus ungesättigten Ketonen u. Dinitrilen entstehen nicht Dihydropyridinderivate, sondern unter gleichzeitiger Abspaltung von 2 Atomen H Pyridinderivate. So liefert Acetodinitril (12 g) mit Benzalacetophenon (30 g) u. Natriumäthylat in A. *2-Methyl-4,6-diphenyl-3-cyanpyridin* (XXI.). Nadeln aus A. oder Aceton, F. 116° , unl. in verd. SS. — ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$, H_2 , PtCl_6). Goldgelbe Blättchen. Liefert mit starker Salzsäure bei 260° *2-Methyl-4,6-diphenylpyridin-3-carbonsäure* (XXII.). Blättchen aus A., F. 264° . Das zugehörige Amid entsteht mit alkoh. KOH bei 160° . Nadeln mit 1 Mol. H_2O , F. wasserfrei 216° . Aus der Carbonsäure entsteht durch Destillation mit Natronkalk *2-Methyl-4,6-diphenylpyridin* (XXIII.). Gelbliche Nadeln, F. 156° . Durch Oxydation der Carbonsäure mit KMnO_4 entstand einmal *4,6-Diphenylpyridin-2,3-dicarbonensäure* (XXIV.). Nadeln, F. gegen 185° unter CO_2 -Entw.

Acetodinitril und Anisalacetophenon liefern mit Natriumäthylat *2-Methyl-4-p-Methoxyphenyl-6-phenyl-3-cyanpyridin* (XXV.). Weiße Nadeln, F. 157° . Mit Piperonalacetophenon entsteht analog *2-Methyl-4-methylendioxyphenyl-6-phenyl-3-cyanpyridin*. Lange, weiße Nadeln, F. 238° . Phenyl-p-tolylpropenon (Benzalmethyltolylketon) liefert *2-Methyl-4-phenyl-6-p-tolyl-3-cyanpyridin* (XXVI.). Nadeln, F. 165° .

Benzoacetodinitril liefert analog mit Benzalacetophenon: *2,4,6-Triphenyl-3-cyanpyridin*. Nadeln aus Essigester, F. 220° . p-Toluacetodinitril liefert *2-p-Tolyl-4,6-diphenyl-3-cyanpyridin*. Nadeln aus A., F. 185° . — *2,6-Diphenyl-4-p-methoxyphenyl-3-cyanpyridin*. Aus Anisalacetophenon u. Benzoacetodinitril. Nadeln, F. 181° . — *2-p-Tolyl-4-p-methoxyphenyl-6-phenyl-3-cyanpyridin*. Aus Anisalacetophenon und p-Toluacetodinitril. Nadeln, F. 195° . — *2,6-Diphenyl-4-methylendioxyphenyl-3-cyanpyridin*. Aus Piperonalacetophenon. Nadeln, F. 233° . — *2-p-Tolyl-4-methylendioxyphenyl-6-phenyl-3-cyanpyridin*. Nadeln, F. 245° . — *2,6-Diphenyl-4-cinnamyl-3-cyanpyridin*. Nadeln, F. 184° . Aus Cinnamylidenacetophenon. — *2-p-Tolyl-4-cinnamyl-6-phenyl-3-cyanpyridin*. Nadeln, F. 181° . Benzalacetone, Benzalcampher u. Benzalpyrazolon reagieren nicht wie Benzalacetophenon.

Bildung von Triazolderivaten aus Dinitrilen (bearbeitet von W. Schumacher). Acetodinitril kondensiert sich mit Diazobenzolimid unter gleichzeitiger Verseifung der Nitrilgruppe zu *Phenylmethyltriazolcarbonsäure* (XXVII.). Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O aus W., F. 111° . F. wasserfrei 146° . Benzoacetodinitril liefert mit Diazobenzolimid *1,5-Diphenyl-4-cyantriazol* (XXVIII.). Fast weiße Nadeln aus Bzl., F. 242° . Daneben entsteht *1,5-Diphenyltriazol-4-carbonsäureimid* (XXIX.). Gelbe Blättchen, F. 173° . (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 60. 146—74. 25/7. [27/4.*] Dresden. Sep. v. Vf.)

POBNER.

A. Béhal und M. Tiffeneau, *Über die Phenoläther mit Pseudoallylseitenkette* — $\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2$; III. *Kresotinsäurereihe; Synthese des Thymols*. (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 814; C. 1908. I. 1625.) Pseudoallyl-o-kresolmethyläther (Methyl-1-methoxy-2-pseudoallylbenzol-3), $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2$. Aus o-Kresotinsäuremethylester u. 3 Mol. CH_3MgJ entsteht das *Pseudoallyl-o-kresol*, Fl. von ziemlich charakteristischem Thymiangeruch, Kp. $220\text{--}225^\circ$, D_4^{20} 1,040,

$n_D^{20} = 1,543$, färbt $FeCl_3$ -Lsg. grün, und durch Methylierung desselben mittels Methylsulfat das *Pseudoallyl-3-methyl-1-anisol-2*, $C_{11}H_{14}O$, Kp. 217—218°, $D.^\circ 0,9901$, $D.^{16} 0,9830$, $n_D^{10} = 1,595$, Mol.-Refr. 50,83, her. 50,73. Durch Na und A. wird dieses Anisol zum *Isothymolmethyläther*, $CH_2 \cdot C_6H_4(OCH_3) \cdot CH(CH_3)_2$, Kp. 210—213°, $D.^\circ 0,9559$, $D.^{10} 0,9430$, $n_D^{10} = 1,50725$, Mol. Refr. 51,78, her. 51,13, reduziert. Durch Erhitzen mit HJ geht die letztere Verb. in das *Isothymol*, Kp. 228—230°, erstarrt in der Kälte nicht, $D.^\circ 0,9962$, über.

Pseudoallyl-m-kresolmethyläther (Methyl-1-methoxy-3-pseudoallylbenzol-4). *m-Kresotinsäuremethylester*, Kp.₁₃ 118—122°, Kp. 238—240°, F. 27—28°, $D.^\circ 1,1629$, $D.^{21} 1,147$. *Methyl-m-kresotinsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot COOCH_3$, aus der Na-Verb. des vorübergehenden Esters u. CH_3J , Fl., Kp. 259—261°, $D.^\circ 1,1462$. *Methyl-m-kresotinsäure*, F. 103°. Bei der Einw. von $2\frac{1}{4}$ Mol. CH_3MgJ auf diesen Methyl-m-kresotinsäuremethylester entsteht als Hauptprod. der Alkohol $CH_3 \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot C(OH)(CH_3)_2$, Fl., Kp.₁₁ 129—130°, $D.^\circ 1,0448$, der bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck, besser noch beim Erhitzen mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade 1 Mol. W. abspaltet und in das *Pseudoallyl-4-methyl-1-methoxy-4-benzol*, Kp. 216—219°, $D.^\circ 0,9835$, und ein Polymeres desselben, Kp.₁₃ 215—223°, $D.^\circ 1,0468$, welches allmählich zu Nadeln vom F. 56° erstarrt, übergeht. Durch Na und A. wird das Pseudoallylmethylmethoxybenzol zu *Methylthymol*, $CH_3 \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot C_2H_5$, Kp. 214°, $D.^\circ 0,9541$, reduziert. Durch Erhitzen des Methylthymols mit HJ, D. 1,27, am Rückflußkühler, besser noch nach STÖRMER mit einem Gemisch von HBr und Eg., erhält man *Thymol*, Ausbeute 80%. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 729 bis 732. 20,6.)

DÜSTERBEHN.

A. Béhal und M. Tiffeneau, *Über die Phenoläther mit Pseudoallylseitenkette* — $C:(CH_2) \cdot CH_2$. IV. *Vanillin-, Veratrum- und Piperonylsäurereihe*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1904. II. 593; 1905. II. 1536.) Nachzutragen ist folgendes. *Pseudo Eugenol* (Pseudoallylguajacol), $(CH_2O)(OH)C_6H_3 \cdot C:(CH_2) \cdot CH_2$. Aus 1 Mol. Vanillinsäureäthylester und 3 Mol. CH_3MgJ erhält man in der Kälte *Dimethylvanillylcarbinol*, $C_{10}H_{12}O_3 = (OCH_3)(OH)C_6H_3 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, Krystalle aus PAe., F. 55°, Kp.₁₀ 165°, u. bisweilen ein *Dimeres des Pseudo Eugenols* vom F. 174°. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck verliert das Carbinol W. u. geht in *Pseudo Eugenol*, F. 20°, Kp. 257—258°, $D.^{16} 1,0832$, $n_D^{15} = 1,5595$, über. *Benzoylderivat* des Pseudo Eugenols, Krystalle aus A., F. 58—59°. — *Pseudo methyleugenol* (Pseudoallylveratrol), $(CH_2O)_2C_6H_3 \cdot C:(CH_2) \cdot CH_2$. Aus 1 Mol. Veratrumssäureäthylester und $2\frac{1}{2}$ Mol. CH_3MgJ erhält man das *Dimethylveratrylcarbinol*, $(CH_2O)_2C_6H_3 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, Krystalle aus PAe., F. 78°, Kp.₇ 140°, Kp.₁₃ 155°. Verwendet man 3—4 Mol. CH_3MgJ u. erhitzt die M. mehrere Stdn. auf dem Wasserbade oder destilliert das eben erwähnte Carbinol unter gewöhnlichem Druck, so gelangt man zum *Pseudomethyleugenol*, Krystalle aus PAe., F. 36°, $D.^{20} 1,045$, $n_D^{20} = 1,556$. *Methylveratrylketon*, F. 50°. *Isopropylveratrol*, Kp. 234—236°, $D.^\circ 1,0203$. *Semicarbazon des Dimethoxyhydratropaaldehyds*, F. 156°. *Veratrylaceton*, $(CH_2O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp.₁₇ 164—167°, $D.^\circ 1,153$; *Semicarbazon*, F. 175°, nicht 159°, wie l. c. angegeben ist. — *Pseudo safrol* (Pseudoallylmethylenbrenzcatechin), $CH_2 <O_2> C_6H_3 \cdot C:(CH_2) \cdot CH_2$. Das Pseudo safrol erhält man direkt aus 1 Mol. Piperonylsäuremethylester und 4 Mol. CH_3MgJ bei Wasserbadtemp.; stark lichtbrechende Fl., Kp.₂₀ 135°, $D.^\circ 1,1338$, $D.^{16} 1,1198$. *Isopropylmethylenbrenzcatechin*, $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot C_2H_7$, Kp. 225—230°, $D.^\circ 1,0935$, $n_D^{15} = 1,52315$. *Piperonylaceton*, $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp.₁₆ 163°, Kp. 282—285°, $D.^\circ 1,2197$, $D.^{22} 1,2035$, $n_D^{15} = 1,54502$; *Semicarbazon*, F. 159—160°, nicht 175°, wie l. c. angegeben ist; *Oxim*, F. 86—87°. Der *Methylendioxyhydratropaaldehyd*, Kp.₁₆ 157—158°, $D.^\circ 1,221$,

bildet ein *Semicarbazon*, welches in Bzl. zum Teil II. (F. 156°), zum Teil wl. (F. 158°) ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 732—36. 20/6.) DÜSTERBEHN.

Z. Toborffy, *Die Krystallographie der Fulgide*. Die von STOBBE dargestellten Präparate (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2236; LIEBIGS Ann. 349. 333; C. 1904. II. 327; 1906. II. 1762) waren zumeist klein und unvollkommen ausgebildet, so daß die optische Unters. nicht immer möglich war, meist zeigt sich starke Lichtbrechung, bedeutende Dispersion und auffallender Pleochroismus.

I. Monoarylfulgide. 1. *α-Phenyl-δ,δ-dimethylfulgid*. Sehr kleine, monokline, skelettartig entwickelte Krystalle, 0,7625 : 1 : 1,3038, $\beta = 91^{\circ} 0' 30''$. Schwacher Pleochroismus (hellgelb-farblös). — 2. *α,p-Tolyl-δ,δ-dimethylfulgid*. Kleine, triklone(?) Schuppen mit sechsseitigem Umriß. Pleochroismus citronengelb-farblös. — 3. *α-Cumyl-δ,δ-dimethylfulgid*. Rhombenförmige, triklone Schuppen. Pleochroismus farblos-hellgelb. — 4. *α,p-Methoxyphenyl-δ,δ-dimethylfulgid*. Durch Umkrystallisieren in Ä. schöne dicke, monokline Tafeln, 0,75811 : 1 : 1,43146, $\beta = 117^{\circ} 10' 30''$. — 5. *α-Dimethoxyphenyl-δ,δ-dimethylfulgid*. Schlecht entwickelte, wahrscheinlich triklone Schuppen. — 6. *α-Piperonyl-δ,δ-dimethylfulgid*. Achteckige, rhombische, winzige Tafeln. Pleochroismus farblos-citronengelb. — 7. *α,o-Nitrophenyl-δ,δ-dimethylfulgid*. Rhombenförmige oder achteckige, wahrscheinlich monokline Schuppen. — 8. *α,m-Nitrophenyl-δ,δ-dimethylfulgid*. Monokline, kurze Säulen oder dicke Tafeln, 1,56961 : 1 : 2,44212, $\beta = 124^{\circ} 14'$. — 9. *α,p-Nitrophenyl-δ,δ-dimethylfulgid*. Mikroskopisch kleine, büschelförmig zusammengewachsene, wahrscheinlich monokline Leistchen.

II. Diarylfulgide. 10. *α,δ-Diphenylfulgid*. Dicke, monokline Tafeln, 0,93983 : 1 : 0,49166, $\beta = 99^{\circ} 8' 20''$. Pleochroismus citronengelb-kanariengelb. — 11. *α,α-Diphenyl-δ,δ-dimethylfulgid*. Große, monokline Tafeln, 1,08792 : 1 : 1,19885. Pleochroismus citronengelb-grünlichgelb-hellgelb. — 12. *α,p-Methoxyphenyl-δ-phenylfulgid*. Feinste, zu flaumigen Gebilden zusammengeballte, wahrscheinlich monokline Nadelchen aus Ä.- oder CS₂-Lsg. Pleochroismus dünne Nadeln kanariengelb-honiggelb, dickere grünlichgelb-rotbraun. — 13. *α-Piperonyl-δ-phenylfulgid*. Pulver aus unregelmäßigen rhombischen Körnchen bestehend. Pleochroismus dunkel-hellgelb. — 14. *Bis-α,δ-dimethoxyphenylfulgid*. Kleinste tafelige und größere pyramidale monokline Krystalle, 1,14972 : 1 : 0,80516, $\beta = 93^{\circ} 55' 45''$. Pleochroismus dunkel-lichtorangerot. — 15. *Dipiperonylfulgid* (synthetisches), fächerartig zusammengewachsene Kryställchen oder kleine, sechsheitige, rhombische Täfelchen. Daraus durch Belichten zwei Photoanhydride, nämlich das *Allodipiperonylfulgid* in rhombischen Lamellen und das *Isodipiperonylfulgid* in schmutziggelben Knollen ohne Krystallspur. — 16. *α-Diphenyl-δ₁,δ-dimethylfulgid*. Davon drei Präparate: a) citronengelbe, monokline Säulen, 2,41116 : 1 : 1,08583, $\beta = 102^{\circ} 23'$. b) Orangefarbene, dicke, rhombische Tafeln, 0,45994 : 1 : 0,43357. Pleochroismus orangegelb-weingelb-feuerrot. c) Kleine, honiggelbe, rhombische (und zwar wie das vorige bisphenoidale) Kryställchen. Pleochroismus grünlichgelb-zeisiggrün-citronengelb. b) und c) können identisch sein, so daß bloß Dimorphismus vorzuliegen braucht.

III. Triarylfulgide. 17. *α,δ,δ-Triphenylfulgid*. Dünne, monokline Prismen, 1,58738 : 1 : 0,70768, $\beta = 94^{\circ} 33' 30''$. Nach c unvollkommene Spaltbarkeit. Pleochroismus rubinrot-orangegelb-orangerot. — 18. *α,p-Tolyl-δ,δ-diphenylfulgid*. Sehr dünne, monokline Nadeln, 0,90612 : 1 : 0,33573, $\beta = 100^{\circ} 24' 30''$. Pleochroismus orangegelb-orangerot. — 19. *α-Cumyl-δ,δ-diphenylfulgid*. Dünne, monokline Prismen, 1,00407 : 1 : 0,70729, $\beta = 99^{\circ} 9'$. Pleochroismus orangegelb hell-dunkelfeuerrot. — 20. *α,p-Chlorphenyl-δ,δ-diphenylfulgid*. Lange, dicke, triklone Säulen, 0,616704 : 1 : 0,749634, $\alpha = 90^{\circ} 4'$, $\beta = 94^{\circ} 8' 30''$, $\gamma = 103^{\circ} 48' 30''$. Nach a ausgezeichnete Spaltbarkeit. Pleochroismus orangegelb-orangerot-zinnoberrot. — 21. *α,o-Methoxy-*

phenyl- δ,δ -diphenylfulgid. Rhombische Säulen oder Doppelpyramiden, 0,6714:1:1,0568. Pleochroismus purpur-feuerrot. Für gelbes Licht ist die Basis, für rotes die Quersfläche die Achsenebene. — 22. *α,p -Methoxyphenyl- δ,δ -diphenylfulgid.* Rhombische Nadeln, 0,58708:1:0,87543. — 23. *α,o -Äthoxyphenyl- δ,δ -diphenylfulgid.* Kurze, trikline Prismen, 0,65995:1:1,05348, $\alpha = 94^\circ 35' 30''$, $\beta = 88^\circ 44' 44''$, $\gamma = 120^\circ 4' 4''$. Pleochroismus schwach. — 24. *α -Dimethoxyphenyl- δ,δ -diphenylfulgid.* Skelettartig entwickelte monokline Tafeln, 0,71324:1:0,82867, $\beta = 112^\circ 6'$. Pleochroismus schwach. — 25. *α -Piperonyl- δ,δ -diphenylfulgid.* Durch Umkrystallisieren wurden kleine, monokline Tafeln erhalten. Pleochroismus orangerot-gelb. — 26. *Allo- α piperonyl- δ,δ -diphenylfulgid.* Sechsheitige, monokline Schuppen. Pleochroismus orange-gelb-braunrot. — 27. *α,o -Nitrophenyl- δ,δ -diphenylfulgid.* Große, rhombische Prismen, 0,73278:1:0,38907. Pleochroismus feuerrot-dunkelpurpurrot-orangerot-gelb. — 28. *α,m -Nitrophenyl- δ,δ -diphenylfulgid.* Dünne, wahrscheinlich trikline Leisten. Pleochroismus orange-gelb-feuerrot. — 29. *α,p -Nitrophenyl δ,δ -diphenylfulgid.* Schöne rhombenförmige, rhombische Tafeln, 0,48799:1:1,26169. Pleochroismus orangerot-citronengelb-orangerot-gelb. — 30. *α -Styryl- δ,δ -diphenylfulgid.* Sehr kleine, trikline Nadeln. Pleochroismus orange-zinnoberrot. — 31. *α -Phenyl- δ -diphenylfulgid.* Feine, trikline Nadeln. Pleochroismus orange-braunrot.

IV. Tetraarylfulgide. Tetraphenylfulgide. 32. *$\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -Tetraphenylfulgid.* Kleine, monokline Nadeln. Pleochroismus dunkelorange-rot-grünlichgelb-dunkelorange-gelb. Ein anderes von STOBBE u. KRETZSCHMAR dargestelltes Tetraphenylfulgid bildet dünne, nach dem optischen Verhalten und den Ätzfiguren trikline, stark pleochroitische (drachenblutrot-orangerot-gelbe) Lamellen, so daß die Substanz dimorph sein dürfte. — 33. *Allotetraphenylfulgid.* Trikline Prismen oder dicke Tafeln, 0,85514:1:0,43382, $\alpha = 88^\circ 4'$, $\beta = 120^\circ$, $\gamma = 100^\circ 51'$. — 34. *Isotetraphenylfulgid* (Zus. wie 32. und 33.). Rhombische Tafeln oder Doppelpyramiden, 0,80544:1:1,57228. Sehr gute Spaltbarkeit nach c. Für gelbes Licht ist a, für rotes b die optische Achsenebene. — 35. *1,2-Dihydro 1-diphenyl-4-phenyl-naphthalindicarbonsäureanhydrid* ein Photoanhydrid der Tetraphenylfulgide. Monokline oder (?) trikline Nadeln. Pleochroismus citronengelb-wassergrün-gelbgrün. — *Bisdiphenylfulgide.* 36. *Bisdiphenylfulgid.* Opake, kleine Prismen oder Tafeln, monoklin, 1,48 (52):1:2,43 (91), $\beta = 107^\circ 6' 30''$. — 37. *Allobisdiphenylfulgid.* 2 Modifikationen: a) rote, trikline Säulen oder Tafeln; b) gelbe, schlechte, sechsheitige, augenscheinlich auch trikline Schuppen. — 38. *Isobisdiphenylfulgid.* Monokline Tafeln oder kurze Säulen, 0,83762:1:1,03468, $\beta = 106^\circ 48' 30''$. Sehr gute Spaltbarkeit nach b. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 155–81. 14/7. Budapest.) ETZOLD.

S. Nametkin, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe.* Die Salpetersäure wirkt auf gesättigte KW-stoffe in zweierlei Weise ein; sie kann oxydieren und nitrieren. Die letztere Wrkg. wurde von M. KONOWALOW entdeckt und von ihm u. MARKOWNIKOW in zahlreichen Arbeiten studiert. Bei der Ausführung dieser Rk. machte sich als Übelstand geltend, daß man nur mit verd. S. arbeiten konnte — konz. S. lieferte zuviel Oxydationsprodd. — und diese nur beim Erhitzen in Einachmelzröhren zur Rk. gebracht werden konnte. Dem Vf. ist es gelungen, Verhältnisse zu finden, unter denen ein erfolgreiches Nitrieren in offenen Gefäßen möglich ist. Als Versuchsobjekt diente zunächst eine Naphthafraktion (kaukasische Naphtha?) vom Kp. 142–144°, welche hauptsächlich *Heptahydro-pseudocumol* enthält. — In früheren Verss. zog man nur die Konzentration der S., nicht aber deren relative M. in Betracht. Indessen kann man a priori sagen, daß die M. eines so starken Reagenses, wie HNO₃, in bemerkbarer Weise das Reaktionsresultat beeinflussen muß. Des Vf. Verss. bestätigen diese Voraussetzung. Er benutzte HNO₃ der D. 1,3. Um das Stoßen beim Kochen zu ver-

meiden, wirft er 20—25 mg Aluminiumdraht in das Reaktionsgefäß. — Die Ausbeute an Mononitroprod. ist am größten bei 1 Mol. HNO_3 auf 1 Mol. KW-stoff. Sie sinkt bedeutend bei der Vergrößerung der Säuremenge. Dagegen hängt die Menge der gewonnenen Polynitroverbb. wenig von der M. der zur Rk. benutzten HNO_3 ab. — Die Erhöhung der Temp., des Druckes und der Konzentration der S. wirken nur beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Man kann daher dieselbe Ausbeute an Nitroprod. mit SS. ganz verschiedener Konzentration erhalten, wenn man nur die Temp. und den Druck entsprechend wählt, um noch eine annehmbare Dauer der Rk. zu erzielen. — Dagegen wirken die M. der HNO_3 und die Dauer der Einw. bestimmend auf die Reaktionsrichtung, indem bei der Vergrößerung dieser beiden Faktoren die Menge der Oxydationsprodd. zunimmt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 184—92. 6/6. [27/12. 1907.] Moskau. Univ.-Lab.)

LUTZ.

J. Schindelmeiser, *Über das Sesquiterpen aus dem Oleum Cadinum*. Das von LEPESCHKIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 126; C. 1908. I. 2040) beschriebene neue Sesquiterpen, welches zusammen mit dem Cadinen im Oleum Cadinum vorkommt, ist identisch mit dem Sesquiterpen von TRÖGEB u. FELDMANN (Arch. der Pharm. 236. 692; C. 99. I. 429) und vom Vf. (Sitzungsber. d. Naturf.-Ges. Dorpat 14. 31). Ergänzend wäre zu erwähnen, daß man das Ausgangsmaterial in äth. Lsg. mit HCl bearbeitet und dann das krystallinische Dichlorhydrat des Cadinens entfernt. Es verbleibt das fl. *Dichlorhydrat des neuen Sesquiterpens*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24} \cdot 2\text{HCl}$; Kp._{13} 160—164°; D.^{20} 1,114; optisch inaktiv. Aus dem Dichlorhydrat erhält man in gewöhnlicher Weise das *Sesquiterpen*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, vom Kp. 263—265°; D.^{20} 0,908; $n_D = 1,5006$; optisch inaktiv. — Der KW-stoff von LEPESCHKIN war unrein; er enthielt beträchtliche Mengen von Cadinen. Auch die weitere Schlußfolgerung desselben Autors, daß beim Erhitzen des neuen Sesquiterpens mit HCl ein isomeres Sesquiterpen, etwa Humulen entstehe, beruht auf einem Irrtum. Vielmehr hatte LEPESCHKIN höchst wahrscheinlich ein Gemisch von Tetrahydrocadinen, Cadinen und dem neuen Sesquiterpen unter den Händen. — Das reine Cadinen absorbiert sehr leicht Sauerstoff und verwandelt sich in eine sirupöse M. ($\text{D.} > 1$) unter Drehungsverminderung. Dieses Prod. zers. leicht wss. Jodkalium- oder Jodwasserstofflag. und oxydiert As_2O_3 zu As_2O_5 . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 181—84. 6/6. Dorpat.)

LUTZ.

William Godden, *Kondensationsprodukte der Aminopinendicarbonsäure*. *Aminopinendicarbonsäure* (TILDEN, BLYTHER, Journ. Chem. Soc. London 89. 1563; C. 1907. I. 252) spaltet beim Schmelzen 1CO_2 ab; bei kürzerem Erhitzen auf F. scheint ein salzartiges Selbstkondensationsprod., F. 263°, zu entstehen, aus dem die S. beim Krystallisieren aus W. regeneriert wird. 5 g Aminosäurechlorhydrat kondensieren sich mit 1,4 g Glycin in Ggw. von 30 ccm A. durch 4-stdg. Erhitzen auf 110—120°; *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_3$ bildet farblose Nadeln aus W., F. 234—236°; $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3)_2$, violette Nadeln aus W.; $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$, Krystalle aus W. Die Kondensation mit Asparaginsäure erfolgt unter gleichen Bedingungen zwischen 1 Mol. Asparaginsäure und 2 Mol. Aminopinendicarbonsäure; *Verb.* $\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{O}_{10}\text{N}_8$, farblose Nadeln aus W.; $\text{Cu} \cdot \text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{N}_8$, violette Nadeln aus W. (Proceedings Chem. Soc. 24. 144. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1171—73. Juni. London. Royal College of Science.)

FRANZ.

Fritz Ullmann und Meinrad Gschwind, *Studien in der Stilbenreihe*. Nach THIELE und ESCALES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2842; C. 1901. II. 989) kondensiert sich 2,4-Dinitrotoluol mit Benzaldehyd zu Dinitrostilben. Ersetzt man ab-

wechselnd eine der Nitrogruppen des Dinitrotoluols durch die Carboxyl-, Sulfo- oder Cyangruppe, so lassen sich auch diese Verbb. mit Benzaldehyd in Ggw. von Pyridin kondensieren. Auch 2,4,6-Trinitrotoluol reagiert mit Benzaldehyd. Dagegen konnte eine Umsetzung zwischen o-, bzw. p-Nitrotoluol u. Benzaldehyd nicht erzielt werden. — Beim Erhitzen von 2-Nitrotoluol-4-sulfamid mit Benzaldehyd u. Piperidin auf 150—170° erhält man das 2-Nitrostilben-4-sulfamid, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$; gelbe Nadeln aus Bzl. + wenig A., F. 184°; l. in A., Ä., Eg., ll. in sd. Eg., swl. in W., l. in NaOH mit gelber Farbe. — Bei der Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$ in Ggw. von A. gibt die Nitroverb. das 2-Aminostilben-4-sulfamid, $C_{14}H_{14}O_2N_2S$; Blättchen aus A., F. 206—207°; wl. in Ä., l. in Eg. und A. mit blauer Fluorescenz. — Acetylverb., $C_{16}H_{16}O_2N_2S$. Nadeln aus verd. A., F. 205°; ll. in A. und Essigsäure, wl. in Ä. und Bzl. — 4-Nitrotoluol-2-sulfamid, $C_{13}H_{12}O_2N_2S$, aus Nitrotoluolsulfochlorid und Anilin erhalten; Rhomben aus A., F. 148°; l. in Eg., h. A., wl. in Bzl., swl. in Ä. — Das Anilid gibt bei der Kondensation mit Benzaldehyd in Ggw. von Piperidin das 4-Nitrostilben-2-sulfamid, $C_{10}H_{10}N_2S$; gelbe Nadeln aus Eg., F. 206°; wl. in A., swl. in Ä. und Bzl.

Beim Erhitzen von 2-Nitro-4-tolunitril mit Benzaldehyd und Piperidin auf 140—160° wird das 2-Nitro-4-cyanstilben, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CN$, erhalten; gelbe Nadeln aus Eg., F. 170°, l. in Eg., wl. in A., Ä., Bzl. — Dibromid, $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2$. Nadeln aus Bzl.-Lg., schm. bei 155—160° unter Zers., ll. in Bzl. u. Eg., weniger l. in Ä. und A. — Durch $SnCl_2 + HCl$ in Ggw. von A. wird die Nitroverb. zu dem 2-Amino-4-cyanstilben, $C_{15}H_{13}N_3$, reduziert; gelbe Krystallkörner aus Bzl. + Lg., F. 123°; ll. in Bzl., Essigsäure u. Ä. mit blauer Fluorescenz; läßt sich nur schwierig diazotieren. — Acetylverb., $C_{17}H_{14}ON_3$. Nadeln, F. 220°, ll. in A. u. sd. Essigsäure, wl. in Ä. und Bzl. — Beim Kochen des obigen Nitrocyanstilbens mit 20%ig. alkoh. KOH entsteht die 2-Nitrostilben-4-carbonsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$; gelbe Nadeln aus Eg., F. 236°; wl. in k. A., ll. in sd. A., Eg. u. Bzl.; l. in Alkalien mit gelber Farbe. — Bei der Kondensation des 2-Nitrotoluol-4-carbonsäureesters mit Benzaldehyd in Ggw. von Piperidin entsteht statt des erwarteten Esters die eben beschriebene S. — Bei der Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$ in Ggw. von A. gibt die Nitrosäure die 2-Aminostilben-4-carbonsäure, $C_{15}H_{13}O_2N$; gelbes Krystallpulver aus Xylol + Lg., F. 197—198°; ll. in A., Essigsäure, Ä., wl. in Bzl.; die Lsgg. fluorescieren blaugrün. — Das aus 4-Nitro-2-tolunitril, Benzaldehyd und Piperidin bei 120—140° erhaltene 4-Nitro-2-cyanstilben, $C_{15}H_{10}O_2N_2$, krystallisiert aus Eg. in gelben Nadeln vom F. 142°, ll. in sd. Eg., wl. in Ä. — Beim Erwärmen von 2,4,6-Trinitrotoluol, Benzaldehyd und Piperidin in A. auf 40° erhält man das 2,4,6-Trinitrostilben, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$; gelbe Nadeln aus sd. Essigsäure; F. 156°; ll. in Bzl., wl. in sd. A. und Ä. — Das aus Trinitrotoluol und p-Nitrobenzaldehyd in A. in Ggw. von Piperidin erhaltene 2,4,6,4'-Tetranitrostilben, $C_{14}H_6O_8N_4$, wird in gelben, bei 196° schm. Nadeln erhalten; ll. in sd. Eg., wl. in Bzl., kaum l. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2291—97. 11/7. [13/6.])

SCHMIDT.

Th. Rotarski, *Überschene Angaben betreffs flüssiger Krystalle. Diamisyltetrylen*, $C_{18}H_{18}O_3 = (CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_2$, schm. bei 225° zu einer trüben Fl. und wird bei 238° klar (vgl. FITTIG, POLITIS, LIEBIGS Ann. 255. 307; C. 90. I. 527); Doppelbrechung wurde von O. LEHMANN festgestellt. Der Umstand, daß diese Verb. eine flüssig-krystallinische Phase besitzt, die beim Umkrystallisieren nicht verschwindet, zeigt, daß auch bei der Methoxyzimtsäure die anisotrop-flüssige Phase durch die den beiden Verbb. gemeinsame Gruppe $CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH$ existenzfähig wird. Zur Darst. der Verb. werden die reagierenden Stoffe nach den Vorschriften genannter Autoren entwässert, darauf 50 Stdn. bei 115—130° erhitzt, das Prod. mit

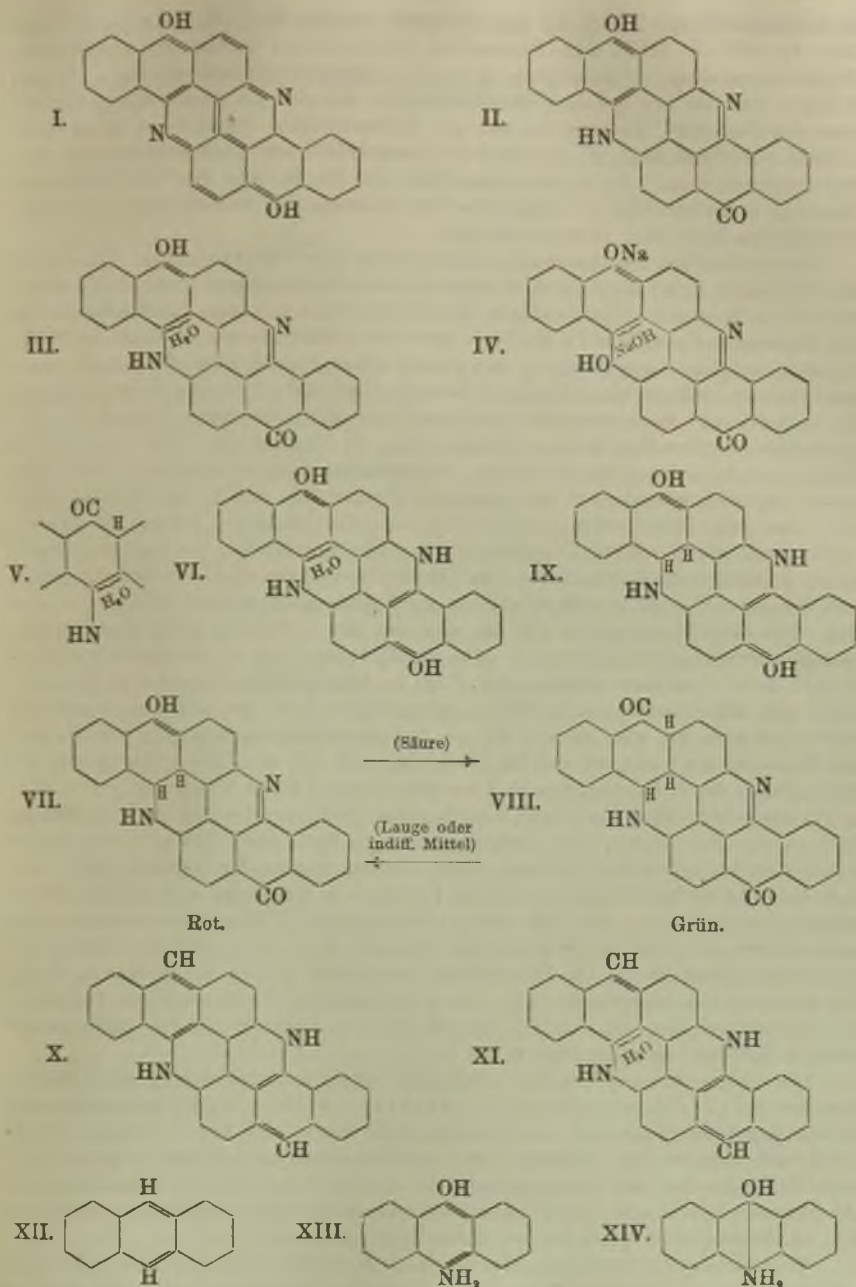
Alkali behandelt, der Überschuß ausgewaschen, der Nd. mit h. A. extrahiert; beim Umkrystallisieren der zurückbleibenden weißen Schuppen aus h. Bzl. resultieren glänzende Blättchen mit violetter Fluorescenz, die auch die Bzl.-Lsg. zeigt. Beim Abkühlen der Bzl.-Lsg. scheiden sich lange Prismen ab, die so dünn sind, daß sie durch Konvektionsströmungen in undulierende Bewegungen versetzt werden.

p-Methoxyzimtsäure, B. nach PERKIN, doch nicht im zugeschmolzenen Rohr, sondern in einem offenen Kolben. F. 170°, Klärungstemp. 185°. Wurde anstatt Anisaldehyd Anisoin verwandt, fand keine B. von Methoxyzimtsäure statt. Bei der ebullioskopischen Unters. hatte die S. das einfache Mol.-Gew. Durch Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln wurde F. und Klärungstemp. nicht verschoben. Durch Dest. des Ca-Salzes wird ein bei Zimmertemp. nicht krystallisierendes Harz erhalten; da sie durch konz. H_2SO_4 nicht verändert wird, ist sie als die gewöhnliche Form anzusehen, resp. sind bei ihr die stabile, gewöhnliche, und die labile, Alloform, identisch. Beim Lösen in konz. H_2SO_4 unter Erwärmen tritt zuerst eine hellgelbe, dann purpurrote Färbung ein. Bei vielen Bkk., bei denen die Zimtsäure in ihre Isomeren übergeht, wird die Methoxyzimtsäure, wie aus dem Original näher zu ersehen ist, nicht angegriffen.

p-Methylaminobenzalphenylhydrazin, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, schmilzt bei 170° zu einer trüben Fl., die sich bei 190° klärt; die entsprechende Äthylverbindung hat die Schmelztemp. 160° u. wird bei 182° klar (DBP. 108026; C. 1900. I. 1114). — *Diäthylbenzidin*, $(C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4)_2$, schmilzt rein bei 115,5° zu einer trüben, milchweißen Fl., die bei 120,5° klar wird. — *Bisdiphenylmethylolbiphenyl*, $[(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4]_2$, schm. bei 160° zu einer trüben Fl., die bei 186° klar wird; das Chlorid hat den F. 219° und Klärungspunkt 223°; ob es sich hier um flüssige Krystalle handelt, ist fraglich. — *Methoxyzimtaldehyd*, $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : N)_2$, B. aus Methoxyzimtaldehyd und Hydrazinsulfat in alkal. Lsg. nach den Vorschriften für die Darst. des Anisaldazins (vgl. BÜHNER, Dissert. Marburg 1906), gelbe Krystalle aus Bzl., F. 210°, Klärungspunkt 218°, hat eine krystallinisch-flüssige Phase, zers. sich beim ersten Schmelzen und erstarrt dann, ohne trübe zu werden; gibt mit konz. H_2SO_4 eine purpurrote Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1994—98. 27/6. [20/5.])
BUSCH.

Perrier und Caille, *Über einige Derivate des Phenyl-β-naphthylketons*. Das nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Methode erhältliche Phenyl-naphthylketon ist paramagnetisch und wird durch H_2SO_4 orangerot gefärbt. — *Phenyl-β-naphthylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CHO \cdot C_{10}H_7$, durch Reduktion des Ketons mittels Na-Amalgam in alkoh. Lsg., weiße Nadeln aus A., F. 83°, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., Toluol und Lg., ist diamagnetisch, wird durch H_2SO_4 dunkelrot gefärbt. *Benzoat*, diamagnetische Blättchen, F. 110°, unl. in W., ll. in A., Lg. u. Ä., l. in Bzl., Toluol u. CS_2 , wird durch H_2SO_4 dunkelrot gefärbt. — *Oxim* des Phenyl-naphthylketons, $C_6H_5 \cdot C : (NOH) \cdot C_{10}H_7$, weiße Krystalle aus A., F. 133°, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Toluol u. Aceton, wl. in CS_2 , Lg., CCl_4 , wird durch H_2SO_4 orangerot gefärbt. — *Phenylhydrazon* des Phenyl-naphthylketons, $C_6H_5 \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_7$, schwach gelbliche, paramagnetische Krystalle aus A., F. 123°, nehmen an der Luft u. am Licht eine blaßrote Färbung an, unl. in W., l. in Chlf., CS_2 , CCl_4 , Bzl., wird durch H_2SO_4 grün gefärbt. — *Semicarbazon* des Phenyl-naphthylketons, $C_6H_5 \cdot C : (N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_{10}H_7$, weiße Krystalle aus A., F. 175°, unl. in W. u. Lg., l. in A., Ä., Chlf., Bzl. und CS_2 . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 736—39. 20/6. Rennes. Fak. d. Wiss.)
DÜSTERBEHN.

Roland Scholl, *Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren*. X. *Über die Reduktionsprodukte des Flavanthrens und die Beziehungen zwischen ihrer Farbe und Konstitution*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1691; C. 1907. I. 1798.)



Während Anthracinonazin der Reduktion 3 Angriffspunkte bietet, nämlich die beiden Anthrachinonchromophore und das Azinchromophor, hat Flavanthren nur 2, die beiden Chinonimidchromophore. Dementsprechend wurden gegenüber den

11 bekannten Reduktionsprodd. des Anthrachinonazins (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 935; C. 1907. I. 1133) beim Flavanthren bisher nur 7 beobachtet, nämlich ein Dihydroflavanthren, 2 Tetrahydro- (α u. β), 2 Hexahydroflavanthrene (α u. β) und 2 Desoxyderivate des α -Tetrahydroflavanthrens, nämlich die sauerstofffreie Stammbase des Farbstoffs, Flavanthrin und ein Flavanthrinol. Dihydro-, α -Tetrahydro-, α -Hexahydroflavanthren, Flavanthrin u. Flavanthrinol existieren außerdem in einer hydratisierten Form, worin die Bestandteile des W. in sehr fester, atomistischer Bindung enthalten sind. — Sämtliche Reduktionsprodd. unterscheiden sich vom Flavanthren durch ihre stärkere Basizität.

Konstitution der Reduktionsprodukte des Flavanthrens. Für das bei der Reduktion (s. u.) als Hydrat entstehende *Dihydroflavanthren* kommen Formel I. und II. in Betracht. Die Analogie des Flavanthrens mit dem Anthrachinonazin, die Zusammensetzung der Di-Na-Verb. des Dihydroflavanthrens, welche nur 1 Na-Atom in enolsalzartiger Bindung, das andere als angelagertes NaOH enthält, ferner der Umstand, daß die blaue Küpe mit Benzoylchlorid kein Dibenzoylderivat, sondern ein alkaliunl. Monobenzoyldihydroflavanthren gibt, beweisen Formel II. Die Hydratisierung des Dihydroflavanthrens muß, da Flavanthren selbst kein Hydrat bildet, an dem durch die Reduktion entstandenen Aminophenolkern erfolgt sein. *aci-Dihydroflavanthrenhydrat* hat demgemäß Formel III., sein Di-Na-Derivat Formel IV. Der freien Verb. dürfte, entsprechend den Erscheinungen beim β -Tetrahydroflavanthren, die Ketoform V. zukommen. — Die Verstärkung der basischen Natur durch Reduktion des Flavanthrens zum Dihydroflavanthren kann nur darauf beruhen, daß das eine N-Atom seinen Charakter als β -Aminoanthrachinonstickstoff verloren hat. Die Salzbildung erfolgt also an dem bei der Reduktion nicht direkt in Mitleidenschaft gezogenen N-Atom. — Aus der Tatsache, daß α -Tetrahydroflavanthrenhydrat beim Ansäuern seiner alkal. Lsg. in Dihydroflavanthrenhydrat übergeht, folgt, daß der reduzierte u. zugleich „hydratisierte“ Kern des letzteren unverändert darin enthalten ist, also Formel VI. — β -Tetrahydroflavanthren gibt kein Hydrat, die H-Addition ist also an der Stelle erfolgt, an die ein Dihydroflavanthren die Bestandteile des H_2O gebunden sind — also Formel VII (in alkal. Lsg.). Das freie α -Tetrahydroflavanthrenhydrat ist nicht bekannt, wohl aber das freie, recht beständige β -Tetrahydroflavanthren. Der Farbumschlag in Grün beim Ansäuern seiner roten alkal. Lsg. ist vermutlich bedingt durch Umlagerung in die Ketoform VIII., die sich beim Lösen in Alkalien u. vielleicht auch in indifferenten organischen Mitteln wieder enolsyliert. — Für das noch nicht isolierte β -Hexahydroflavanthren (das α -Isomere wird später beschrieben) folgt Formel IX. — Das letzte Reduktionsprod. des Flavanthrens ist die als *Flavanthrin* bezeichnete braune Stammbase $C_{16}H_{16}N_2$, für die aus Analogiegründen die dem meso-Anthramin entsprechende Formel X. die wahrscheinlichste ist. Ihr *Hydrat* hat dann, in Analogie mit den Hydraten der übrigen Reduktionsstufen, Formel XI.

Die obigen Formeln wurden entwickelt unter Zugrundelegung der Annahme von der o-chinoiden Struktur des Anthracens (XII). B. u. Eigenschaften der Flavanthrenreduktionsprodd. mit Säurecharakter lassen sich nur von diesem Standpunkt aus ungezwungen erklären. Von den beiden möglichen Formulierungen (XIII. und XIV.) des dem aci-Dihydroflavanthren zugrunde liegenden, unbekanntem meso-Anthraminophenols läßt nur die o-chinoide asymmetrische Additionen von H_2O u. 2H an Nachbar-C-Atomen des mittelständigen Ringes zu.

Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Reduktionsprodukte des Flavanthrens. Die sukzessive Farbenänderungen bei der Reduktion des Flavanthrens (vgl. Tabelle) sind ein prägnantes Beispiel für den Satz: „Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise verändert werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere

in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein“:

| | Eigenfarbe | Farbe der alkal. Lsg. |
|---|------------|-----------------------|
| Flavanthren | gelb | — |
| Dihydroflavanthrenhydrat | blaugrün | blau |
| Dihydroflavanthren | grün | — |
| α -Tetrahydroflavanthrenhydrat | — | braun |
| β -Tetrahydroflavanthren | grün | rot |
| β -Hexahydroflavanthren | — | gelb |
| Flavanthrinhydrat | olivbraun | — |
| Flavanthrin | braun | — |

Durch Addition von 2H und 1 Mol. H_2O an den einen der beiden Anthrachinonimidchromophore des Flavanthrens u. die damit verbundene Herst der auxochromen Aminogruppe wird sein Gelbbraun zu Blau vertieft. Bei Ersatz des addierten H_2O durch 2 weitere H-Atome an denselben Kern — B. der roten Lsg. des β -Tetrahydroflavanthrens — tritt zwar dem Dihydroflavanthrenhydrat gegenüber Erhöhung der Farbe ein, eine Vertiefung gegenüber dem Flavanthren bleibt aber mit ihren Ursachen bestehen. Wird dagegen auch der 2. Anthrachinonimidkern hydriert unter B. des α -Tetrahydroflavanthrenhydrats und β -Hexahydroflavanthrens, dann springt die Farbe wieder zu der des Flavanthrens hinauf. Die Farben des Flavanthrens und Flavanthrinhydrats entsprechen dem Umstand, daß beide Verb. gewissermaßen hochsubstituierte Kombinationen von β -Anthramin (gelb) mit meso-Anthramin (goldgelb) darstellen. Die beiden Verb. sind neue Belege für die chromophore, daher o-chinoide Natur des Anthracens.

Experimentelles. (Von B. Scholl und Karl Holdermann.) Zur Darst. von *Dihydroflavanthrenhydrat*, $C_{18}H_{16}O_3N_2$ = III., suspendiert man 5 g Flavanthren in 330 g W., küpt mit 50 g 50%ig. NaOH und 170 g Na-Hydrosulfitlg. (D. 1,074) $\frac{1}{2}$ Stde. bei 60—65°, filtriert die Küpe in einen geschlossenen, von H durchströmten Kolben u. zers. die abgeschiedene Di-Na-Verb. nach dem Wiederauflösen in verd. NaOH u. etwas Hydrosulfit mit Eg. Das Hydrat ist ein dunkles, krystallinisches, kupferglänzendes Pulver, trocken bei gewöhnlicher Temp. ziemlich luftbeständig; oxydiert sich bei 100° zu Flavanthren, desgleichen k. in feuchtem Zustand nach wenigen Stdn. Besonders luftempfindlich in gel. Form, namentlich bei Ggw. alkal. Mittel; wl. in k. Cumol mit grüner Farbe; die Lsg. scheidet bei 50—60° Flavanthren ab. Viel oxydabler ist die Lsg. in Pyridin, worin es auch in der Hitze schwer mit blauer Farbe l. ist. Etwas leichter l. ist es, ebenfalls blau, in Chinolin. Die bei gelindem Erwärmen mit verd. NaOH entstehende blaue Küpe scheidet an der Luft sofort Flavanthren ab. Luftbeständig ist dagegen die Lsg. in sd. alkoh. KOH, da dieses Mittel der Oxydation entgegenwirkt und selbst Flavanthren langsam zu der blauen Küpe reduziert. Ferner ist das Hydrat luftbeständig in Ggw. starker SS., durch die es leicht in Salze verwandelt wird. Konz. H_2SO_4 l. mit grasgrüner Farbe. — *Dinatriumdihydroflavanthrenhydrat*, $Na \cdot C_{18}H_{16}O_3N_2 \cdot NaOH$ = IV.; verfilzte, bronzeglänzende Nadelchen, trocken relativ luftbeständig, gibt aber mit W. oder A. an der Luft sofort Flavanthren. In der blauen Küpe in bezug auf das addierte NaOH hydrolytisch gespalten. — Das Hydrat III. beginnt bei 110—120° im CO_2 -Strom langsam W. abzuspalten; durch mehrstündiges Erhitzen auf 150—170° erhält man *Dihydroflavanthren*, $C_{18}H_{14}O_3N_2$ = II.; grünes Pulver, weit luftbeständiger als das Hydrat, geht erst durch mehrtägiges Liegen an der Luft völlig in Flavanthren über. Durch gelindes Erwärmen mit verd. NaOH entsteht die blaue Küpe des Hydrats; l. in konz. H_2SO_4 mit grasgrüner Farbe, die bei Zusatz von konz.

HNO_3 in Orangegelb umschlägt. Bei kurzem Erwärmen mit konz. HCl entsteht unter Übergang der blaugrünen Farbe in Grün das *Hydrochlorid*, $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. — *O-Benzoyldihydroflavanthren*, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, entsteht aus der blauen Kùpe durch abwechselndes Behandeln mit Benzoylchlorid u. 25%ig. NaOH bei 30° im H-Strom; rotbraunes Pulver (aus sd. Bzl. oder Toluol mit viel Lg.), fàrbt sich bei ca. 205° dunkler, F. gegen 220° unter Zers.; unl. in Lg., swl. in A. und Ä., besser in Bzl.-KW-stoffen mit braunroter Farbe und grüner Fluorescenz; unl. in wss. und alkoh. KOH ; wird durch sd., alkoh. KOH langsam unter Rückbildung der blauen Kùpe verseift. Die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit konz. HNO_3 orangerot.

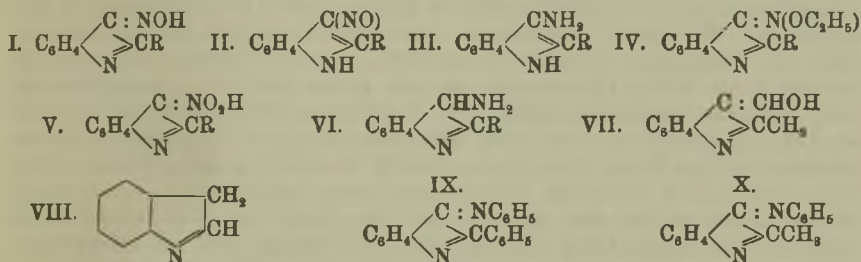
Erhitzt man 10 g Flavanthren mit 400 ccm 7,5%ig. NaOH und 30 g Zinkstaub ca. 5 Min. auf $70-80^\circ$, filtriert die grüne Fl. in einen H-durchströmten Kolben, füllt etwas Zinkstaub, 500 g W. und 50 g 25%ig. NaOH nach und schüttelt, so nimmt die beim Filtrieren wieder blau gewordene Fl. bald über Grünblau, Grün und Gelbgrün eine braune Farbe an und enthält dann neben etwas α -Hexahydroflavanthrenhydrat hauptsächlich α -Tetrahydroflavanthrenhydrat (VI). Die Kùpe ist äußerst lichtempfindlich; beim Ansäuern in einer H-Atmosphäre entsteht Dihydroflavanthrenhydrat. — β -Tetrahydroflavanthren, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ = VII., bezw. VIII., entsteht durch 24-stdg. Erhitzen von 5 g Flavanthren mit 30 g HJ (D. 1,7) u. 1 g rotem P auf 170° und Aufkochen des entstandenen HJ-Salzes mit Sodalsg. Die freie Verb. (Ketoform) ist ein grünes Pulver von grünem Strich, unl. in den gebräuchlichen Solvenzien bei gewöhnlicher Temp., swl. in Anilin und Chinolin mit roter Farbe; in dünner Schicht erscheinen die Lsgg. grün. In h., hochsiedenden Mitteln rot l., vielfach, z. B. in Naphthalin und Benzoesäureester, mit leuchtender, fleischfarbener Fluorescenz. In h. Nitrobenzol erfolgt unter Mitwrkg. des Lösungsmittels rasch Oxydation zu Flavanthren. Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig, oxydiert sich über 100° an der Luft langsam zu Flavanthren. Gibt sowohl mit SS., selbst Essigsäure, als auch mit Alkalien — bei diesen unter Übergang in die Enolform — leicht hydrolysierbare Salze; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter, in konz. HNO_3 mit gelbstichig roter Farbe. Gibt mit verd. HCl und H_2SO_4 Chlorid und Sulfat als schwarze Ndd. Beim Übergießen mit konz. KOH entsteht ein fast schwarzes Salz. Die Verb. ist l. in verd. wss. Alkalien mit gelbstichig roter Farbe, leichter in alkoh. Alkalien mit derselben Farbe und rotbrauner Fluorescenz; beim Ansäuern der alkal. Lsg. fällt die freie, grüne Verb. Die alkoh.-alkal. Lsgg. sind, namentlich h., ziemlich luftbeständig, die wss.-alkal. Lsgg. sind luftempfindlicher. Mit alkal. Ferricyankalium entsteht Flavanthren, mit Zinkstaub in alkal. Lsg. β -Hexahydroflavanthren. — Die h. Lsg. in Pyridin gibt mit Benzoylchlorid *Dibenzoyl- β -tetrahydroflavanthren*, $\text{C}_{41}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$; citronengelbe, mkr. Prismen, zll. in sd. Anilin und Nitrobenzol, in letzterem mit grüner Fluorescenz. Wird am Licht oberflächlich braun, beim Reiben stark elektrisch. Spaltet sich bei längerem Erhitzen der Lsg. in Nitrobenzol unter B. von Tetrahydroflavanthren und gleichzeitiger Oxydation desselben. — β -Hexahydroflavanthren = IX., aus β -Tetrahydroflavanthren in alkal. Lsg. mit Zinkstaub; gelb l. in Alkalien. Die Lsg. ist äußerst luftempfindlich.

Flavanthrinhydrat, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ = XI., entsteht durch 10-stdg. Erhitzen von 5 g Flavanthren mit 40 g HJ (D. 1,7) und 1 g rotem P auf $207-210^\circ$ und Aufkochen des gel. HJ-Salzes mit verd. Sodalsg.; grünlichbraunes Pulver, unl. in tiefsiedenden Mitteln, l. in hochsiedenden, aber unter Anhydrisierung. Bei 115° luftbeständig. Rotviolett l. in konz. H_2SO_4 ; mit konz. HCl entsteht ein schwarzes Salz. In konz. HNO_3 bei $40-50^\circ$ purpurrot l.; beim Kochen entsteht Flavanthren. — Beim Erhitzen des Hydrats mit hochsiedenden, indifferenten Solvenzien oder für sich auf 200° entsteht *Flavanthrin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2$ = X. Braune Nadeln mit grün metallischem Oberflächenglanz (aus h. Anilin). 100 Tle. sd. Nitrobenzol l. 2,5–3 Tle. Flavanthrin.

Sintert bei ca. 330°, F. ca. 390°. Grünblau l. in konz. H₂SO₄ mit braunroter Fluorescenz, grün in k., konz. HNO₃ mit roter Fluorescenz. Die Lsg. in konz. H₂SO₄ gibt mit Oxydationsmitteln (K₂Cr₂O₇) Flavanthren. — Nach Verss. von R. Bohn u. Max Kunz entsteht Flavanthrin auch durch Erhitzen von Flavanthren mit der 8–10-fachen Menge Zinkstaub, ferner durch 4–5-stdg. Kochen mit 1 Tl. Zinkstaub und 10 Tln. Acetanhydrid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2304–28. 11/7. [12/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochsch.) HÖHN.

W. Oechner de Coninck, *Beobachtung über die Einwirkung von Schwefel auf Acetylgas*. Der Vf. bestätigt die Angabe von CAPELLE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 150; C. 1908. I. 1279), insofern auch er aus geschmolzenem Schwefel und Acetylen bei Luftabschluß kein Thiophen erhalten konnte. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 305. 7/3. [27/2.*] Montpellier.) BLOCH.

A. Angeli und Eugenio Morelli, *Neue Studien über die Indole*. ANGELI und Mitarbeiter haben gezeigt, daß alle Indole und Pyrrole, die ein H-Atom in β -Stellung frei haben, mit salpetriger Säure Oxime (Formel I.) liefern. Die früher angenommene Nitrosoformel (Formel II.) ist, außer aus anderen, bereits früher gegebenen Gründen, auch deshalb ausgeschlossen, da das β -Nitrosophenylindol in Form des Na- oder Ag-Salzes mit C₆H₅J einen roten Äthylester, C₁₆H₁₄ON₂, F. 45°, ll. in den meisten Solvenzien, liefert, der mit Zn und Essigsäure in alkoh. Lsg. das Aminophenylindol von EMIL FISCHER (Formel III.) bildet und daher die Formel IV. besitzen muß. Eine analoge Konstitution haben auch die β -Nitroindole (unter der Form der Salze) (Formel V.), die Vf. aus den Indolen (oder Pyrrolen) durch Einw.



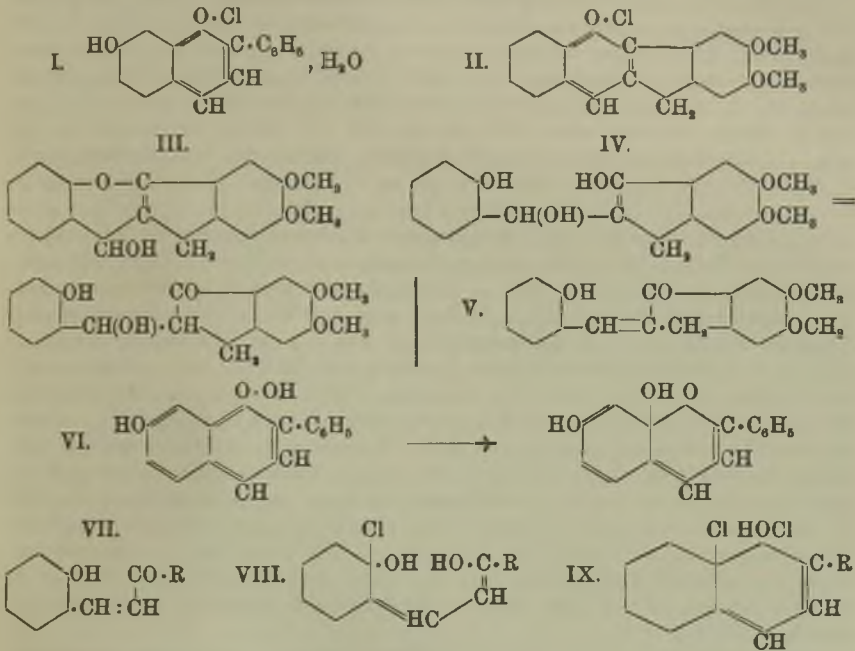
von Äthylnitrat bei Ggw. von met. Na oder auch durch Oxydation der entsprechenden Nitrosoderivate gewannen, ferner wahrscheinlich auch die Aminoderivate (Formel VI.), die bekanntlich Diazoprodd. liefern, sowie die entsprechenden Oxymethylenverbb. (VII.). Alle diese Formen leiten sich von einem Indol in der tautomeren Form (VIII.) ab, das sich mit dem Benzylcyanid, C₆H₅CH₂C: N, vergleichen läßt. Wie dieses nach EHRlich u. SACHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2341; C. 99. II. 708) mit wahren Nitrosoverbb., z. B. mit Nitrosobenzol, nach der Gleichung: C₆H₅CH₂CN + ONC₆H₅ = H₂O + (C₆H₅)₂C: NC₆H₅ reagiert, liefern auch Indol, α -substituierte Indole und Pyrrole die entsprechenden Prodd. So entsteht aus sd. alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen von α -Phenylindol und Nitrosobenzol bei vorsichtigem Zusatz weniger Tropfen alkoh. KOH in sehr heftiger Rk. die Verb. C₉H₁₄N₂ (Formel IX.), gelbrötliche Prismen (aus A.), F. 155°; in analoger Weise gibt α -Methylindol mit Nitrosobenzol die Verb. C₁₅H₁₂N₂ (Formel X.), gelbliche Krystalle, F. 183°, l. in HCl mit Rotfärbung, u. mit Nitrosodimethylanilin, ONC₆H₄N(CH₃)₂, die Verb. C₁₇H₁₇N₂, rote Nadelchen (aus Chlf.), F. 185°, l. in HCl mit Rotfärbung, am Licht sich braun färbend. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 697–702. 6/6. Florenz. Inst. f. höhere Studien.) ROTHEN.

A. Windaus und W. Vogt, Notiz über die α -Chlor- β -imidazolypropionsäure. Nach dem von FRÄNKEL (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 158; C. 1906. I. 1616) angegebenen Verf. zur Darst. von Chlorhistincarbonensäure wurde stets die chlorfreie Imidazolypropionsäure (65% der theoretischen Ausbeute) erhalten. Die von FRÄNKEL als *Chlorhistincarbonensäure* beschriebene Verb. ist Imidazolypropionsäurechlorid, das sich bei FRÄNKEL infolge ungenügender Entfernung der HCl aus der Imidazolypropionsäure gebildet hatte. Vf. stellten aus Histidin die wirkliche α -Chlor- β -imidazolypropionsäure dar, indem sie das mit HCl + NaNO₂ erhaltene Chlorhistincarbonensäurechlorhydrat in das Esterchlorhydrat verwandelten. Über das Oxalat wurde der freie Ester und aus diesem die α -Chlor- β -imidazolypropionsäure erhalten. — *Imidazolypropionsäurechlorhydrat*, mit 1 H₂O in großen, durchsichtigen Tafeln, l. in W. und A., unl. in Ä. F. 80°. *Chlorhistincarbonensäureäthylesterchlorhydrat*. B. aus Chlorhistincarbonensäure durch 4-stdg. Kochen mit 10%ig., alkoh. HCl. Oxalat. B. in äth. Lsg. aus dem Esterchlorhydrat mit äth. Oxalsäure und K₂CO₃. Vierseitige, aufeinandergeschichtete Blättchen. F. 161°. *α -Chlor- β -imidazolypropionsäure*. B. aus dem freien Ester durch mehrstündiges Kochen mit n. H₂SO₄. Nach der Entfernung der H₂SO₄ mit Baryt scheidet sich die S. in der konz. Lsg. ab. Kleine, derbe Prismen. F. 191°, l. in W., swl. in A., unl. in Ä. und Aceton. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 406—8. Juni. Freiburg i. Br. Med. Abt. des chem. Lab. der Univ.) GUGGENHEIM.

William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, Synthese und Konstitution einiger, mit Brasileïn und Hamateïn verwandter Pyranolsalze. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., C. 1907. II. 1085) Die Bildung von γ -Pyranolen durch Kondensation von o-Oxybenzaldehyden mit Ketonen mittels Chlorwasserstoff ist eine allgemeine. Die hierbei entstehenden Chlorhydrate sind offenbar Anhydrosalze, denn ihre Doppelsalze, besonders die mit FeCl₃, sind Anhydrosalze und haben fast dieselbe Farbe wie die Chlorhydrate, die auf gleiche Struktur zurückzuführen ist. Auch DECKER (LIEBIGS Ann. 356. 302; C. 1907. II. 1916) faßt die Chlorhydrate als Anhydrohydrochloride auf, doch wird man abweichend von DECKER zur Erklärung der Farbe diesen Verb. eine o-chinoide Konstitution geben müssen. Hiernach käme man z. B. für das 7-Oxy-2-phenylbenzopyranol-(1,4)-anhydrochlorid zur Formel I, aus welcher eine Analogie mit den Salzen des Naphthoxanthhydrols (WERNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3300; C. 1901. II. 1166) zu erkennen ist, welche ebenfalls stark gefärbt sind und auf jeden Fall o-chinoid sein müssen.

Diese Pyranolsalze werden durch alkoh. KOH zu ungesättigten Ketonen aufgespalten, aus denen sie durch Kochen mit Salzsäure regeneriert werden. Bei der Spaltung entsteht zuerst die Pseudobase, das Pyranol, an welche H₂O angelagert wird; das hierbei entstehende Keton spaltet dann wieder H₂O ab. Für das 45'-Dimethoxy 2,3-indenobenzopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorid II. ist III. das Pyranol, IV. das Aufspaltungsprod. u. V. das ungesättigte Keton. Die auch hier gebrauchte übliche Formulierung berücksichtigt die Farbe u. andere Eigenschaften der Pyranole nicht; sehr wahrscheinlich entsteht aus dem Oxoniumhydroxyd die Pyranolpseudobase [für das 7-Oxy-2-phenylbenzopyranol-(1,4)] nach dem Schema VI. Auch bei der Umkehrung erhält man Zwischenprodd. So bilden die ungesättigten Ketone (VII.) in Eg. mit HCl rote Hydrochloride (VIII.), welche durch W. zers. werden und beim Erwärmen in Oxoniumsalze übergehen; beim Arbeiten mit konz. HCl entstehen ebenfalls zuerst rote Salze, welche beim Erwärmen in Lsg. gehen, worauf Dichloride (IX.) kristallisieren, die durch W. unter Abspaltung von HCl in Anhydropyranolhydrochloride übergeführt werden. Die Formel VIII. ist unter sechs möglichen Formeln ausgewählt worden, weil ihre o-chinoide Konstitution die Farbe der Chloride erklärt; dasselbe leistet zwar noch eine andere Formel, doch wird VIII.

dieser vorgezogen wegen einer Analogie mit den N-freien Triphenylcarbinolen. Denn wenn auch BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3083; C. 1907. II. 813) und ebenso TSCHITSCHIBABIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3965; C. 1907. II. 1844) nachgewiesen haben, daß die Salze der Triphenylcarbinole nicht p-chinoid sein können, so ist doch noch kein Beweis gegen die o-chinoide Konstitution erbracht. Der Übergang von VII. nach VIII. ist eine Addition an den beiden Enden einer Kette von drei konjugierten Doppelbindungen; verfolgt man den Vorgang an einem Modell, an dem alle Doppelbindungen aufgerichtet sind, so sieht man, daß die Addition an den räumlich einander am nächsten stehenden freien Bindungen erfolgt; ebenso liegen die Verhältnisse bei zwei konjugierten Doppelbindungen: die THIELEsche Theorie der Partialvalenzen kann also durch die BAEYERsche Spannungstheorie ersetzt werden.



Experimentelles. 7-Oxy-2-phenylbenzopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorid, C₁₆H₁₁O₃,HCl (I), aus 5 g Acetophenon und 5 g β-Resorcyraldehyd in 25 ccm Eg. bei langsamem Einleiten von HCl unter Kühlung, orangefelbe Krystalle aus sehr verd. HCl, welche sich bei 152–153° dunkel färben, ohne bestimmten F. Chloroplatinat, (C₁₆H₁₁O₃Cl)₂PtCl₄, 2H₂O, orangerote Krystalle; geht beim Umkrystallisieren aus Ameisensäure in die Anhydroform, (C₁₆H₁₁O₃Cl)₂PtCl₄, tieforange Krystalle, über. — 2,3-Indenobenzopyranol-(1,4)-anhydroferrichlorid, C₁₆H₁₁O,FeCl₄, aus 2 g 2'-Oxybenzal-α-hydrindon (PERKIN, ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 91. 1073; C. 1907. II. 601) in 50 ccm Eg. beim Kochen mit 25 ccm konz. HCl in 10 Min. und Zusatz von FeCl₃ zur entstandenen Lsg., hellgelbe Tafeln aus Eg., F. 175°, wl. in W., swl. in sehr verd. HCl und k. Eg.; die Lsg. in H₂SO₄ fluoresciert blau. Chloroplatinat, (C₁₆H₁₁OCl)₂PtCl₄, aus der Oxoniumsalzlg. und PtCl₄, orange Prismen aus h. Ameisensäure, wl. in Eg. — 7-Oxy-2,3-indenobenzopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorid, C₁₆H₁₁O₂Cl, 3H₂O, entsteht beim schnellen Einleiten von HCl in eine

Lsg. von 2 g α -Hydrindon und 2 g β -Resorcyaldehyd in 30 ccm Methylalkohol und Eingießen des Prod. in 200 ccm h. verd. HCl oder beim Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. von 2',4'-Dioxy-2-benzal-1-hydrindon (l. c.), bräunlichorange Prismen, die sich bei 105° dunkel färben; wird durch W. zers. Chloroplatinat, $(C_{16}H_{11}O_2Cl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$, gelber, krystallinischer Nd. Chloraurat, $C_{16}H_{11}O_2Cl \cdot AuCl_3 \cdot 2H_2O$, gelber Nd., der beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol + verd. HCl orange Krystalle der Zus. $(C_{16}H_{11}O_2Cl)_2AuCl_3$ bildet. Ferrichlorid, $C_{16}H_{11}O_2 \cdot FeCl_4$, hellbraune Nadeln aus Eg., welche bei 165° dunkel werden, bei 171° schm. und wenige Grade höher sich zers.; ist ein Salz der Anhydrobase. Die Pyranolbase, 7-Oxy-2,3-indenobenzopyranol-(1,4) erhält man aus dem Hydrochlorid durch Natriumacetat; $C_{16}H_{13}O_3$ ist ein roter, amorpher Nd., aus dem beim Kochen mit 20%ig. KOH α -Hydrindon entsteht.

7-Methoxy-2,3-indenobenzopyranol-(1,4)-anhydroferrichlorid, $C_{17}H_{15}O_2 \cdot FeCl_4$, aus 2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzal-1-hydrindon (l. c.) goldorange Prismen aus Eg., F. 163°; seine Lsgg. fluorescieren intensiv blaugrün. — 4',5'-Dimethoxy-2,3-indenobenzopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorid, $C_{18}H_{15}O_4Cl \cdot 3H_2O$ (II.), aus gleichen Teilen Salicylaldehyd u. 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon beim Einleiten von HCl in ihre alkoh. Lsg., orange Nadeln aus verd. alkoh. HCl, die sich bei 135° dunkel färben und bei 165° zers. Chloroplatinat, $(C_{18}H_{15}O_4Cl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$, gelber Nd. Anhydroferrichlorid, $C_{18}H_{15}O_4 \cdot FeCl_4$, orange Nd., färbt sich bei ca. 215° dunkel. Durch Hydrolyse des Pyranols entsteht 2'-Oxy-5,6-dimethoxy-2-benzal-1-hydrindon (l. c.), aus dem es zurückhalten werden kann. — 4',5'-Methylendioxy-2,3-indenobenzopyranol-(1,4)-anhydroferrichlorid, $C_{17}H_{11}O_3 \cdot FeCl_4$, aus 2'-Oxy-5,6-methylendioxy-2-benzal-1-hydrindon, tiefrote Prismen aus Eg., F. ca. 225°. — 7-Oxy-4',5'-dimethoxy-2,3-indenobenzopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorid, $C_{19}H_{15}O_4Cl \cdot H_2O$, aus 2',4'-Dioxy-5,6-dimethoxy-2-benzal-1-hydrindon oder aus 2 g β -Resorcyaldehyd und 3 g 5,6-Dimethoxyhydrindon in 25 ccm Methylalkohol beim schnellen Einleiten von HCl in die sd. Lsg., dunkelrote Prismen aus methylalkoh. HCl, die bei ca. 200° dunkel werden. Chloroplatinat, $(C_{19}H_{15}O_4Cl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$, orange Nd. Anhydroferrichlorid, $C_{19}H_{15}O_4 \cdot FeCl_4$, dunkelbraunes Krystallpulver aus Eg. — 4',5',7-Trimethoxy-2,3-indenobenzopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorid, $C_{19}H_{17}O_4Cl \cdot H_2O$, aus 4 g p-Methoxysalicylaldehyd und 6 g Dimethoxyhydrindon in 50 ccm Methylalkohol beim schnellen Einleiten von HCl in die sd. Lsg. oder aus 2'-Oxy-4',5,6-trimethoxy-2-benzal-1-hydrindon, orangefrote Krystallmasse aus methylalkoh. HCl, die bei ca. 175° dunkel wird. Chloroplatinat, $(C_{19}H_{17}O_4Cl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$, gelber Nd. Anhydroferrichlorid, $C_{19}H_{17}O_4 \cdot FeCl_4$, rote Nadeln aus Eg., F. ca. 220° (Zers.). Anhydrocadmiumbromid, $C_{19}H_{17}O_4 \cdot CdBr_2$, zinnberroter Nd.

(Unter Mitwirkung von Maurice Russell Turner.) Resacetophenondimethyläther, $C_{16}H_{13}O_3 = (CH_3O)_2C_6H_4 \cdot COCH_2(2,4,1)$, aus 180 g Resacetophenon in 500 ccm Methylalkohol und 540 g Methylsulfat in Ggw. einer genügenden Menge 40%ig. KOH; man erwärmt $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade, zieht mit Ä. aus u. destilliert; Krystalle aus Methylalkohol, F. 40°, Kp. 288°. — 2-Oxy-2',4'-dimethoxybenzalacetophenon, $C_{17}H_{15}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$, aus 60 g Salicylaldehyd u. 78 g Resacetophenondimethyläther in 50 ccm Methylalkohol in Ggw. von 250 ccm 20%ig. KOH; man erwärmt fast zum Sieden u. läßt stehen; gelbe Nadeln aus A., F. 124°; K. $C_{17}H_{15}O_4$, orangefrote Krystalle aus verd. KOH. — 2-Phenylbenzopyranolchloroplatinat, $(C_{15}H_{11}OCl)_2PtCl_4$, aus 2-Oxybenzalacetophenon beim Kochen der Lsg. in Eg. mit konz. HCl und Zusatz von $PtCl_4$, orange Prismen aus verd. HCl. Das Dichlorid, $C_{15}H_{12}OCl_2 \cdot H_2O$, entsteht beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. von 2-Oxybenzalacetophenon, gelbe Nadeln, F. 85° (Zers.) (bei 78° Erweichen), die durch W. zers. werden. — Hydrochlorid von 4'-Methoxy-2-phenylbenzopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorid, $C_{16}H_{14}O_2Cl \cdot H_2O$, aus 2-Oxy-4'-methoxybenzalacetophenon (ZWAYEB,

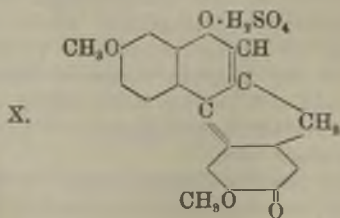
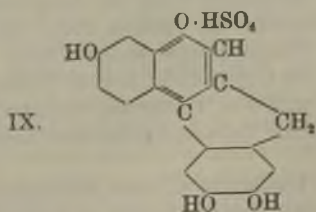
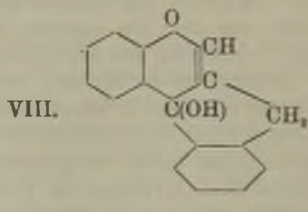
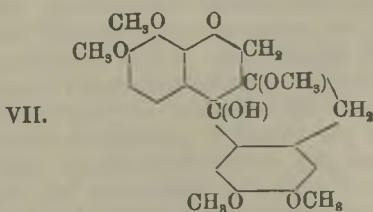
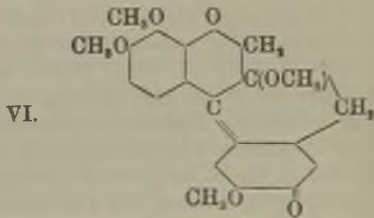
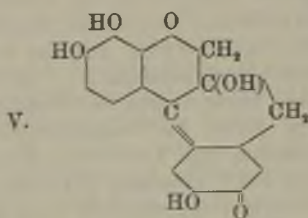
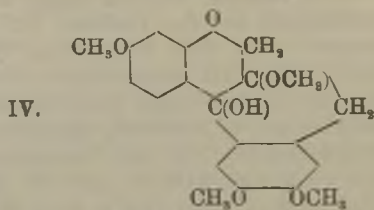
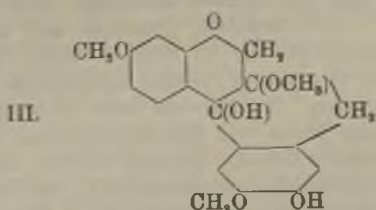
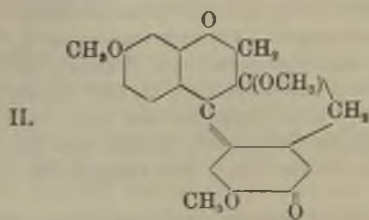
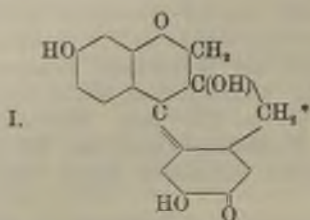
V. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1335; C. 1908. I. 1980), orangerote Nadeln, F. 126° (Zers.); wird durch W. zers. unter B. des Anhydrohydrochlorids, $C_{16}H_{18}O_2Cl$, $5H_2O$, orange Krystalle, F. 87°, das auch aus 2-Oxy-2',4'-methoxybenzalacetophenon beim Kochen der Lsg. in Eg. mit Salzsäure entsteht. Anhydrochloroplatinat, $(C_{16}H_{18}O_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$, orangerote Krystalle aus verd. HCl. Anhydroferrichlorid, $C_{16}H_{18}O_2 \cdot FeCl_4$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 156°. — 2-Oxy-2',4'-dimethoxybenzalacetophenon (s. oben) bildet das Hydrochlorid, $C_{17}H_{18}O_4$, HCl, beim Einleiten von HCl in die k. Lsg. des Ketons in Eg.; ähnlich entsteht ein Sulfat; das Ferrichloridhydrochlorid ist ein roter, krystallinischer Nd. aus der Lsg. in Eg. durch eine Lsg. von $FeCl_3$ in konz. HCl, F. 178° (Zers.), wird durch W. unter B. des Ketons zers.; beim Kochen des Salzes in Eg. erfolgt Pyranolbildung. — Hydrochlorid von 2',4'-Dimethoxy-2-phenylbenzopyranol-(1,4)anhydrohydrochlorid, $C_{17}H_{16}O_5Cl$, $2H_2O$, aus 2-Oxy-2',4'-dimethoxybenzalacetophenon beim Erhitzen mit konz. HCl auf dem Wasserbade, orangerote Nadeln aus konz. HCl, F. 116° (Zers.), all. in W., A. Chloroplatinat, $(C_{17}H_{16}O_5Cl)_2 \cdot PtCl_4$, rote Krystalle aus verd. HCl, die sich bei ca. 230° zers. Ferrichlorid, $C_{17}H_{16}O_5 \cdot FeCl_4$, rote Nadeln aus Eg., F. 189°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 148. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1085—1115. Juni. Manchester. Univ.) FRANZ.

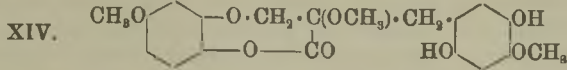
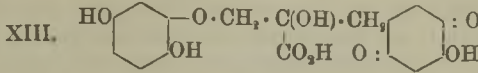
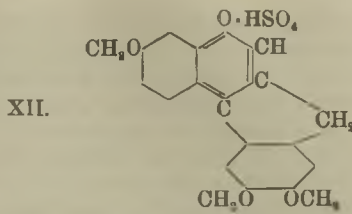
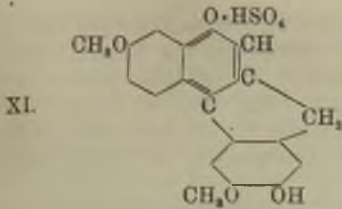
Paul Engels, William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, *Brasilin, Hämatoxylin und ihre Derivate*. IX. Teil. Über Brasilein, Hämatein und ihre Derivate. (VIII. Teil: Journ. Chem. Soc. London 93. 489; C. 1908. I. 1698.) Die schon in Teil VIII. angenommene Formel für *Brasilin* (I.) erklärt ausnahmslos B. und Eigenschaften einiger neuer Derivate desselben. So führt die recht schwierige Methylierung des Brasileins, abgesehen von den Mono- und Dimethylderivaten, zu *Trimethylbrasilein* (II.) und *Tetramethyldihydrobrasilein*. Ersteres addiert beim Kochen mit verd. KOH W. unter B. von *Trimethyldihydrobrasilein* (III.), aus dem es bei der Zers. seines Acetats durch W. wieder entsteht. Diese Übergänge erinnern an die Beziehung zwischen Aurin und Trioxytriphenylcarbinol und an die umkehrbare Umwandlung anderer Chinone in p-Oxyverb. (vgl. BAEYER, LIEBIGS Ann. 354. 152; C. 1907. II. 984). Die B. des *Tetramethyldihydrobrasileins* (IV.) erklärt sich daher leicht als Methylierung des bei der alkal. Methylierung des Brasileins primär gebildeten *Trimethyldihydrobrasileins*. Nun liefert die Tetramethylverb. bei der Oxydation mit Chromsäure u. a. *Trimethylbrasilon* (vgl. Teil VIII.), woraus folgt, daß in ihr u. damit auch im *Brasilin* selbst die mit * versehene CH_3 -Gruppe enthalten ist, und daher das zwischen den beiden Benzolkernen stehende C an der bei der Oxydation von *Brasilin* zu *Brasilein* auftretenden Chinonbildung beteiligt sein muß, was aber nur möglich ist, wenn das nichtphenolische Hydroxyl nicht an diesem C, sondern, wie auch bisher schon angenommen, an dem benachbarten C steht. Hiermit ist die Stellung dieses Hydroxyls endgültig festgelegt. Ausgehend von diesem mittleren C könnte sich nun aber die Oxydation auf jedes der beiden p-ständigen Hydroxyle erstrecken; die in der Formel I. getroffene Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten stützt sich auf die Beobachtung, daß eine der beiden Phenolgruppen des Brasileins nur schwer zu methylieren ist, was in diesem Fall auf eine schon häufiger beobachtete hemmende Wrkg. der benachbarten Chinongruppe zurückgeführt werden kann, während im anderen Falle jede Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Phenolgruppen fehlen würde.

Das dem *Brasilin* verwandte *Hämatein* ist ein Oxybrasilein von der Formel V.; es verhält sich bei der Methylierung wie jenes u. liefert *Tetramethylhämatein* (VI.) u. *Pentamethyldihydrohämatein* (VII.), dessen B. aus *Tetramethyldihydrohämatein* nachgewiesen wird.

Die intensiv gefärbten Salze des Brasileins, Hämateins u. ihrer Methylderivate mit SS., die sogenannten *Isobrasilein-* und *Isöhämateinsalze*, zeigen so große Ähn-

lichkeit mit den Salzen der 2,3-Indenobenzopyranolderivate (vgl. vorst. Ref.), daß sie als Anhydrosalze der Derivate des 4,3-Indenobenzopyranols-(1,4) (VIII.) aufgefaßt werden müssen; z. B. ist das saure Isobrasileinsulfat als saures 7,4',5'-Trioxy-4,3-indenobenzopyranol-(1,4)-anhydrosulfat (IX.) zu formulieren. Bei dem Trimethylbrasilein (II.), als einem typischen Beispiel, erfolgt die Sulfatbildung unter Abspaltung von 1 Mol. Methylalkohol, so daß man zur Formel X. kommen würde; da aber die freie Pyranolbase wegen ihrer Alkalilöslichkeit ein Phenol sein muß, so wird man dem Salz o-chinoide Konstitution (XI.) geben müssen. Im Einklang hiermit steht es, daß dieses Salz dem Sulfat aus Tetramethyldihydrobrasileinol (IV.) sehr ähnlich ist, das ohne Zweifel o-chinoide Konstitution (XII.) haben muß.





Bei der Oxydation von Brasilein in Eg. durch Wasserstoffsperoxyd entsteht $\alpha,4,4',5'$ -Tetraoxy- β' -phenoxy- $\beta,2,5$ -chinoylisobuttersäure (XIII.), deren B. der Oxydation von Aurin durch H_2O_2 (Proceedings Chem. Soc. 23. 166; C. 1907. II. 1418) entspricht; dagegen liefert Trimethylbrasilein unter diesen Bedingungen $2',2,5$ -Trioxy- $\alpha,4,5'$ -trimethoxy- β' -phenoxy- β -phenylisobuttersäurelacton (XIV.), dessen Lactonbindung dadurch bestimmt ist, daß in der Verb. zwei freie Oxygruppen in p-Stellung zueinander vorhanden zu sein scheinen. Hieraus entsteht durch Methylierung der $\alpha,2,4,5,2',5'$ -Hexamethoxy- β' -phenoxy- β -phenylisobuttersäuremethylester, der auch aus $2',2$ -Dioxy- $\alpha,4,5,5'$ -tetramethoxy- β' -phenoxy- β -phenylisobuttersäurelacton, dem Oxydationsprod. des Tetramethyldihydrobrasileins, erhalten wird.

Experimentelles. Zur Methylierung von Brasilein (I.) (Darstellung nach LIEBERMANN, BURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1886) fügt man zu 115 g desselben 550 ccm W., 200 g Eis, 185 ccm 43%ig. KOH und nach erfolgter Lsg. 210 ccm Methylsulfat und weitere 130 ccm KOH in mehreren Portionen unter Kühlung und Schütteln; nach 4 Stdn. filtriert man. Aus dem rotbraunen Filtrat fällt nach Zugabe von Eis u. Essigsäure Dimethylbrasilein, $C_{16}H_{16}O_6$, rote Krystallmasse aus Eg., von dem zur weiteren Methylierung 250 g in 1 l W. u. 180 ccm KOH mit 216 ccm Methylsulfat und 140 ccm KOH wie oben behandelt werden. Das in beiden Fällen erhaltene, in wss. KOH unl. Gemisch wird vielfach mit Ä. durchgeknetet; das in Ä. unl. Trimethylbrasilein, $C_{19}H_{18}O_6$ (II.), bildet gelbe, monokline (a : b : c = 0,3711 : 1 : 0,5860; $\beta = 90^\circ 6' 20''$, JERUSALEM) Prismen aus A., F. 177—178°, oder Krystalle, F. 159°, ll. in Methylalkohol, A., Chlf., Bzl., Eg., Essigester, wl. in Ä., PAe.; läßt sich aus W. umkrystallisieren; wird durch Salpetersäure oder Chromsäure leicht oxydiert; alkal. $KMnO_4$ oxydiert in der Wärme, wobei viel Oxalsäure entsteht. Die Acetylverb. von HERZIG (Monatshefte f. Chemie 19. 738; C. 99. I. 625) konnte nicht erhalten werden. Verbindet sich mit 1 Mol. Hydroxylamin zu Trimethylbrasileinhydroxylamin, $C_{19}H_{21}O_6N = C_{19}H_{18}O_6 \cdot NH_2OH$, farblose Prismen, beim Eindunsten der methylalkoh. Lsg. erhalten, die sich bei ca. 150° zers.; beim Kochen mit Essigsäure oder Na_2CO_3 wird Trimethylbrasilein frei gemacht. — Trimethylbrasileinformiat, $C_{20}H_{20}O_7 = C_{19}H_{18}O_6 \cdot CH_2O_2$, entsteht beim Auflösen von Trimethylbrasilein in w. Ameisensäure (D. 1,022), rote Prismen, die durch W., wss. Na_2CO_3 oder viel sd. A. zers. werden; das Salz kann zur Isolierung von Trimethylbrasilein verwendet werden. — Trimethyldihydrobrasileinol, $C_{19}H_{20}O_6$ (III.), aus 5 g Trimethylbrasilein beim Kochen mit 150 ccm W. und 5 g konz. KOH und Eingießen in k., verd. Essigsäure, fast farblose Prismen aus A., die beim Erhitzen unter B. von Trimethylbrasilein, F. 177°, rot werden; bei schnellem Erhitzen schm. es bei ca. 185°; auch beim Digerieren mit Eg. wird W. wieder abgespalten. — Tetra-

methyläthylhydrobrasileinol, $C_{20}H_{32}O_6$ (IV.), löst sich beim Behandeln des roten Trimethylbrasileins mit Ä.; es entsteht auch beim Methylieren von Trimethyläthylhydrobrasileinol mit methylalkoh. KOH und Methylsulfat; ist nur sehr schwer rein zu erhalten; beim Eindunsten seiner Lsg. in PAe. erhält man es in anscheinend amorphen Krusten; es erweicht bei 55° ohne scharfen F.; sl. in A., Chlf., Bzl., Ä., swl. in sd. W., fast unl. in PAe.; löst sich in Ameisensäure mit roter Farbe und wird durch W. wieder gefällt.

80 g Hämatein (V.), Darst. nach HUMMEL, A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 41. 368), werden in 400 ccm Wasser, 200 g Eis und 217 ccm 43%ig. KOH gel.; unter Kühlung und Umschütteln werden dann 230 ccm Methylsulfat u. portionsweise weitere 150 ccm KOH hinzugegeben; nach dem Abfiltrieren des Prod. macht man das Filtrat essigsauer, sättigt mit Kochsalz und unterwirft das abgeschiedene Material noch einmal der Methylierung. Das erhaltene Gemisch von Tetramethylhämatein u. Pentamethyläthylhydrohämateinol kann durch Ausziehen mit k. Essigester oder sd. PAe. zerlegt werden. Das ungelöst bleibende *Tetramethylhämatein*, $C_{20}H_{20}O_6$ (VI.), bildet gelbe, rhombische Prismen aus A., F. 210°, ll. in sd. A. oder Essigester, wl. in k. A., Bzl., fast unl. in PAe.; die Lsg. in Ameisensäure ist rot, doch konnte kein Salz isoliert werden. Beim Erwärmen mit verd. KOH löst es sich unter B. von *Tetramethyläthylhydrohämateinol*, das beim Eingießen in k., verd. Essigsäure gefällt wird; $C_{20}H_{32}O_7$ bildet Krystalle aus A., F. 183°, ll. in sd. A., Essigester, Chlf., wl. in k. A., Bzl., PAe.; beim Erhitzen mit Eg. wird Tetramethylhämatein zurückgebildet. — *Pentamethyläthylhydrohämateinol*, $C_{21}H_{24}O_7$ (VII.), gelbliche, vierseitige Tafeln aus A., F. 159–160°, ll. in sd. A., Essigester, Chlf., swl. in PAe.

Bildung von Trimethylbrasilon. Zur Lsg. von 12 g Tetramethyläthylhydrobrasileinol in 60 ccm Eg. setzt man langsam unter Umrühren und Kühlung 12 g Chromsäure in 20 ccm W. und gießt das Prod. in viel W.; es scheidet sich Trimethylbrasilon, farblose Prismen aus Methyläthylketon, F. 160° (vgl. Journ. Chem. Soc. London 81. 1041; C. 1902. II. 748) ab. Neben diesem wurde noch eine neutrale Verb. $C_{18}H_{18}O_6$, F. 98°, u. eine weitere, F. 142–144°, in geringen Mengen beobachtet. Aus der mit Kochsalz versetzten und gründlich ausgeätherten essigsäuren Mutterlauge des Trimethylbrasilons scheidet sich nach dem Einengen im Vakuum eine feste M. ab, aus deren h., wss. Auszug zuerst Verb. $C_{18}H_{18}O_6$, gelbbraune Krystalle aus W., F. 210° (bei 195° Erweichen) mit den Eigenschaften eines Lactons, und dann Verb. $C_{18}H_{18}O_7$, F. ca. 190°, isoliert werden; beide Körper sind Catechinderivate. Gelegentlich wurde auch *2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure*, $C_{10}H_{10}O_6$, F. 174°, und eine neutrale Verb. $C_{18}H_{18}O_5$, farblose Nadeln aus Ä., F. ca. 170° (nach dem Sintern bei 163°), sl. in W., A., Essigester, wl. in Bzl., Ä.; krystallisiert aus W. mit H_2O , erhalten.

Pyranolsalze. *5'-Oxy-4',7-dimethoxy-4,3-indenobenzopyranol-(1,4)*. Saures Anhydrosulfat, $C_{18}H_{16}O_4 \cdot HSO_4$ (XI), entsteht auf Zusatz von W. zur, bei 50° bereiteten Lsg. von 1 g Trimethylbrasilein in 10 ccm H_2SO_4 oder zu einer mit H_2SO_4 versetzten Lsg. von Trimethylbrasilein in Eg., orangefarbene Nadeln mit grünem Metallglanz aus Eg.; wird beim Kochen mit W. völlig zers.; KOH fällt aus seiner wss. Lsg. eine braune, amorphe, alkalilösliche Substanz, wahrscheinlich die freie Pyranolbase. — Anhydrohydrochlorid, $C_{18}H_{15}O_4Cl \cdot 2H_2O$, aus dem Sulfat beim Lösen in viel k., verd. HCl, rote Nadeln; wird beim Kochen mit W. zers. — Chloroplatinat ($C_{18}H_{15}O_4Cl$) $_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$, ziegelroter Nd. aus der Lsg. des Chlorids in w., verd. HCl. — Anhydroferrichlorid, $C_{18}H_{15}O_4 \cdot FeCl_4$, gelbbrauner Nd. aus dem Chlorid, metallisch, grün glänzende Blättchen aus Eg., die sich bei 225° dunkel färben und sich dann langsam zers. — Anhydrohydrobromid, $C_{18}H_{15}O_4Br \cdot H_2O$, grün glänzende, mkr. Nadeln. — Anhydrocadmiumbromid, $C_{18}H_{15}O_4 \cdot CdBr_2$, hellbrauner Nd. —

7,4,5'-Trimethoxy-4,3-indenobenzopyranol-(1,4). Saures Anhydrosulfat, $C_{19}H_{17}O_4$, HSO_4 , H_2O (XII.), aus Tetramethyldihydrobrasilein erhalten, gelbbraune Krystalle aus Eg. — Anhydrohydrochlorid, $C_{19}H_{17}O_4Cl$, $3H_2O$, orange Nadeln. — Chloroplatinat, $(C_{19}H_{17}O_4Cl)_2PtCl_4$, $2H_2O$, braungelber, amorpher Nd. — Anhydroferrichlorid, $C_{19}H_{17}O_4$, $FeCl_4$, braune Blättchen aus Eg. — 4',5'-Dioxy-7-methoxy-4,3-indenobenzopyranol-(1,4). Saures Anhydrosulfat, $C_{17}H_{15}O_4$, HSO_4 , $2H_2O$, aus Dimethylbrasilein (das wahrscheinlich Monomethylverb. enthielt), Krystalle aus Eg. — Die Ferrichloridverb. hat die anormale Zus. $(C_{17}H_{15}O_4Cl)_2$, $FeCl_3$, H_2O , braungüne Krystalle aus Eg. — 5'-Oxy-7,8,4'-trimethoxy-4,3-indenobenzopyranol-(1,4). Anhydroferrichlorid, $C_{19}H_{17}O_5$, $FeCl_4$, aus Tetramethylhämätein, orangebraune, mkr. Prismen aus Eg. — 7,8,4',5'-Tetramethoxy-4,3-indenobenzopyranol-(1,4). Anhydroferrichlorid, $C_{20}H_{19}O_5$, $FeCl_4$, aus Pentamethyldihydrohämäteinol, braune Nadeln aus Eg., F. 190°.

Zu einem Vera. einer Synthese des 7,4',5'-Trimethoxy-4,3-indenobenzopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorids wurden 5 g 5,6-Dimethoxyhydrindon in 100 ccm Lg. mit 12 g Ameisensäureester und 10 g Natriumamid behandelt; nach $\frac{1}{3}$ -stdg. Erwärmen wurde mit Eis behandelt und die wss. Schicht mit HCl angesäuert; das gebildete 5,6-Dimethoxy-2-oxymethylen-1-hydrindon, $C_{19}H_{17}O_4$, gelbe Nadeln aus Essigester, F. 170° (nach dem Erweichen bei 155°) gibt beim Digerieren mit PCl_5 , Aufgießen auf Eis u. Ausziehen mit Ä. 5,6-Dimethoxy-2-chlormethylen-1-hydrindon, $C_{19}H_{17}O_3Cl$, feste M. aus Ä., F. 155°. Bei der Einw. dieses Chlorderivats auf Mononatriumresorcin entsteht nun statt des erwarteten Äthers des Resorcins 2',4'-Dioxy-5,6-dimethoxy-2-benzal-1-hydrindon (Journ. Chem. Soc. London 91. 1097; C. 1907. II 601).

Oxydationen mit Wasserstoffsperoxyd. $\alpha,4,2',5'$ -Tetraoxy- β' -phenoxy- $\beta,2,5$ -chinoylisobuttersäure, $C_{18}H_{14}O_9$ (XIII.), entsteht bei der Einw. von 20 ccm 30%ig. Wasserstoffperoxyd auf die Suspension von 14 g Brasilein in 130 ccm Eg.; man erwärmt langsam auf 50°, filtriert und läßt stehen; braune Nadeln aus Eg.; l. in Ameisensäure; l. in k. wss. Na_2CO_3 oder KOH; die rotbraune Lsg. in verd. NH_3 wird an der Luft braun, blau u. schließlich violett; zeigt noch andere Farbbrk. — Die gekühlte Lsg. von 8 g Trimethylbrasilein in 50 ccm Eg. vermischt man mit 7 ccm 30%ig. H_2O_2 , wobei man die Temperatur auf 40–45° hält; zur halbfesten M. setzt man 3 Vol. A. und wäscht die Krystalle mit A.; das Lacton der 2',2,5-Trioxy- $\alpha,4,5'$ -trimethoxy- β' -phenoxy- β -phenylisobuttersäure, $C_{19}H_{20}O_8$ (XIV.), bildet fast farblose Nadeln aus Eg, F. ca. 218–220°, ist bei 10 mm unzers. destillierbar, wl. in h. A., Eg., fast unl. in k. A., Bzl., Chlf. — Monoacetylverb., $C_{21}H_{22}O_9$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 113–114°, ll. in A., Bzl., wl. in PAe.; l. in wss. KOH. — Bei der Oxydation von Trimethyldihydrobrasilein entsteht dasselbe Lacton. — Die Methylierung des Lactons durch Methylsulfat führt zum $\alpha,2,4,5,2',5'$ -Hexamethoxy- β' -phenoxy- β -phenylisobuttersäuremethylester, $C_{22}H_{30}O_9$, farblose Prismen aus verd. Methylalkohol, F. 91°, der erst durch 1-stdg. Kochen mit einem großen Überschuß von methylalkoh. KOH hydrolysiert wird; die isolierte Hexamethoxysäure, $C_{22}H_{32}O_9$, bildet vierseitige Tafeln aus verd. Methylalkohol mit $1H_2O$, F. 100–102° (nach dem Erweichen bei ca. 95°) bei schnellem Erhitzen; einbasische Säure; Ag- $C_{22}H_{32}O_9$, weißer Nd. — Tetramethyldihydrobrasilein liefert bei der Oxydation 2',2-Dioxy- $\alpha,4,5,5'$ -tetramethoxy- β' -phenoxy- β -phenylisobuttersäurelacton, $C_{20}H_{22}O_8$, fast farblose Nadeln aus A., F. 160°; löst sich erst beim Erwärmen in Na_2CO_3 . (Proceedings Chem. Soc. 24. 148. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1115–62. Juni. Manchester. Univ.)

FRANZ.

C. Schall, Über organische und geschmolzene Salze. (Eine Leitfähigkeitsstudie.)

Die Superhaloide quaternärer, völlig substituierter Ammoniumsalze schmelzen meist bei so niedriger Temperatur (unterhalb 100°), daß eine Unters. ihres elektrischen Leitvermögens nach der üblichen Wechselstrommethode auf keine erheblichen

Schwierigkeiten stößt. Der Vf. bediente sich kleiner U-förmiger Widerstandsgefäße, die nur 1–2 ccm der Fl. faßten. Wie besondere Verss. zeigten, ist die thermische Dissoziation der verwendeten Präparate in freies Jod unterhalb 100° nur außerordentlich gering. Der Widerstand ergab sich am F. weit geringer als bei den meisten übrigen organischen Fl., er sinkt mit steigender Temperatur sehr genau der Formel von HINRICHSSEN u. RASCH (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 41; C. 1908. I. 702). Der Zusatz von freiem Jod erhöht die Leitfähigkeit sehr bedeutend.

Zur Unters. gelangten neu hergestellte *Alkylchinoliniumtrijodide* der Formel $C_nH_{2n+1}N(B)J_3$, und zwar das *n-Propyl-*, *n-* u. *i-Butylderivat*. Die Monojodide wurden durch längeres Erhitzen von Chinolin mit den Alkyljodiden im Wasserbade dargestellt. Das mehrfach aus A. umkrystallisierte Prod. wurde in Aceton suspendiert und mit der berechneten Jodmenge geschüttelt. Die erzeugten Trijodide krystallisieren sehr gut aus Ä.-A. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 397–405. 24/7. [21/6.] Leipzig. Physik-chem. Inst.) SACKUR.

M. Padoa und G. Scagliarini, *Katalytische Wirkungen fein verteilter Metalle auf stickstoffhaltige Verbindungen*. Im Anschluß an die Verss. von PADOA und CARUGHI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 113; C. 1906. II. 1011) haben Vff. Nickel auf Tetrahydrochinolin einwirken lassen und dabei Skatol erhalten; als Zwischenprod. bildet sich *Methyl-* oder *Äthylanilin*, bzw. weniger wahrscheinlich *Propylanilin*. Am zweckmäßigsten erwies es sich, in der von PADOA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 818; C. 1907. II. 468) beschriebenen Weise Tetrahydrochinolin mit Nickel in einem Bohr 12 Stdn. auf 275–280° zu erhitzen. Das dabei erhaltene Prod. erwies sich nach F., Geruch, Farbenrkk. als Skatol. Letzteres gibt nach einer neuen Rk. von CIUSA mit Chloranil in äth. Lsg. eine Rosafärbung, *Methylketol* unter denselben Bedingungen eine Violettfärbung. Identifiziert wurde das Skatol noch durch sein *Pikrat*, $C_9H_9N \cdot C_6H_4O_7N_5$. Außer Skatol wurde neben unverändertem Tetrahydrochinolin noch *Phenol* (?) und *Chinolin* aufgefunden. — Bei 330° lieferte Tetrahydrochinolin, im Einschmelzrohr mit Ni erhitzt, nur ganz geringe Spuren von Skatol. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 728–31. 6/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Amedeo Herlitzka, *Calorimetrische Untersuchungen über die Eiweißfällung*. Als wichtigste Ergebnisse der Unters. sind die folgenden hervorzuheben. Bei der Aussalzung von Eiweiß durch Ammoniumsulfat ist keine Wärmetönung zu beobachten; hingegen ist eine solche nachweisbar bei der Fällung von Eiweiß mit $AgNO_3$. Diese Wärmetönung kann sowohl positiv als negativ sein. Wenn bei der Fällung viel Silber niedergeschlagen ist, so erhält man negative Werte. Zu dieser Wärmetönung tragen eine positive und eine negative Tönung bei; erstere ist der Eiweißfällung, letztere der Absorption des Silbers durch das Eiweiß zuzuschreiben. Die Fällungswärme des Eiweißes bei $AgNO_3$ -Fällung beträgt 4,1794 Cal. per g Eiweiß. — Die Adsorptionswärme des Ag beträgt –16,6727 Cal. pro g $AgNO_3$ und –3000 Cal. pro Mol. (Biochem. Ztschr. 11. 481–92. 11/7. [7/6.] Turin. Physiol. Inst.) ROMA.

A. L. Lumière und A. Seyewetz, *Über die Erscheinungen der Fällung und Unlöslichmachung der Gelatine*. Vff. studierten die folgenden 4 Fragen. 1. Welche Körper fällen die Gelatine? Bestehen gewisse Beziehungen unter diesen Körpern? — 2. Welche Zus. besitzt die gefällte Gelatine? — 3. Welche Körper machen die Gelatine unl., ohne sie zu fällen? — 4. Besteht eine Beziehung zwischen der letzteren Erscheinung und der Fällung? Die Ergebnisse der zum Zweck der Aufklärung dieser 4 Punkte unternommenen Unters. waren folgende. Durch die

Fällung der Gelatine mittels anorganischer und organischer Körper werden entweder Substanzen erzeugt, welche in h. W. l. sind und die Zus. und Eigenschaften der ursprünglichen Gelatine zeigen, oder solche Substanzen gebildet, die in h. W. unl. sind u. in ihrer Zus. u. ihren Eigenschaften von der ursprünglichen Gelatine nicht unerheblich abweichen. Diejenigen anorganischen Körper, welche Substanzen der ersten Gruppe bilden, sind nicht sehr zahlreich u. bestehen sämtlich aus Alkalisalzen, ausgenommen die Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure oder die Gemische von Phosphorsäure und Natriumwolframat, bezw. Ammoniummolybdat. Die Wrkg. dieser letzteren Verbb. ist insofern von derjenigen der Alkalisalze verschieden, als diese nur als sehr konz. Lsgg. zu fällen vermögen, während die Phosphorwolfram- und -molybdänsäure auch als verd. Lsgg. reagieren. Außerdem löst sich die durch die letztgenannten Körper gefällte Gelatine beim Verdünnen der Lsg. mit W. nicht, während die durch die Alkalisalze gefällte Gelatine durch einfaches Verdünnen mit k. W. wieder in Lsg. geht.

Die organischen Substanzen, welche mit den Gelatinelsgg. in h. W. l. Ndd. liefern, gehören sämtlich der Klasse der *Phenole* an; es sind dies Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Brenzcatechin, Orcin, Pyrogallussäure, Monochlorhydrochinon, Pikrinsäure, Chlorphenol u. die Naphtholsulfosäuren, also sämtlich Körper von saurer Rk. Diejenigen Substanzen, welche die Gelatine in einen in h. W. unl. Körper verwandeln, scheinen die gemeinsame Eigenschaft zu besitzen, direkt oder in Ggw. von W. Sauerstoff liefern zu können. Zu den anorganischen Verbb., welche in den Gelatinelsgg. in h. W. unl. Ndd. erzeugen, gehören Chlor, Brom, Ferrisalze, Uranisalze, Mangansalze und Permanganate, Gold- und Platinchlorid, während von organischen Verbb. nur das Tannin einen in h. W. unl. Nd. erzeugt. Es machen die Gelatine in h. W. unl., ohne sie zu fällen, von anorganischen Verbb. die Salze des Chromsesquioxids, von organischen Verbb. Formaldehyd, Chinon, Chinhydrin, Chinonchlorimid und die Oxydationsprodd. des Brenzcatechins, Hydrochinons, der Gallussäure, Pyrogallussäure und des Monochlorhydrochinons. Bei der Unlöslichmachung der Gelatine durch Mineralsalze scheint es sich nicht allein um eine Oxydationserscheinung zu handeln, vielmehr fixiert die Gelatine auch eine gewisse Menge des Oxyds, wenn dasselbe sich in kolloidaler Form bilden kann. Bei der Unlöslichmachung der Gelatine durch organische Substanzen scheint die Oxydation der Gelatine von einer Fixierung des organischen Restes begleitet zu sein. Die durch Formaldehyd unl. gemachte Gelatine gibt wenigstens beim Kochen mit W. Formaldehyd ab, dagegen läßt sich bei der Unlöslichmachung durch Chinon die Fixierung des organischen Restes nicht in unzweideutiger Weise nachweisen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 743—50. 20/6.) DÜSTERBEHN.

A. Etard und A. Vila, *Untersuchungen über die Protoplasmahydrolyse*. Vff. weisen auf einige Schwierigkeiten bei der Plasmahydrolyse hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1155—56. [1/6.*]) GUGGENHEIM.

Physiologische Chemie.

A. Bach und J. Tscherniack, *Zur Reinigung der Peroxydase*. Peroxydaselsgg. lassen sich am besten durch Ausfällen der Verunreinigungen mit Bleiacetat, Entfernen des Bleis mit Soda und nachträgliche langandauernde Dialyse reinigen. Es wurden so aus 30 kg weißen Rüben, welche besonders viel *Peroxydase* enthalten, 0,78 g eines leichten, grauweißen Pulvers erhalten, welches nur noch 1,47% Asche enthielt und das außerordentlich hohe Aktivierungsvermögen 22,7 zeigte. Das Präparat enthielt ferner 3,44% N, gab Biuret- und Xanthoproteinreaktion, nicht aber

die MILLONsche Probe und entwickelte beim Erhitzen Pyrrol und eine stark alkal. reagierende Base. Die so gereinigte Peroxydase wurde erst durch 18 Minuten langes Erhitzen im siedenden Wasserbade zerstört, während die ursprüngliche Substanz bereits nach 3 Minuten vernichtet war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2345—49. 11/7. [20/6.] Genf. Privatlab. u. Univ.-Lab.)

MEISENHEIMER.

J. Grüß, *Abhandlungen über Enzymwirkungen*. Im stärkerführenden Parenchym der *Kartoffel* ist ein durch Erwärmen mit A. leicht zerstörbarer Körper mit oxydasischen Eigenschaften enthalten. Die *Oxydase* der Rindenzone ist gegen A. widerstandsfähiger als die des Parenchyms. Bei der B. von Wundperiderm tritt als erste Änderung eine verstärkte Oxydasereaktion auf. — Cu_2O kann Oxydase-, Katalase- und Peroxydasewrkg. ausüben, indem es beim Schütteln mit Luft und Guajacslg. diese bläut, mit H_2O_2 Sauerstoff entwickelt und mit H_2O_2 + Guajacslg. intensive Blaufärbung hervorruft. — Capillaranalytische Versuche führen zu dem Schluß, daß der Zellsaft der Parenchymzellen der Kartoffelknolle ein als Oxydase u. Peroxydase fungierendes Enzym enthält, welches sich nicht in beiden Einzelbestandteile trennen läßt. Außerdem findet sich darin eine *Antioxydase*, die widerstandsfähiger als die Oxydase ist. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 31. 317—18. 16/7. 330—31. 23/7.)

MEISENHEIMER.

E. Perrot und E. Tassilly, *Chemische Untersuchung einer zuckerhaltigen Graminee der Hirse*. Es handelt sich um die in den sumpfigen Gebieten des mittleren Niger wachsende Hirse, *Panicum stagninum*, deren wss. Auszug den Eingeborenen als Getränk — *Kundu-hari* —, in eingedickter Form als Nahrungsmittel — *Katu* — dient. Die chem. Unters. dieser Hirse ergab einen Gehalt von 10% Saccharose u. 7% reduzierender Zucker, berechnet als Glucose, die Abwesenheit von Glucosiden u. Invertin u. die Ggw. von Emulsin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 740—42. 20/6.)

DÜSTERBEHN.

M. Hollrung, *Untersuchungen über die Ursache der im staatlichen Versuchsweinberg Zscheiplitz auftretenden Chlorose*. Vf. folgert aus seinen Unters., daß die Chlorose der veredelten *Weinreben* in Zscheiplitz auf allgemeine Unterernährung (*Penuria generalis*), hervorgerufen durch den ungünstigen physikalischen Zustand des sehr feinkörnigen Bodens, auf die größere Empfindlichkeit der veredelten Reben u. auch auf den hohen CaCO_3 -Gehalt des Bodens zurückzuführen ist. Ein näheres Eingehen auf die sehr ausgedehnten Verss. zur Feststellung des Einflusses der als Ursache der Chlorose in Betracht kommenden biologischen, physiologischen, chemischen und physikalischen Faktoren, sowie auf die Erörterung der Erfolg versprechenden Bekämpfungsmittel ist an dieser Stelle nicht angängig. (Landw. Jahrb. 37. 497—616. 4/6. Halle a. S.)

MACH.

A. Maige und G. Nicolas, *Einfluß der Konzentration einiger Zuckerlösungen auf die Respiration*. Bohnen- und Linsenkeimlinge wurden in verschiedenen konz. Lsgg. verschiedener Zucker (Glucose, Lävulose, Saccharose, Maltose, Lactose) kultiviert. Die hierbei entwickelte Atmungsintensität wurde gemessen durch die Sauerstoffabsorption (normale Respiration) und durch die CO_2 -Entw. (intramolekulare Respiration). Ferner wurde die Turgescenzzunahme (durch Best. des Gesamtgewichts) und die Zunahme des Zuckergehalts (durch Best. des Trockengewichts) ermittelt. Es zeigte sich, daß der Einfluß der Zuckerlsgg. auf die Zellatmung sich aus zwei positiv wirkenden Faktoren zusammensetzt, der Turgescenz und dem Zuckergehalt der Zellen. Bei steigender Konzentration der umgebenden Lsg. sinkt die erstere und steigt der letztere. Der letztere Einfluß ist der vorherrschende, deshalb findet

bei höherer Konzentration eine Steigerung der Atmungsintensität statt. Die Variationen der Turgescenz haben einen viel geringeren Einfluß auf die intramolekulare Atmung als auf die normale. Die normale Atmung erfährt bei höherer Konzentration der Lactose infolge der verringerten Turgescenz eine Abnahme, die sich in einer verminderten Sauerstoffabsorption zeigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 139—42. [13/7.*])
GUGGENHEIM.

Eva Mameli und Gino Pollacci, *Newere Untersuchungen über Chlorophyll-photosynthese*. Vff. haben die Unterss. von FR. L. USHER und J. H. PRIESTLEY (Proceedings of the Royal Society 77. Serie B. 1442; 78. 318; C. 1906. I. 1442; II. 1851) einer kritischen Prüfung unterzogen. Erwiesen ist nach den Vff. bisher nur, daß mit dem Assimilationsvorgang eng verknüpft die Ggw. von Formaldehyd ist, wie von POLLACCI schon 1899 (Atti Ist. Botan. Pavia 1899. 7. 8), später von GRAFE (Österr. Botan. Ztschr. 1906. Nr. 8) u. von KIMPFILIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 1907) gezeigt worden ist. Ferner ist festgestellt, daß der Formaldehyd in den Chloroplasten und vor allem in ihren peripherischen Schichten lokalisiert ist, wie es von KIMPFILIN mit dem SCHIFFSchen Reagens, sowie von USHER und PRIESTLEY mikrochemisch nachgewiesen wurde. Alle anderen Behauptungen der englischen Forscher entbehren nach den Vff. der experimentellen Begründung. Zu demselben Ergebnis wie Vff. ist auch EWART (Proceedings of the Royal Society 80. Serie B. 30; C. 1908. I. 869) bei einer Prüfung der Verss. von USHER und PRIESTLEY gelangt, jedoch können Vff. EWART darin nicht beistimmen, daß die B. von Formaldehyd mehr oder weniger ein zufälliger Vorgang ist, der mit der Photosynthese in keinen bestimmten Beziehungen steht. Nach Ansicht der Vff. steht die Ggw. von Formaldehyd in nahem Verhältnis zum Assimilationsprozeß. (Atti B. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 739—44. 6/6.)
ROTH-Cöthen.

G. André, *Zur vergleichenden Entwicklung der Knollen und Wurzeln*. Während der Aschengehalt von Knollen u. fleischigen Wurzeln bei zunehmendem Alter der Pflanzen im allgemeinen eine Abnahme erfährt, konstatiert Vf. ein abnormales Verhalten beim Wachstum gut gedüngter Kartoffeln. Im Laufe zweier Monate bleibt die *Gesamtasche der Knollen* ungefähr dieselbe. Im Prozentgehalt an Phosphorsäure und Stickstoff zeigt sich, auch im Gegensatz zur Regel, kein Parallelismus. Der prozentuale N-Gehalt erfährt durch die Düngung keine Erhöhung. Während bei den Knollen gut gedüngter Kartoffeln der prozentuale Aschengehalt etwa um $\frac{1}{3}$ höher als bei Knollen, die auf gewöhnlichem Boden kultiviert waren, ist der *Aschengehalt der Wurzeln* bei gewöhnlicher Kultur höher als bei intensiver Düngung. Der prozentuale Aschengehalt zeigte sich in letzterem Falle bei vorgeschrittenem Wachstum erhöht. Der Phosphorsäure- u. N-Gehalt zeigte auch bei den Wurzeln keinen Parallelismus. Letzterer bleibt konstant, ersterer vermindert sich um die Hälfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1420—23. [29 6.*])
GUGGENHEIM.

Oskar David, *Über den Farbstoff und Eisengehalt des Blutes. Experimentelle und klinische Untersuchungen*. Nach den Verss. des Vfs. ist das bei Gesunden konstante Verhältnis zwischen Fe- und Hämoglobingehalt in pathologischen Fällen experimentell beeinflussbar. Zwischen den Chlorosen u. sonstigen Anämien scheint der Gegensatz zu bestehen, daß bei ersteren der Fe-Gehalt des Blutes öfters erhöht, bei letzterem manchmal verringert ist. Der bei myelogener Leukämie auftretende herabgesetzte Fe-Gehalt besteht bei lymphatischer Leukämie nicht. Diabetes liefert schwankende Werte. Die Eisenbest. im Blute geschah mit dem JOLLESchen Ferrometer, die Hämoglobinbest. mit dem FLEISCHL-MIESCHERSchen Hämometer. (Pharm. Post 41. 561—62. 30/6. Bonn. Lab. der med. Klinik der Univ.)
GUGGENHEIM

Hermann Hohlweg und Hans Meyer, *Quantitative Untersuchungen über den Reststickstoff des Blutes*. Der Reststickstoff (nicht koagulable Teil der N-haltigen Blutbestandteile) wurde nach der Entweißung mit 1%ig. Essigsäure und 5%ig. Monokaliumphosphatlg. in 3 Fraktionen bestimmt. 1. N in dem mit Tannin fällbaren Bluteil (Albumosen-N?). 2. Harnstoff-N und 3. N im Tanninfiltrat minus Harnstoff-N (Aminosäuren-N). Es wurde der Gesamtstickstoff u. der N dieser drei verschiedenen Fraktionen beim hungernden und verdauenden Hunde miteinander verglichen. Bei beiden macht der Harnstoff-N den Hauptbestandteil (73%) aus. Der Gesamtstickstoff zeigt beim verdauenden Hund eine in weiten Grenzen schwankende Erhöhung. Diese ist namentlich bedingt durch eine Erhöhung des Harnstoff-N (um 50%) und des N des Tanninfiltrats (um 82%). Der N der Tanninfällung zeigt ein inkonstantes Verhalten. Es gelang nicht, durch Verfütterung eines albumosereichen Materiales (WITTES Pepton) oder von noch stärker abgebauten, mit Tannin nicht mehr fällbaren Eiweißderivaten (mit Pankreatin abgebautes Wittepepton) eine Erhöhung der mit Tannin fällbaren (Albumosen-) Fraktion resp. der mit Tannin nicht fällbaren (Aminosäuren-) Fraktion zu erzielen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 381—403. Juni. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)

GUGGENHEIM.

Ernst Freund, *Zur Frage des Albumosengehaltes des Blutes*. Antwort auf die Entgegnung von E. ABDERHALDEN (vergl. S. 81). (Biochem. Ztschr. 11. 541—42. 11/7. [9/6.] Wien. Chem. pathol. Lab. d. K. K. Krankenanst. „Rudolf-Stiftung.“)

RONA.

Gr. Slavu, *Einfluß des Amylnitrits auf die roten Blutkörperchen*. In vitro in vivo wurden beträchtliche Dosen Amylnitrit in Blut eingeführt. Es war von andern Forschern angenommen worden, daß der hierdurch verursachten Methämoglobinisation und Hämolyse ein Freiwerden von O aus den Blutkörperchen vorausgeht. Durch getrennte Best. des Plasmasauerstoffs und des Blutkörperchensauerstoff gelang es hingegen dem Vf., zu beweisen, daß die Blutkörperchen auch nach der Vergiftung sämtlich Sauerstoff enthielten, während im Plasma fast kein Sauerstoff gelöst war. Selbst bei toxischen Dosen haftet der Sauerstoff an den Blutkörperchen. Der infolge der Vergiftung eingetretene Tod dürfte also nicht allein durch O-Mangel bedingt sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 148—49. [13/7.].)

GUGGENHEIM.

E. P. Pick und E. Pribram, *Beiträge zur Kenntnis ätherempfindlicher und ätherlöslicher Substanzen des Blutserums und ihr Einfluß auf einige Immunitätsreaktionen*. Die Vf. kommen zu folgenden Resultaten. Die spezifische Präcipitinreaktion u. die damit zusammenhängende Komplementreaktion kann durch Ätherextraktion des Serums in der Weise beeinflußt werden, daß diese Rk. gesteigert (Rinderserum) oder abgeschwächt wird (Hundeserum, Menschenserum) oder unbeeinflusst bleibt (Pferdeserum). Durch Zusatz von Ätherextrakt kann der Zustand des nativen Rinderserums wieder hergestellt werden. Kolloidfällende Sera (Luesserum, Rinderserum) verlieren diese Eigenschaft durch Ätherextraktion. An der Niederschlagsbildung haben hauptsächlich äther-, alkohol-, alkohol-äther- u. chloroformlösliche Körper Anteil. Eiweißkörper scheinen in größeren Mengen daran nicht beteiligt zu sein. Luesserum behält nach Ätherextraktion nicht bloß die Fähigkeit, die WASSERMANNsche Komplementablenkungreaktion zu geben, sondern wird sogar befähigt, an sich, ohne Organextrakt, in intensiver Weise Komplement zu binden. Dieser komplementbindende Serumbestandteil ist verschieden von dem lecithinfällenden. (Biochem. Ztschr. 11. 418—42. 11/7. [27/5.] Wien. K. K. Serotherapeut. Inst.)

RONA.

Kurt Meyer, *Über den Mechanismus der Saponinhämolyse*. RANSOM hatte

nachgewiesen (Dtsch. med. Wochenschr. 27. 194; C. 1901. 1112), daß das Cholesterin Saponin zu binden vermag. In diesem Vorgang sieht er die Ursache der Saponinhämolyse, die eintreten soll, wenn sich sämtliches Blutkörperchencholesterin an das Saponin gebunden hat. Vf. prüft die Widerstandskraft der Blutkörperchen verschiedener Tiere (Pferd, Kaninchen, Schwein, Hammel, Rind) und findet eine mit steigendem Cholesteringehalt zunehmende Resistenz. Da sich aber durch Hemmungsverss. auch eine Affinität des Saponins zum Lecithin nachweisen läßt, kommt Vf. zu folgender, von der Ansicht RANSOMS etwas verschiedenen Vorstellung über den Mechanismus der Saponinwrkg.: Die Saponinhämolyse ist eine Auflösung des Lecithins im Saponin, wobei ein Teil des Saponins an das Cholesterin, zu dem es vielleicht eine etwas größere Affinität besitzt als zum Lecithin, gebunden wird. Je höher der Gehalt des Blutkörperchens an Cholesterin ist, um so mehr Saponin wird von diesem gebunden und für das Lecithin unschädlich gemacht, d. h. um so größere Mengen sind zur Hämolyse erforderlich. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 357—64. Juni. Straßburg. Inst. für Hygiene u. Bakteriologie.) GUGGENHEIM.

L. v. Liebermann, *Können Antigene Amboceptoren binden?* In einer kritischen Analyse der Arbeiten von I. BANG und I. FORSSMAN (vgl. Biochem. Ztschr. 9. 338; C. 1908. I. 1940) kommt Vf. zu dem Resultat, daß diese nicht geeignet sind, die EHRLICHsche Seitenkettentheorie zu stürzen. (Biochem. Ztschr. 11. 405—17. 11/7. [29/5.] Budapest.) RONA.

Ivar Bang, *Cobragift und Hämolyse*. 1. Mitteilung. Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. zu dem Schlusse, daß das Cobralecithid von KYES unmöglich ein reines Präparat sein kann. Ob es aus einer Mischung von Gift und Aktivator besteht oder eine chemische Verb. darstellt, ist eine offene Frage. Welcher dieser Aktivator ist, geht aus KYES' Arbeiten nicht hervor; man kann an zersetzte Phosphatide und Fette, bezw. Seifen denken. Weitere Verss. des Vfs. (cf. Original) zeigen, daß das Monophosphatid Lecithin unmöglich etwas mit der Aktivierung des Cobragiftes zu tun hat. Ein Cobralecithid im Sinne KYES' kann demnach überhaupt nicht existieren, und dieser Begriff ist als unzutreffend fallen zu lassen. Sieht man von den Fetten und Seifen ab, so ist unter den gesamten Lipoidstoffen nur das Kephalin vielleicht ein Aktivator; doch sprechen mehrere Tatsachen gegen die Aktivatornatur des Kephalsins. (Biochem. Ztschr. 11. 521—37. 11/7. [26/5.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

H. J. Hamburger, *Permeabilität von Membranen in zwei entgegengesetzten Richtungen*. Die Magenmucosa eines seit 3 Tagen toten Tieres (wie auch eine solche, die einer kochenden Salzlsg. ausgesetzt war) läßt W. und Pepsin, wie auch Trypsin, Trypsinogen, Glucose, Kochsalz in größerem Maße in der Richtung Bindegewebe → Epithel als umgekehrt durchgehen. Diese Erscheinungen wurden auch bei der Darmmucosa eines längst verstorbenen Tieres beobachtet, und zwar auch dann, nachdem letztere einige Stunden mit 10%ig. Formalinlsg. behandelt worden war. Auch andere tote tierische Membranen (Muscularis des Magens, Pleura pulmonalis, Fruchthüllen von Embryonen) lassen ähnliche Erscheinungen erkennen. Diese Verschiedenheit der Permeabilität in zwei entgegengesetzten Richtungen ist auch bei künstlichen Doppelmembranen (Pergamentpapier und Chromateiweiß, Pergamentpapier-Kollodium) zu konstatieren. Näheres cf. Original. (Biochem. Ztschr. 11. 443—80. 11/7. [29/5.] Groningen. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

G. Patein, *Einfluß der Reaktion des Blutplasmas auf die Fibrinbildung*. Kalk-

salze koagulieren das mit Essigsäure angesäuerte Oxalatplasma nicht. Wenn die Wrkg. der Essigsäure mehrere Stunden dauerte, wird auch bei erneuter Alkalinisierung (mit CaCO_3) keine Koagulation hervorgerufen. Dieses Verhalten ist bedingt durch die Schädigung des Fibrinfermentes in der sauren Lag. denn die Koagulation findet sofort statt, wenn man arteigenes oder artfremdes Serum zufügt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 518—22. 1/6.) GUGGENHEIM.

Dan. B. Joseph und S. J. Meltzer, *Eine Vergleichung der Giftigkeit der Chloride des Magnesiums, Calciums, Kaliums und Natriums.* (Vorläufige Mitteilung) Bei Einführung der Salzlsgg. in die Vena jugularis, Vena femoralis, Vena splenica und intraarteriell durch die Carotis bei Hunden erfolgte der Tod, wenn das Tier pro kg erhielt von MgCl_2 2,2 ccm (inklusive Krystallwasser), von CaCl_2 4 ccm, KCl 6,23 ccm, NaCl 63,24 ccm, oder auf wasserfreies Salz berechnet: MgCl_2 0,223, CaCl_2 0,444, KCl 0,464 und NaCl 3,7 pro kg Körpergewicht. Der Unterschied in der Giftigkeit beruht wesentlich in der spezifischen Wirksamkeit der Kationen. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 244. 11/7. [20/6.] New-York. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research. Dep. of Physiol. and Pharmacology.) BRAHM.

J. Auer und S. J. Meltzer, *Über den Einfluß des Calciums auf die Pupille.* Durch Injektion von Calciumchloridlsgg. durch die Jugularvene von Kaninchen haben Vf. stets eine Verengerung der Pupille konstatiert. Atropin, intravenös oder durch Instillation appliziert, war nicht imstande, die Calciummyosis zu beeinträchtigen, Cocain verhielt sich ebenso. Ä., besonders bei subcutaner Injektion, wirkt bis zu einem gewissen Grad antagonistisch. Auch Adrenalin kann bei Kaninchen, bei denen das obere Halsganglion entfernt war, die Calciummyosis nicht überwinden. Erst nach Sistierung der Calciuminfusion tritt deutlich die Adrenalinwrkg. ein. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 245. 11/7. [20/6.] New-York. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research. Dep. of Physiol. and Pharmacology.) BRAHM.

Oscar Loew, *Über die physiologische Wirkung des Dicyandiamids.* Dicyandiamid, das sich bei alkal. Rk. einer Cyanamidlsg. oder aus Calciumcyanamidlsg. durch w. W. bildet, zeigt sich nach Verss. des Vfs. für viele Bodenbakterien als ungünstige N-Quelle. Junge Gerstenpflanzen von 14—16 cm Höhe in eine 0,5%ige Dicyandiamidlsg. gebracht, zeigen nach 2 Tagen eine nach abwärts fortschreitende Verwelkung. *Eleoidea canadensis* wurde durch 0,2%ige Lag. des Dicyandiamids nicht geschädigt, sondern verwendete dasselbe als N-Quelle. Gegen niedere Organismen zeigt Dicyandiamid eine auffallende Indifferenz. Für Wirbeltiere ist Dicyandiamid ebenfalls kein Gift. Eine Maus von 20 g Gewicht zeigte nach subcutaner Injektion von 40 mg Dicyandiamid (= 2 g pro kg Körpergewicht) nicht einmal vorübergehende Erkrankung. Im Gegensatz hierzu ist das Dicyandiamidin nicht ungiftig. Unter Berücksichtigung der giftigen Wrkg. des Cyanamids u. der physiologischen Indifferenz des Dicyandiamids versucht Vf., die Frage der Konstitution des letzteren zu entscheiden, für welches 5 Strukturformeln aufgestellt sind. Vf. glaubt sich zu der Annahme berechtigt, daß der schwach saure Charakter des Dicyandiamids durch die Imidringformel besser dargestellt wird. Auch scheint das Verhalten gegen Bakterien dafür zu sprechen. (Chem.-Ztg. 32. 676—77. 15/7.)

BRAHM.

E. Friedmann, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper.* 7. Mitteilung. *Über die Bildung von Acetessigsäure aus Isovaleriansäure bei der Leberdurchblutung.* In früheren Mitteilungen (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 151; C. 1908. I. 969. 970. 971. 2050) war dargetan worden, daß die verzweigten methylierten Aminosäuren mit tertiärem Wasserstoff in β -Stellung zur Carboxyl-

gruppe in hervorragender Weise vom Tierkörper ausgenutzt werden können. Im Anschluß an diese Verss. u. an die von EMBDEN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 129; C. 1906. I. 1670—71) beobachtete B. von Acetessigsäure aus Isovaleriansäure prüft Vf. die α -Oxyisovaleriansäure, $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, die β -Oxyisovaleriansäure, $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, Brenzweinsäure, $\text{COOH}\cdot\text{CH}\cdot(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, und die Citramalsäure, $\text{COOH}\cdot(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, auf ihre Fähigkeit bei Durchblutungsversuchen an der überlebenden Leber Acetessigsäure zu bilden. Von den untersuchten SS. zeigte sich nur die β -Oxyisovaleriansäure imstande, Acetessigsäure zu bilden. Sie kommt daher allein in Betracht als Zwischenprod. beim Übergang von Isovaleriansäure in Acetessigsäure. Hingegen scheint der Abbau der Isopropylgruppe der Isovaleriansäure im Tierkörper nicht auf dem Wege der Oxydation einer Methylgruppe zur Carboxylgruppe und nachträglicher Eliminierung der entstandenen Carboxylgruppe zu verlaufen, da weder Brenzweinsäure noch Citramalsäure in Acetessigsäure übergehen.

β -Oxyisovaleriansäure; 62,5 g Jodessigester werden mit 21,2 g Aceton unter guter Kühlung binnen 9 Stdn. auf 19 g geraspeltes Zn getropft. Nach 24stdg. Stehen u. 3stdg. Erwärmen wird das Reaktionsgemisch mit k. H_2SO_4 zersetzt. Die wss. Fl. wird mit Ä. ausgezogen, mit NaHSO_3 - und mit Na_2CO_3 -Lsg. geschüttelt, getrocknet und nach dem Abdestillieren des Ä. unter vermindertem Druck fraktioniert. Bei 13 mm und 68—69° gehen 22,5 g eines Gemisches von Jodessigester und β -Oxyisovaleriansäure über. Diese werden mit 12 g KOH in 50 ccm W. in der Wärme verseift. Nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 wird das Gemisch von Jodessigsäure und Oxyisovaleriansäure mit Ä. extrahiert. Der sirupöse Rückstand des Extraktes wird in 1 l W. mit Ag_2O gesättigt. Aus der wss. Lsg. werden 11,9 g Silbersalz der β -Oxyisovaleriansäure erhalten, die aus W. umkristallisiert wurden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 365—70. Juni. Berlin. I. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

E. Friedmann, Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper. 8. Mitteilung. Über das Verhalten der α , β -ungesättigten Säuren bei der Leberdurchblutung. Dimethylacrylsäure, Citracon- und Mesaconsäure, Crotonsäure werden in der überlebenden Leber auf ihr Acetessigsäurebildungsvermögen untersucht. Nur die Dimethylacrylsäure und die Crotonsäure bewirken eine Neubildung von Acetessigsäure, wobei als Zwischenprod. vermutlich β Oxyisovaleriansäure, resp. β Oxybuttersäure entstehen. Die Tatsache, daß weder Mesaconsäure, noch Citraconsäure in Acetessigsäure übergehen, spricht für die im obigen Referat erwähnte Anschauung, daß die Methylgruppe des Isopropylrestes der Isovaleriansäure im Organismus nicht als Carboxyl abgespalten wird. — β -Dimethylacrylsäure, $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$. B. aus 26,3 g β -Oxyisovaleriansäureester (vgl. obiges Referat) durch Wasserabspaltung nach der Methode von WALLACH (2-stdg. Erhitzen auf 140—145° mit der doppelten Menge KHSO_4). Der erhaltene Dimethylacrylsäureester (12,5 g) siedet bei 19 mm Druck bei 67—75°. Wasserklares Öl, gibt bei der Verseifung 6 g KOH und 15 ccm W. 7,5 g Dimethylacrylsäure, F. 69—70°. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 371—75. Juni. Berlin. I. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

H. D. Dakin, Einige Bemerkungen zu der Mitteilung von Friedmann: „Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper“. Die auf physiologischen Befunden basierende KNOOPsche Regel (s. folgendes Referat) erhält in den rein chemischen Experimenten des Vfs. (Journ. of Biol. Chem. 4. 77. 97. 221. 233; C. 1908. I. 1160. 1161. 1164. 1259) eine Stütze. Danach hält Vf. entgegen FRIEDMANNs Ansicht (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 151; C. 1908. I. 969) das Prinzip der physiologischen β -Oxydation durch chemische Analogien bewiesen.

(Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 404—5. Juni. New-York. Lab. von C. A. HERTER.) GUGGENHEIM.

Franz Knoop, *Zur Oxydation von Fettsäuren*. Von FRIEDMANN war (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 151; C. 1908. I. 969) das vom Vf. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 150—62; C. 1905. I. 275) aufgestellte Prinzip der „ β -Oxydation“ kritisiert worden. Nach diesem Prinzip nimmt Vf. beim Abbau der Fettsäuren eine intermediäre B. von β -Oxysäuren an und stützt diese Anschauung mit mehreren physiologischen Befunden (vgl. l. c.). Die von FRIEDMANN zu einem derartigen Oxydationsvorgang vermählte chemische Analogie liegt vielleicht in den Befunden DAKINS (vgl. obiges Ref. und Journ. of Biol. Chem. 4. 77. 97. 221. 233; C. 1908. I. 1160. 1161. 1164. 1259). (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 411 bis 414. Juni.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Carlo Foà, *Eine Methode graphischer Registrierung einiger Gärungsvorgänge* läßt sich, wenn *Oxydasewirkungen* vorliegen, auf die Fixierung eines Teiles des vorhandenen Sauerstoffs gründen, indem man den Grad der Druckverminderung feststellt. Der zu untersuchende Vorgang vollzieht sich in einer geschlossenen Flasche, welche mit einem Mossoschen Plethysmographen in Verb. steht, der, während er die Änderungen des Druckes registriert, gleichzeitig den Druck im Innern des Gefäßes gleichmäßig erhält. Um die Temp. im Reaktionsgefäß wie unbedingt erforderlich, auf 0,02—0,03° konstant zu erhalten, hat Vf. einen Regulator nach dem von KENZO SUTO ersonnenen Typus konstruiert, welcher genau beschrieben ist. Der App. ist natürlich nur verwendbar, wenn bei der Oxydation keine Gase, wie CO₂ oder CO, entstehen. Nach den Verss. des Vfs. trifft diese Voraussetzung zu für die Oxydation des *Tyrosins* mit der *Tyrosinase* eines Glycerinextraktes von *Russula delicata*, ferner für die Oxydation des *Guajacols*, des *p-Phenylendiamins*, des *Hydrochinons* und des *Guajacharzes*, nicht aber des *Pyrogallols* mit *Laccase*. Bei der Oxydation des *Pyrogallols* in An- oder Abwesenheit von Natronlauge oder *Laccase* wird stets CO₂, kein CO gebildet. Die bei der Unters. der ersten 5 genannten Stoffe erhaltenen Kurven werden wiedergegeben; sie zeigen, daß die Rk. im Anfang langsam verläuft, dann ergibiger fortschreitet, um gegen Ende von neuem langsamer zu werden, da sich die Kurve dann der Horizontalen nähert. (Biochem. Ztschr. 11. 382—99. 1/7. Turin. Physiol. Inst.) MEISENHEIMER.

Ch. Philoche, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Amylase und die Maltase*. (Forts. von Journ. de Chim. physique 6. 212; C. 1908. I. 2050.) *Diastase (Amylase)* aus Malz bewirkt selbst noch in 0,004% ig. Lsg. (1 : 25 000) binnen 8—9 Stdn. die praktisch vollständige Verzuckerung einer 2% ig. Stärkelsg. Bei geringeren Diastasekonzentrationen verläuft die Hydrolyse langsamer, bleibt aber selbst bei einer Verdünnung von 1 : 1 000 000 noch merklich. — *Glykogen* in 2% ig. Lsg. erfordert zur vollständigen Verzuckerung viel größere Diastasesmengen, nämlich 1 g in 50 ccm. Bei geringeren Konzentrationen (weniger als 1 : 100) setzt die Hydrolyse zwar rasch ein, kommt aber bereits nach 1 Stde. fast zum Stillstand. Bei einem Diastasegehalt von 1 : 800 bis 1 : 10 000 ist die Menge der gebildeten Maltose der Enzymmenge proportional, bei höheren Konzentrationen wird verhältnismäßig weniger Maltose gebildet. Das Stillstehen der Hydrolyse rührt nicht von einer Zerstörung oder Schwächung der Diastase her, denn das Enzym zeigt noch etwa dieselbe Aktivität, wenn man nach 26 Stdn. neues Glykogen oder auch Stärke

zugibt. Das beim Stehenbleiben der Rk. noch nicht in Maltose verwandelte Glykogen ist nicht mehr als solches vorhanden, denn die Lsg. färbt sich mit Jod nicht mehr braun; doch bleibt das Kohlehydrat mit A. fällbar.

Die Hydrolyse der Stärke durch Malz- oder Takadiastase folgt keinem einfachen Gesetz. Im Anfang nimmt die relative Geschwindigkeit ab, bis etwa 30% Maltose gebildet sind, dann wird sie konstant u. bleibt es, bis 90—94% Stärke umgewandelt sind. Dieser eigenartige Verlauf der Hydrolyse ist nicht auf eine Veränderung des Enzyms zurückzuführen, denn wenn man die Hydrolyse durch Aufkochen unterbricht und dann wiederum durch Hinzufügen einer neuen Menge Diastase in Gang setzt, so wiederholt sich die charakteristische erste Periode nicht. Auch die vorangehende Behandlung der Stärkelsg. (kurzes Kochen, stundenlanges Aufbewahren bei 31,5°) ist ohne Einfluß. Die Wrkg. der Diastase auf Stärke setzt sich jedenfalls aus zwei verschiedenen Prozessen zusammen, nämlich erstens der B. eines komplexen Kolloids, Stärke + Diastase, welches aus der Lsg. ausfällt, und zweitens der chemischen Veränderung der Stärke, als deren Resultat die Maltose erscheint. — Die Mengen von Malzdiastase, welche erforderlich sind, um einerseits Stärke und andererseits Glykogen mit gleicher Geschwindigkeit zu spalten, verhalten sich etwa wie 1 : 100 für geringe und wie 1 : 20 für hohe Konzentrationen. Dagegen hydrolysiert die Diastase des Pankreassaftes Glykogen nur wenig langsamer als Stärke, nämlich etwa halb so schnell, eine bemerkenswerte Anpassung der tierischen Diastase an das Glykogen. — Zum Schluß folgt ein Vergleich der Maltase und Diastase mit den anderen bisher genau studierten Enzymen u. endlich ausgedehnte allgemeine Betrachtungen über die Theorien der *Enzymwirkung* überhaupt. (Journ. de Chim. physique 6. 355—423. 15/6. Paris. Lab. de physiologie de l'Université.)
MEISENHEIMER.

Joseph Mendel, *Wirkung des Zinkions auf die Nährböden der Bakterien*. Zinkion wird mittels des elektrischen Stromes von einer Zinkanode aus in verschiedene Bakterienkulturen (B. subtilis, B. prodigiosus, St. Aureus, B. Anthracis) eingeführt. Sowohl die Keime, als die voll entwickelten Kulturen werden durch das Zinkion geschädigt. Gelatinenährböden, in denen elektrolytische Zinkionen eingeführt waren, brachten die nachher eingesäten Keime nur zur spärlichen Vegetation. Die hemmende Wrkg. des Zinkions wächst mit der Stromstärke, mit der Dauer der Stromwirkung und mit der Größe der Elektrodenfläche. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1290—91. [15/6.*].)
GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Otto Mezger und Karl Fuchs, *Über bleihaltige Kinderspielwaren*. Vff. haben stark bleihaltige Pappengeschirre mit Speichel, Apfelsaft und Milch behandelt; die hierbei aufgenommenen Mengen Blei (von Speichel 0,9—2,8 mg, von den Speisen 0,4—1,6 mg) sind verhältnismäßig gering im Hinblick auf die in Anbetracht der Verhältnisse im praktischen Leben außerordentlich lange Dauer der Einw. Die Gefahr, daß bei bestimmungsgemäßem Gebrauche solcher Spielwaren Gesundheitsschädigungen eintreten können, ist somit keineswegs groß. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1556—57. 17/7. [10/5.] Stuttgart. Chem. Lab. der Stadt. Direktor: Dr. BUJARD.)
RÜHE.

G. Buglia, *Über einige physikalisch-chemische Merkmale der homogenisierten Milch*. Die elektrische Leitfähigkeit homogenisierter Vollmilch und erst nach dem Abrahmen homogenisierter Milch ist etwas größer als die der entsprechenden nicht homogenisierten Milch; der osmotische Druck dagegen ist stets geringer.

Die Ausflußzeit homogenisierter Vollmilch ist größer als die der gewöhnlichen Vollmilch; bei abgerahmter Milch sind die beiden Ausflußzeiten gleich. Während des Älterwerdens homogenisierter Milch lassen sich mit Sicherheit keine Veränderungen der genannten physikalisch-chemischen Merkmale feststellen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 353—54. Juni. Neapel. Physiolog. Inst. der Kgl. Univ. Leiter: Prof. F. BOTTAZZI.) RÜHLE.

Emil Konradi, *Stehen das scharfe Abrahmen und das scharfe Ausbuttern in einem Verhältnis zueinander?* Infolge des bisher stetig zunehmenden Entrahmungsgrades mittels Zentrifugen steigt die Zahl der durch Zersplitterung der größeren Fettkügelchen in den Rahm gelangenden kleinen Fettkügelchen, und es liegt die Annahme nahe, daß diese dem Ausbuttern größere Schwierigkeiten bereiten als die größeren Fettkügelchen. In der Tat konnte Vf. feststellen, daß, während in den Jahren 1898—1905 der Fettgehalt der Magermilch um 0,011% sank, der der entsprechenden Buttermilch um 0,074% stieg. Wenn dies auch von anderen Ursachen bedingt sein kann, so kann doch aber auch das scharfe Abrahmen daran teilhaben, und es scheint, als ob die Grenze des rentablen scharfen Abrahmens erreicht sei. (Maelkeritidende 20. 433—37; Milch-Ztg. 37. 313—14. 4/7. Übersetzt von J. KAUFMANN.) RÜHLE.

M. Siegfeld, *Kritische Anmerkungen zu der Abhandlung von Konradi: Stehen das scharfe Abrahmen und das scharfe Ausbuttern in einem Verhältnis zueinander?* Die Schlußfolgerungen KONRADI (vgl. vorstehendes Ref.) sind unzulässig, da der Butterungsvorgang zu verwickelt ist, als daß die Größe der Fettkügelchen und der Entrahmungsgrad ohne weiteres dazu in Beziehung gesetzt werden könnten. Außerdem ging aber Vf. im Jahre 1903 auf 1904 von dem STORCHSchen Extraktionsverf. zu dem RÖSE-GOTTLIEBSchen Verf. über und addiert, um dies auszugleichen, zu den Ergebnissen der Jahre 1899—1904 zu dem Fettgehalt der Magermilch 0,015% und der Buttermilch 0,03% hinzu. Dies ist willkürlich, da die Extraktionsverf. für Magermilch nicht nur niedrigere Werte geben als das GOTTLIEBSche Verf.; dagegen geben erstere bei Buttermilch stets um einen verhältnismäßigen hohen Betrag niedrigere Werte als letzteres. Hiernach ergibt sich aus den KONRADI'schen Zahlen, daß während der verschiedenen Jahre eine nennenswerte Veränderung im Fettgehalte weder der Magermilch noch der Buttermilch stattgefunden hat. (Milch-Ztg. 37. 340. 18/7. Hameln.) RÜHLE.

W. B. Daniel und J. Mo Crae, *Mafurafett und Mafuraöl*. Vf. untersuchten reines Mafurafett und -öl und fanden folgende Zahlen: 1. *Mafuraöl*. Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur klar u. fl., es erstarrt unter 5°; seine Farbe ist leicht gelblich, fest rein weiß. $D_{15}^{15} = 0,931$, $D_{15}^{20} = 0,920$, $D_{15}^{40} = 0,913$. ZEISS'sches Butterrefraktometer bei 20° = 65,6°, bei 30° = 60,1°, bei 40° = 54,6°; S (als Ölsäure) 8,9%, VZ. = 202,5, Jodzahl = 66. VZ. des acetylierten Öles ungefähr = 235, AZ. = 36,5, RMZ. = 2,0, Unverseifbares 0,8%, HALPHENSche Probe negativ, opt.-inaktiv. Die gemischten unl. Fettsäuren des Öles gaben folgende Zahlen: $D_{15}^{20} = 0,854$, F. = 44,2°, ZEISS'sches Butterrefraktometer bei 50° = 37,2°, Neutralisationswert = 201, VZ. = 206, Jodzahl = 68. 2. *Mafurafett*. Farbe gelblich. $D_{15}^{20} = 0,909$, $D_{15}^{40} = 0,902$. F. = 29,5—38°. ZEISS'sches Butterrefraktometer bei 40° = 47,3°, S (als Ölsäure) 14,7%, VZ. = 201, Jodzahl = 43,5, VZ. des acetylierten Öles 218, AZ. = 16, RMZ. = 1,3, Unverseifbares 1,2%. Die daraus gewonnenen unl. Fettsäuren gaben folgende Zahlen: $D_{15}^{20} = 0,843$, F. = 52,1°, ZEISS'sches Butterrefraktometer bei 57° = 26,3°, Neutralisationszahl = 204, VZ. = 205, Jodzahl = 46. (The Analyst 33. 276—77. Juli. Johannesburg. The Government's Laboratories.) DITTRICH.

Paul Trübsbach, *Nochmals die Kognakfrage*. Antwort auf eine Besprechung der Arbeit des Vfs. (S. 260) in der „Deutschen Nahrungsmittel-Rundschau“ Nr. 13, in der die Richtigkeit seiner Darlegungen bestritten wird. Vf. hält seine Schlüsse in vollem Umfange aufrecht. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 255—56. 15/7. [8/7.] Chemnitz.) RÜBLE.

Julius Tóth, *Beiträge zur Frage über den Kartoffelgehalt des Brotes*. Weder der auf Trockensubstanz bezogene Proteingehalt, noch der auf NaCl-freie Asche bezogene Gehalt an P_2O_5 läßt sichere Schlüsse auf die im Brote enthaltene Kartoffelmenge zu. Verss. zur Best. der Refraktometerzahlen der Ätherextrakte von Weizen- und Roggenmehlen und von Kartoffeln, sowie der daraus und aus Weizenkartoffelbrot dargestellten Fettsäuren sind noch nicht beendet. (Vgl. RÖZSENYI, Chem.-Ztg. 31. 559; C. 1907. II. 360). (Chem.-Ztg. 32. 685—86. 18/7. Budapest. Chem.-technolog. Lab. der Chem. Kontroll-Vers.-Stat.) RÜBLE.

Fleury, *Mit Wickensamen verfälschter Pfeffer*. Ganzer schwarzer Pfeffer enthielt 30% der Samen von *Vicia sativa*, denen durch Eintauchen in eine Auskochung von Pfeffer, Paradieskörnern u. a. ein scharfer Geschmack und durch rasches Trocknen eine runzelige, pfefferähnliche Oberfläche erteilt worden war. (Rev. intern. des falsific. 21. 63. April-Mai. Reims.) RÜBLE.

H. Matthes und F. Streitberger, *Über Wacholdermus*. (Vgl. LÜHBIG, Pharm. Zentralhalle 49. 277 und KÖPCKE, Pharm. Zentralhalle 49. 279; C. 1908. I. 1789.) Vf. geben die Untersuchungsergebnisse von 3 Wacholderextrakten an. Probe 1 war bei einer umherziehenden Händlerin entnommen worden, Probe 2 stammte aus einer Fabrik von Koniferenpräparaten und sollte dem D. A. B. IV entsprechen, Probe 3 war in einer Drogenhandlung gekauft worden. Die gefundenen Werte waren folgende: D.¹⁵ der Lsg. 1 + 2 1,0941 (1); 1,1082 (2); 1,1211 (3). Trockensubstanz gewichtsanalytisch 73,47 (2); 80,70% (3). W. 32,8 (1); 26,53 (2); 19,30% (3). Gesamtsäure in cem n. S. 13,0 (2); 19,5 (3). Polarisation der 10%ig. Lsg. im 200 mm-Bohr: a) vor der Inversion -0,41 (2); 0,06° (3); b) nach der Inversion +13,5 (1); -0,25 (2); -0,48° (3). Probe 1 war zweifellos ein mit Stärkesirup versetztes Prod. Probe 2 entsprach in bezug auf Löslichkeit dem D. A. B. IV. Die Asche enthielt etwas Cu, weil das Extrakt in einer kupfernen Blase eingedampft worden war. Probe 3 besaß nicht den Geruch des Wacholderbeeröles, mit gleichen Teilen W. gemischt, gab es eine klare Lsg. Die vom D. A. B. IV geforderte Trübung beim Vermischen mit W. ist auf einen Gehalt von natürlichen, harzigen Bestandteilen der Beeren zurückzuführen, und durch Verss. wurde festgestellt, daß man durch Zugabe von Invertzucker ein ursprünglich sich trüb auflösendes Wacholderextrakt zur klaren Lsg. 1:1 bringen kann. Es ist also in der klaren Löslichkeit von Wacholderextrakt ein Hinweis gegeben, daß zur Vermehrung der M. ein Zusatz von Invertzucker oder ähnlichen Stoffen stattgefunden hat. Ein als Wacholderextrakt bezeichnetes Präparat muß dem D. A. B. IV entsprechen. Unter Wacholdermus ist ein dem Extrakt in bezug auf Darst. u. Beschaffenheit gleichwertiges Prod. zu verstehen. Wacholdersaft ist ein mehr oder weniger versüßtes (Stärkesirup, Zucker, Rübensaft) Extrakt und braucht in bezug auf Löslichkeit nicht dem D. A. B. IV zu entsprechen, die verwendeten Zusätze müssen unbedingt deklariert werden. (Pharmaz. Ztg. 53. 534—35. 4/6. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchem. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

Medizinische Chemie.

Adolphe Javal, *Über die molare Konzentration der Flüssigkeiten des Organismus im pathologischen Zustand.* Zwischen dem NaCl-Gehalt und der bei einigen Krankheiten auftretenden Hypertonie, resp. Hypotonie der normalen und pathologischen Körperflüssigkeiten (Bluts Serum, Ödemflüssigkeit, Pleura- und Ascitesflüssigkeit) findet kein Parallelismus statt. Die Schwankungen des NaCl-Gehaltes genügen nicht, um bestehende Hypotonie und Hypertonie zu erklären. Auch der in vielen Fällen veränderte N-Gehalt vermag die osmotischen Differenzen nicht zu erklären. Doch berechnet sich in einigen Fällen aus der durch Analyse gefundenen Zunahme an Harnstoff eine Depression des Gefrierpunktes, welche mit dem experimentell bestimmten Δ übereinstimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1328—30. [22/6.*.]

GUGGENHEIM.

Ernst Vahlen, *Pankreas und intermediärer Stoffwechsel.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat aus dem Pankreas einen Bestandteil isoliert, der Zucker selbst nicht zers., aber die Fähigkeit besitzt, Zuckerzersetzen zu beschleunigen. Er hat mit dieser Substanz die Zuckerausscheidung bei Phloridzintieren bedeutend herabgesetzt und hält eine therapeutische Verwertung beim Diabetes für möglich. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 201—3. 27/6. [5/6.] Halle a. S. Pharmakolog. Inst.) GUGGENHEIM.

L. A. Mennechet, *Pseudoalbumin oder Mörnerscher Körper. Ursprung und Bezeichnung.* Vf. hat in 7 von verschiedenen Kranken stammenden Harnen, welche sämtlich die Rkk. des sog. Pseudoalbumins gaben, Colibazillen gefunden. Zwei dieser Harnen, welche auf aseptischem Wege der Harnblase entnommen worden waren, erwiesen sich als wirkliche Reinkulturen des genannten Bazillus. Es scheint daher, daß das Pseudoalbumin ein Ausscheidungs- und Verarbeitungsprod. des Colibazillus u. seine Ggw. das Zeichen einer durch diesen Bazillus hervorgerufenen Krankheit ist. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 345. Juni.) DÜSTERBEHN.

J. Bauer, *Über die bei der Wassermannschen Luesreaktion wirksamen Körper und über die hämolytischen Eigenschaften der Organextrakte.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. in folgenden Punkten zusammen. Die bei der WASSERMANNschen Luesrk. im Luesserum wirksamen Bestandteile fallen beim Dialysieren des Serums mit den Globulinen aus. Ebenso wie Seifen haben auch die komplementbindenden Organextrakte der WASSERMANNschen Rk. an sich blutlösende Wrkg., die sich durch Zusatz geringer Serummengen verliert. Die geringsten lösenden Dosen dieser Extraktlysine werden durch Erhitzen in ihrer hämolytischen Kraft gehemmt, bezw. geschwächt. Der Kochsalzzusatz spielt bei der Extrakthämolyse eine Rolle, insofern in Rohrzuckerlsg. die Hämolyse gehemmt wird. In isotonischer Rohrzuckerlsg. versagt auch die Hämolyse von Hammelblut durch den Normalambozeptor des Menschenserums u. Meeresschweinchenkomplement. Eine Identifizierung der Wrkg. von Organextrakten + Bluts Serum mit den Serumkomplementen (im Sinne NOGUCHI) konnte nicht konstatiert werden. Dagegen läßt sich die hämolytische Fähigkeit einer blutlösenden Mischung von Extraktlysinen u. kleinen Serummengen durch Erhitzen aufheben, ähnlich der Komplementinaktivierung. Manche Sera haben die Eigenschaft, in größeren Mengen die lytische Kraft der Extraktlysine zu verstärken, in kleinen zu hemmen. Bei 56° wird eine solche Kombination inaktiviert. (Biochem. Ztschr. 10. 301—13. 23/6. [2/5.] Düsseldorf. Lab. d. Klinik f. Kinderheilkunde.)

RONA.

A. Gascard und E. Bance, *Vergiftung durch Sublimat. Tod am 25. Tage. Positiver Nachweis des Quecksilbers in den Eingeweiden.* In einem Falle, wo nach

einer absichtlich herbeigeführten Quecksilbervergiftung der Tod erst nach 25 Tagen eingetreten war, konnten Vf. in der Leber noch 6,8, in der einen Niere 1,0, in der anderen Niere 0,6 mg, im Dünndarm u. Gehirn Spuren von Hg nachweisen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 5—8. 1/7.)
DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

Friedrich Eschbaum, *Über ein Verfahren, allen Flüssigkeiten das gleiche Tropfengewicht zu geben (20 Tropfen = 1 g)*. Man kann auf einfache Weise die Tropfengröße durch Veränderung der Abtropffläche variieren; konstruiert man 4 verschiedene Abtropfflächen (Durchmesser 3,0, 5,4, 7,2, 11,4 mm), so kann man bewirken, daß für alle Arzneimittel in für die Praxis genügender Annäherung 20 Tropfen = 1 g wiegen. Nach einer beigegebenen Tabelle läßt sich mit Leichtigkeit und Sicherheit das richtige Tropfglas mit der entsprechenden Abtropffläche finden. Diese vom Vf. in Gemeinschaft mit TRAUBE konstruierten *Vigintagläser* werden von der Akt.-Ges. f. pharm. Bedarfsartikel, Kassel, hergestellt. Vf. führt noch eine ausführliche Tropfentabelle zum Normaltropfglas mit einer Abtropffläche von 3 mm Durchmesser an. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 297—308. [7/5.*] Berlin.)
HEIDUSCHKA.

Ludwig Kroeber, *Über Ampullen*. Vf. bespricht zunächst die Herst. sterilisierter Lsgg. in Ampullen (Einschmelzgläsern). Des weiteren hat Vf. eine Reihe im Handel befindlicher Glassorten und Ampullen in bezug auf die Neutralität nach F. MYLIUS untersucht u. spezielle Prüfungen über das Verhalten dieser Glassorten bei der Sterilisation von Arzneilsgg. nach BARONI (Giorn. Farm. Chim. 53. 481; C. 1905. I. 43) angestellt. Danach hat sich nach dem Grade der Empfindlichkeit gegen freies Alkali folgende Reihenfolge ergeben: Morphin, Sublimat, Phenolphthalein, Strychnin, wobei Morphinlg. am wenigsten, Strychninlg. am meisten beeinflusst wird. Ferner hat sich herausgestellt, daß nur Ampullen, die aus Jenaer Normalglas 16 III hergestellt sind, allen Anforderungen gerecht werden, und mit Ausnahme eines böhmischen Glases, das dem Jenaer Normalglas an Güte nahezu gleichstand, waren alle übrigen untersuchten Gläser als unbrauchbar oder mindestens als zweifelhaft zu bezeichnen. Der Vers., Ampullen mit einem Gehalte von wasserlöslichem Alkali durch vorheriges Auskochen mit W. zu verbessern, hatte nicht den gewünschten Erfolg. (Apoth.-Ztg. 23. 458—60. 24/6. München. Lab. d. Krankenhausa. r. I.)
HEIDUSCHKA.

F. Zernik, *Leciferrin*. Die in Gemeinschaft mit O. Kuhn ausgeführte Unters. einer Originalflasche Leciferrin von 450 ccm Inhalt lieferte folgende Werte. In 100 ccm FL, D. 1,0627, waren enthalten: 13,20 g A., 22,0 g Extrakt, 0,2870 g Asche, 0,026 g Gesamt-N, 20,84 g Zucker (als Invertzucker), 0,009725 g in A. l. Phosphorsäure (PO₄), entsprechend 0,08 g Lecithin, 0,017 g Gesamt-PO₄, 0,135 g Eisen (Fe). Die braunrote, neutral reagierende Asche enthielt hauptsächlich Fe u. PO₄, daneben Ca und Mg, sowie Spuren von K, Na u. Cl. Anscheinend enthält Leciferrin eine feste Verb. von Lecithin mit Fe, bezw. Eisenhydroxyd, wie sie z. B. durch Ausfällen einer alkoh. Lecithinlg. mit Liquor ferri oxychlorati erhalten wird. Die vom Fabrikanten angegebenen Zahlen, wonach Leciferrin eine Verb. von 0,5 Lecithin und 0,3 Eisenhydroxyd enthalten soll, haben durch die Unters. des Vfs. keine Bestätigung erfahren. (Apoth.-Ztg. 23. 514—15. 15/7. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Ernst Gilg, *Welche Strophantusart verdient, als officinell in das neue Arzneibuch aufgenommen zu werden?* (Vgl. HARTWICH, Apoth.-Ztg. 22. 1017; C. 1908.

I. 156.) Die Droge von *Strophantus hispidus* ist unbedingt der Kombedroge vorzuziehen und an ihre Stelle in das neue Arzneibuch aufzunehmen, allerdings nur, solange die ungünstigen Bezugsverhältnisse und das Fehlen umfassender klinischer Verss. für die Gratusdroge hindernd bestehen. Und zwar, weil die Hispidusdroge, im Gegensatz zur Kombedroge, nach jeder Hinsicht genau bekannt ist. Die Strophantink. tritt bei ihr mit Sicherheit auf, u. die verhältnismäßig leicht zu charakterisierenden Samen lassen sich in genügenden Mengen, in absol. Reinheit und unverhältnismäßig billig beziehen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 284—97. [7/5.*] Steglitz.) HEIDUSCHKA.

Wb., *Jodvasogen*. Vf. unterzog das Präparat einer eingehenden qualitativen und quantitativen Unters., danach setzt sich dasselbe wie folgt zusammen: Anorganisch gebundenes J, meist NH_4J , 9,54%, organisch gebundenes J (Jodfettsäure) 0,18%, Fettsäure ca. 45%, Unverseifbares (Paraffinöl) ca. 25%, A. u. NH_3 ca. 20%. Durch Verss. wurde noch festgestellt, daß die Resorption des Jodvasogens nur eine sehr geringe ist. (Pharmaz. Ztg. 53. 514—15. 27/6.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

Paul Sorauer, *Beitrag zur anatomischen Analyse rauchbeschädigter Pflansen*. II. In Fortsetzung früherer Studien (Landw. Jahrb. 33. 585; cf. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 21. 526; C. 1904. I. 688) hat Vf. die Veränderungen verfolgt, welche die Nadel der *Fichte* in ihrem Äußeren, ihren Zellformen und ihrem Zellinhalte durch natürliche und industrielle Einflüsse, wie Schädigungen durch SO_2 , NH_3 , HCl , HF und Asphaltdämpfe erleidet. Die Unterss. bestätigten, daß es nicht ratsam erscheint, auf Grund der mkr. oder der chemischen Analyse allein ein Urteil über *Rauchbeschädigungen* abzugeben, da Sicherheit nur durch gemeinsame Arbeit des Botanikers und Chemikers erlangt werden kann. Die Unterss. ergeben weiter die Notwendigkeit sorgfältigster Probeentnahme des Untersuchungsmateriales. Zur Unterstützung der Begutachtung empfiehlt sich der sogenannte „Fangpflanzenbau“. (Landw. Jahrb. 37. 673—710. 4/6.) MACH.

R. E. Swain und W. D. Harkins, *Mitteilungen über Schmelzhüttenrauch*. II. *Arsen in der dem Schmelzhüttenrauch ausgesetzten Vegetation*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 970; C. 1907. II. 936.) Vff. berichten über die Unterss. von Vegetabilien, die in der Umgebung der Schmelzhütte von Anaconda (Montana) gesammelt wurden. Als Untersuchungsmaterial wurde meist frisches Gras und Heu, teilweise aber auch Laub- und Nadelblätter, sowie Rindenteile benutzt. Die Zers. der Vegetabilien wurde dadurch bewirkt, daß in einer Kasserole 30—200 g der Probe mit Hilfe einer Pipette mit konz. HNO_3 befeuchtet wurden. Der Zerfall der Gewebe beginnt sofort und ist zuweilen so energisch, daß die Einw. durch Kühlen oder Verdünnen mit W. gemäßigt werden muß. Bei zeitweisem Rühren entsteht bald, ohne daß erwärmt zu werden braucht, eine gelbe, halbf. M. Man dampft dann die Hauptmenge der HNO_3 ab, läßt 5—8 cem konz. H_2SO_4 zutropfen und erhitzt im Luftbade auf nicht mehr als 180° . Ist das Gewebe dann noch nicht vollkommen zerstört, so setzt man noch kleine Mengen HNO_3 zu, läßt aber vor jedem Zusatz die Kasserole auf 100° abkühlen. Man erhält schließlich einen durch angesäuertes W. leicht extrahierbaren Rückstand. Das so erhaltene Extrakt verd. man auf ein bestimmtes Volumen und verwendet aliquote Teile zur Analyse. As wurde nach der MARSH-BERZELIUSschen Methode durch Wägung der erhaltenen Spiegel bestimmt. Zur Best. des Cu wurde ein Teil der Lsg. in einer Porzellanschale zur Trockne ver-

dampft, verascht und aus einer Lag. des Rückstandes in verd. HNO_3 Cu elektrolytisch niedergeschlagen. Der in den Proben ermittelte Gehalt an As_2O_3 steigt bis auf 1551 Tle. per Million, der Gehalt an Cu bis auf 1800 Tle. per Million.

Der Gehalt der Pflanzen und Pflanzenteile an As und Cu schwankt außerordentlich nicht nur mit der Entfernung von der Schmelzhütte, sondern auch mit der Himmelsrichtung. Die größte Anhäufung an As findet nach Beendigung der Wachstumsperiode und nach dem Absterben der Pflanze statt. Bei Beginn des Sommers wird ein großer Teil des auf den Pflanzen niedergeschlagenen As durch den Regen abgewaschen, im Winter wird die Vegetation durch den Schnee geschützt. Die günstigste Zeit für die Anhäufung des As ist das Ende des Sommers und der Herbst. Daß es sich um As handelt, das aus der Atmosphäre auf den Pflanzen niedergeschlagen worden ist, u. nicht um aus dem Boden aufgenommenes As, geht am deutlichsten aus dem hohen As-Gehalte des vom Heu abgeseihten Staubes hervor. Der im Heustaub ermittelte As-Gehalt schwankt von 0,0987 bis 0,9190%. Die Versuchsergebnisse lassen keine andere Deutung zu, als daß der Schmelzhüttenrauch die Ursache des hohen As-Gehaltes der Vegetation in der Umgebung von Anaconda ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 915-28. Juni 1908. [28.12.1907.] Missoula. The Univ. of Montana. California. Stanford Univ.)

ALEXANDER

W. D. Harkins und B. E. Swain, *Die chronische Arsenvergiftung pflanzenfressender Tiere. Mitteilungen über Schmelzhüttenrauch. III.* In den Jahren 1902 bis 1903 trat in der Umgebung von Montana ein großes Tiersterben ein, das durch das aus dem Schmelzhüttenrauch auf den Pflanzen abgelagerte Arsen veranlaßt worden war. Im Jahre 1903 wurde von der Hütte eine neue errichtete, sehr hohe Esse und eine große Staubkammer in Betrieb genommen. Die Klagen der Farmer über ernsthaft Schädigungen durch Arsen hörten daraufhin bis zum Herbst 1904 auf. Unterss. von Futtermitteln (vergl. das vorsteh. Ref.) haben gezeigt, daß entsprechend wie es für die Einw. von SO_2 auf die Vegetation konstatiert worden ist, trotz der neu errichteten hohen Esse bedeutende Mengen von As von der Vegetation aufgenommen werden, und daß an vielen von der Schmelzhütte entfernteren Stellen die Wrkg. bedeutend verstärkt worden ist.

In der vorliegenden Abhandlung berichten Vff. über umfassende Unterss. der Organe an chronischer Arsenvergiftung erkrankter Tiere. Zur Zers. der Gewebe wurde meist die in der folgenden Weise modifizierte CHITTENDENSche Methode benutzt. 100 g der Probe wurden in einer Kasserole mit 100 ccm HNO_3 versetzt, bis zur Verflüssigung der M. gerührt und auf einer Asbestplatte in einem elektrischen Ofen $\frac{1}{2}$ Stde. lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 30 ccm konz. H_2SO_4 zugefügt, die Lag. bis zu beginnender Bräunung erhitzt und dann in die h. Lag. aus einem Tropftrichter durch ein Loch in dem als Bedeckung dienenden Uhrglase HNO_3 so schnell eintropfen gelassen, daß keine Schwärzung der Lag. eintrat. Nach einiger Zeit konnte dann die Lag. bis zur Entw. von Schwefelsäuredämpfen eingedampft werden, ohne daß sie sich schwärzte. Unter zeitweisem HNO_3 -Zusatze wurde nun ein Teil der H_2SO_4 verdampft, die erkaltete Lag. verd., von neuem eingedampft und die abgekühlte und wieder verd. Lag. zur Best. von As nach MARSH benutzt. Die H-Entw. wurde 6 Stdn. lang im Gang erhalten und durch SnCl_2 die Aktivität des Zn erhöht. Die Dauer der H-Entw. ist bei der Best. wägbarer Mengen As von Bedeutung. Die besten Resultate wurden in einem besonders konstruierten, mit 4 sehr großen Brennern versehenen Ofen aus feuerfesten Ziegeln erhalten. An das erste Hartglasrohr wurde ein zweites angeschlossen und in einem zweiten Ofen erhitzt, um die Vollständigkeit der Zers. des Arsenwasserstoffs zu prüfen. Bei zu schnellem H-Strome wurde im zweiten Rohre immer As gefunden.

Der As-Gehalt der verschiedenen untersuchten Tierorgane schwankt von Spuren bis zu 460 Tln. per Million. Das Maximum wurde im Haar eines Füllens gefunden. In der Leber einer Kuh wurden 63,12 Tle. As per Million gefunden, eine Menge, die 43 mal so groß ist, als die im „Final Report Royal Commission on Arsenical Poisoning, 1903“ als in Nahrung- und Genußmitteln zulässig bezeichnete Menge.

Über die Empfindlichkeit von Tieren gegen As sind in der Literatur nur wenige Angaben enthalten. Vers., die Vff. mit Schafen ausführten, ergaben, daß ein tägliche Dosis von 0,046 g As_2O_3 auf 100 (engl.) Pfund Körpergewicht nach gewisser Zeit den Tod herbeiführt. Ein Schaf, das 0,123 g As_2O_3 25 Tage lang erhalten hatte, starb am 33. Tage. — Um die Verteilung des As im Organismus zu ermitteln, wurde bei einer Anzahl von Tieren möglichst jedes Organ untersucht. Bei einem an chronischer As-Vergiftung erkrankten Pferde führte die Unters. zu den folgenden Zahlen: Die Futtermittel enthielten: Gras I. 45, Gras II. 107,00, der Staub vom Heu 9190,00 Tle. As_2O_3 per Million. Von den Organen enthielten: Nasengeschwulst 658,00, feuchter Mageninhalt 25, getrockneter Mageninhalt 398, Harn 59, Haar des Schweifes 58, Leber 6, Schilddrüse 6, Magen 4,7, Milz 4,6, Pankreas 4,4, Dünndarm 4, Gehirn 3,3, Rückenmark 2,6, Muskelgewebe 2,5, Lunge 2,2, Knochen 2,2, Herz 2,1, Harnblase 1,4, Niere 1,4, Ohrspeicheldrüse 0,8, Fett 0,7, Suprarenalgewebe 0,06, Fl. um das Herz 0,05, Blut 0,03 Tle. per Million. — In der Mischmilch von Kühen aus dem Schmelzhüttendistrikt im Umkreise von 3—5 (engl.) Meilen von Anaconda wurden 0,18—4,20 Tle. As_2O_3 per Million gefunden.

Entsprechend der Angabe von MANN (Report of the Royal Commission S. 13), daß As im Haar lokalisiert und durch das Haar ausgeschieden werde, fanden Vff. in den Haaren der Tiere des Anacondadistrikts große Mengen As. So wurden z. B. im Haar eines Fohlens 605 Tle. As_2O_3 per Million gefunden, in der Leber dagegen 4,4 Tle., in den Knochen 13,2 Tle. Das Gras der Wiese, auf der dieses Fohlen geweidet hatte, enthielt nur 10 Tle. As_2O_3 per Million. Ein unbekannter Anteil des im Haar gefundenen As_2O_3 ist zweifellos aus der Atmosphäre auf das Haar abgelagert worden.

Am Schluß ihrer Abhandlung beschreiben Vff. die Symptome, unter denen die chronische Arsenvergiftung bei Pferden und Rindern im Schmelzhüttendistrikt aufzutreten pflegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 928—46. Juni. [14/3.] The Univ. of Montana and Stanford Univ.)

ALEXANDER.

F. W. Dafert, *Über die Zusammensetzung einiger chilenischer Caliches*. Der Vf. wollte die Frage endgültig entscheiden, ob die den Pflanzenwuchs beeinträchtigende Beimengung von Perchloraten in den natürlichen Salpeterlagern und in den für Düngungszwecke bestimmten *Bohsalpeter* eine allgemeine ist (vgl. Österr. Chem.-Ztg. [2] 3. 369; WETZKE, Österr. Chem.-Ztg. [2] 4. 83; C. 1901. I. 708). Er analysierte deshalb Muster des verschiedenartigsten Rohmaterials aus Chile und Bolivia — Methoden siehe Original — u. stellte gleichzeitig durch Krystallisationsvers. für die Hauptbestandteile fest, in welcher Reihenfolge und Verbindungsform sich diese abscheiden. Die wahrscheinlichste Zus. solcher Caliches ist in einer Tabelle im Original angegeben. Neben Caliches, in denen sehr viel Perchlorat vorhanden ist, finden sich auch solche, die so gut wie frei von *Perchlorsäure* sind. Gerade die technisch „reinsten“, d. h. die salpeterreichsten Proben enthalten entgegen der gebräuchlichen Anschauung ungewöhnlich viel Kali, was das Vorkommen größerer Mengen von Kalisalpeter in Bohsalpeter erklärt und auch theoretisch bemerkenswert ist. — Die erhaltenen Resultate regen zu neuen Beobachtungen in verschiedener Hinsicht an. In sämtlichen untersuchten Proben finden sich bedeutende Mengen von Jodaten, in den meisten Perchlorat, in den beiden konzen-

triertesten Chromate. Bei ihrer Bildung dürften höhere Stickoxyde in freiem Zustand oder in Form ihrer labilen NH_4 -Verbb. mitgewirkt haben, um bei intensiver Belichtung Jodide in Jodate und Perjodate, daran anschließend Chloride in Chlorate und Perchlorate (aus Jodaten und Chloriden) übergeführt zu haben. Die Annahme derartiger Oxydationsvorgänge bei der Entstehung des chilenischen Salpeters (vgl. OCHSENIUS, die B. des Natronsalpeters aus Mutterlaugen, Stuttgart 1887. S. 91) findet eine Stütze in dem Fehlen der Bromsalze in den Caliches. Es wäre zu wünschen, daß im Salpetergebiet die Zus. der Atmosphäre und der Ndd. untersucht würde. (Monatshefte f. Chemie 29. 235—44. 21/4. [9/1.*].) BLOCH.

W. Ohlmer, *Über den Einfluß der Düngung und der Bodenfeuchtigkeit bei gleichem Standraum auf die Anlage und Ausbildung der Ähre und die Ausbildung der Kolbenform beim Göttinger begranneten Squarehead-Winterweizen*. Die vorliegenden Gefäßverss. mit variierender Düngung u. Wasserzufuhr, bei denen die Wrkg. dieser Faktoren auf den Bau des Halmes u. auf Gewicht, Spindellänge, Besatz, Ährchenabstand, taube und fruchtbare Ährchen u. Form der Ähre studiert wurden, haben erkennen lassen, daß es lediglich der Stickstoff ist, der die Ausbildung der Kolbenform bedingt, und daß diese Form um so stärker ausgeprägt wird, je mehr N der Pflanze im Nährstoffverhältnis zur Verfügung steht. Höhere Bodenfeuchtigkeit verschlechterte die Ausbildung der Kolbenform. Sonstige Ergebnisse s. Original. (Journ. f. Landw. 56. 153—71. 23/6. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

v. Seelhorst, *Über den Wasserverbrauch von Rüben, Roggen und Gerste auf einem Lehm Boden im Jahre 1907*. Wie bei früheren Verss. (vgl. Journ. f. Landw. 52. 355 u. 53. 239. 260 u. 264; C. 1905. II. 115 u. 693) wurde die von den Pflanzen während der Vegetationszeit verdunstete und verbrauchte Wassermenge ermittelt. Für 1 g Trockensubstanz der Gesamternte waren bei Gerste 504,5 g, bei Roggen 307 g, bei den Rüben 461,8 g erforderlich. Zur Erzeugung von 1 g Korntrockensubstanz wurden bei Gerste 1225,7, bei Roggen 854,2 g Wasser verdunstet u. verbraucht. (Journ. f. Landw. 56. 195—98. 23/6. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

v. Seelhorst, *Über den Wasserverbrauch von Lupinen im Herbst 1906 und von Kartoffeln, Sommergerste und Roggen im Sommer 1907 auf einem Sandboden*. (Vgl. vorst. Ref.) 12 der vom Vf. benutzten großen Vegetationskästen wurden am 2/8. mit Lupinen besät, 8 davon am 8/10. abgeerntet, 4 erst am 7/12. Bei den ersteren betrug der gesamte Verbrauch an W. pro 1 g Trockensubstanz 402,9 g, bei letzteren 424,1 g. Für den in der Zwischenzeit erfolgten Zuwachs berechnete sich dieser Verbrauch auf 432,9 g. Der absolute Verbrauch an W. ging mit der Höhe der Ernte ungefähr parallel, der relative war um so höher, je geringer die Ernte war. Die Lupinenkästen, bei denen die frühe Ernte sofort, die späte am 30/3. untergebracht wurde, wurden zum Anbau von Kartoffeln, Gerste und Roggen verwendet. Bei den Kartoffeln, bei denen die Kästen mit früher und später Gründung nur geringe Unterschiede im absoluten Wasserverbrauch zeigten, schwankte der wiederum durch die Höhe der Ernte bedingte relative Verbrauch sehr bedeutend (491,1—829,0 g auf 1 g Erntetrockensubstanz). Die Kästen mit später Gründung lieferten eine viel höhere Ernte. Bei Sommergerste (2 Kästen mit später Gründung) wurden im ganzen verbraucht für 1 g Trockensubstanz 563,0, bzw. 583,7 g W. Bei Roggen (4 Kästen mit früher Gründung) stand der relative Wasserverbrauch ebenfalls im umgekehrten Verhältnis zur Erntemenge und schwankte zwischen 763,4—1093,0 g für 1 g Trockenmasse. (Journ. f. Landw. 56. 199—207. 23/6. Göttingen. Landw. Versuchsfeld der Univ.) MACH.

v. Seelhorst, *Über die Wasserabgabe von längere oder kürzere Zeit gelagerter Erde.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei 2 mit Lehmboden frisch beschickten, von Mai 1906 bis Herbst 1907 brachliegenden Kästen wurde die Wasserabgabe mit der eines seit 1902 brachliegenden, denselben Boden enthaltenden Kastens verglichen. Die ermittelten Zahlen zeigen auf das deutlichste die sehr viel größere Durchlässigkeit der neu aufgefüllten Erde, womit auch die geringere Verdunstung im Einklang steht. (Journ. f. Landw. 56. 208—9. 23/6. Göttingen. Landw. Versuchsfeld der Univ.) MACH.

A. Stutzer, *Düngungsversuche mit Stickstoffkalk für Kartoffeln.* Bei vergleichenden Parzellenverss. mit Chilesalpeter, Stickstoffkalk und schwefelsaurem Ammoniak blieb der Chilesalpeter wahrscheinlich infolge der sehr regnerischen Witterung in seiner Wrkg. sehr im Rückstand. Bezüglich der Menge der erzeugten Knollentrockensubstanz war die mittlere Gabe an Stickstoffkalk den anderen N-Düngern bedeutend überlegen, während der Gehalt der Knollentrockensubstanz an Stärke nach Chilesalpeter wesentlich höher war. Für die ebenfalls sehr geringe Wrkg. des schwefelsauren Ammoniaks ist eine Erklärung nicht zu geben; vermutlich ist das anhaltende Regenwetter von Einfluß gewesen. (Journ. f. Landw. 56. 141—44. 23/6. Königsberg i. P. Landw. Inst.) MACH.

Max Müller, *Richtigstellung der von O. Kellner gemachten kritischen Bemerkungen.* (Vgl. Journ. f. Landw. 56. 49; C. 1908. I. 1318.) Vf. weist die Einwände KELLNERS gegen Vfs. Arbeit über die Nährwirkung der im Heu enthaltenen nichteweißartigen Stickstoffverb. als ungerechtfertigt zurück. Zwischenperioden würden die Ermittlung der Wrkg. steigender N-Mengen auf den Ansatz verhindert haben. Der Gehalt des verwendeten Heuextrakts an Nitrat-N betrug nur 0,03%. Die von KELLNER bemängelte Analyse des benutzten Blutalbumins wurde von anderer Seite bestätigt. (Journ. f. Landw. 56. 193—94. 23/6.) MACH.

Franz Schmidt, *Vorkommen von Ricinus in Erdnußpreßrückständen und die vermeintliche Giftwirkung mit Ricinus behafteten Erdnußkuchenmehles.* (Vortrag auf der Versammlung des Vereins deutscher Großhändler in Dünger- und Kraftfuttermitteln zu Eisenach am 30/6. 1908). Bezugnehmend auf frühere Mitteilungen (Ztschr. f. öffentl. Ch. 12. 242 und Chem.-Ztg. 30. 882; C. 1906. II. 550 und 1283) wird ausgeführt, daß die Ursache geringer Verunreinigungen von Kraftfuttermitteln mit Ricinus auf dem Transporte der Erdnüsse und Ricinusbohnen vom Gewinnungs-orte zur Mühle und in dieser selbst wird gesucht werden müssen, und daß solche Vorkommnisse nicht ohne weiteres ausgeschaltet werden können. Deshalb wird für Duldung von Spuren von Ricinus communis, sowie von Jatropha curcas, in Kraftfuttermitteln eingetreten; indes ist auch die geringste Verunreinigung damit in der Untersuchungsbescheinigung namhaft zu machen.

Was die Giftwrkg. von mit Ricinus behafteten Erdnußpreßrückständen angeht, so ist bekannt, daß das Ricin in der Hitze seine giftigen Eigenschaften verliert. Da nun Erdnußkuchen und somit die daraus gewonnenen Mehle einem Pressendrucke von meist mehr als 300 Atmosphären bei 80—85° ausgesetzt gewesen sind, so dürften hiermit die Bedingungen für eine beginnende Zers. des Ricins und eine Abschwächung seiner Giftwirkung, im Falle Ricinusbohnen zwischen Erdnüsse gelangen konnten, gegeben sein. Meist aber macht die Ricinusbohne, ehe sie in die Erdnußkuchen gelangt, den gleichen Preßprozeß wie die Erdnuß durch, ist also dem Entgiftungsvorgang zweimal ausgesetzt. Infolgedessen sind von der Verfütterung von mit Spuren von Ricinus behafteten Erdnußkuchenmehlen Gefahren für das Vieh nicht zu befürchten. Vf. behauptet, daß solche „Gift-

wirkungen“, wo sie eingetreten sind, noch in keinem Falle einwandfrei auf Spuren von Ricinus zurückgeführt werden konnten; er findet die Ursachen hierfür darin, daß die Kraftfuttermittel nicht mehr als „Beifutter“, sondern als „Futtermittel“ selbst behandelt werden, daß die Kenntnis ihrer Eigenart noch nicht verbreitet genug ist, und daß häufig plötzliche Wechsel bei der Verfütterung der mit ihrer Hilfe zusammengesetzten Futterrationen stattgefunden haben. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 245—55. 15/7. [30/6.*].) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

I. Andrejew, *Über die Wachstums- und Auflösungs geschwindigkeit der Krystalle.* V. f. hatte eine Reihe von Messungen der Wachstums- und Auflösungs geschwindigkeiten der Krystalle der Citronensäure und des Natriumchlorats in W. und der Krystalle des 2-Chlor-1,3-dinitrobenzols in Ä. ausgeführt, aus denen er folgende allgemeine Schlüsse zieht: Sowohl die Auflösungs-, wie auch die Wachstums geschwindigkeit der Krystalle läßt sich durch dieselbe Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot F \cdot (C - C_0)$$

ausdrücken, in welcher $\frac{dx}{dt}$ die in der Zeiteinheit aufgelöste, resp. auskristallisierte Substanzmenge, F die Größe der Krystalloberfläche, C die Konzentration der übersättigten, resp. untersättigten Lsg., C_0 die Konzentration der gesättigten Lsg. und K eine Konstante bedeuten. Von diesen Größen ist C_0 für verschiedene Krystalloberflächen verschieden, dagegen K nur von der Diffusionsgeschwindigkeit der Lsg. abhängig.

Infolge der verschiedenen Löslichkeit der verschiedenen Krystalloberflächen sind auch ihre Wachstumsgeschwindigkeiten verschieden, aber das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener Krystalloberflächen ändert sich mit der relativen Konzentration der Lsg. Nämlich in stark übersättigten Lsgg. wachsen zwei verschiedene Krystalloberflächen fast mit derselben Geschwindigkeit; in beinahe gesättigten Lsgg. sind ihre Wachstumsgeschwindigkeiten voneinander verschieden, und in schwach untersättigten Lsgg. tritt sogar ein Moment ein, in welchem die eine Oberfläche fortfährt weiter zu wachsen, wogegen die andere sich aufzulösen beginnt. Die verschiedene Löslichkeit eines Krystalles nach verschiedenen Richtungen ist die Ursache des Auftretens der sogenannten Ätzfiguren, deren Flächen zu den weniger l. gehören. Deshalb stellt sich auch die Verschiedenheit der Auflösungs geschwindigkeiten verschiedener Krystalloberflächen erst nach dem Verschwinden ihrer Ätzfiguren ein. Während der Auflösung eines Krystalles bedeckt er sich im allgemeinen mit weniger l. Oberflächen, dagegen während des Wachsens mit den schneller wachsenden ll. Oberflächen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 397—444. 30/6. Karlsruhe. Polytechn. Leipzig. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Basil Prescott, *Ilvait von Shasta Co., Californien.* Ilvait findet sich teils massiv, teils in einzelnen Krystallen (alsdann mit Quarz u. Hedenbergit vergesellschaftet) in Kalkstein am und nahe am Kontakt gegen Diorit am Potterfuß. Besonders charakteristisch ist der halbmattliche Glanz u. der grünlichbraune Strich. Moss fand folgende Zus. an bei 95° getrocknetem Material:

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | CaO | MgO | Cr ₂ O ₃ | H ₂ O | Summe |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|------|--------------------------------|------------------|---------|
| 28,09 | 0,32 | 20,80 | 29,93 | 3,24 | 15,89 | 0,18 | 0,13 | 1,62 | 100,20. |

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 14—16. Juli. Stanford University.) ETZOLD.

Reginald A. Daly, *Die Mechanik der glutigen Intrusion*. Vf. hält im allgemeinen die früher entwickelten Ansichten (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 16. 107; 20. 185; C. 1903. II. 1205; 1905. II. 508) fest u. entwickelt auf physikalisch-chemischem Wege (s. das Original) folgende Sätze: 1. Die Ausdehnung durch die Wärme übt auf das feste Gestein eine außerordentlich zerrüttende Wrkg. aus. — 2. Unter den gewöhnlichen plutonischen Bedingungen muß das zerrüttete Dachgestein (Xenolith) in geschmolzenen Granit, Syenit, Diorit und sauren Gabbro einsinken. — 3. Der eingesunkene Xenolith muß in den Tiefen des plutonischen Magmas schmelzen oder gel. werden und zur Entstehung eines syntektischen Magmas Veranlassung geben. — 4. War das primäre Magma basisch, so wird das entstandene syntektische im allgemeinen in ihm wegen geringerer D. emporsteigen und sich oben in der Magmakammer ansammeln. Die Einw. des Magmas auf das Dachgestein vergleicht Vf. mit dem Firstenbau der Bergleute (stopping). (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 17—50. Juli. Massachusetts Institute. Boston.)

ETZOLD.

Ph. Barbier, *Ein chemischer Unterschied zwischen den Orthoklasen und Mikroklinen*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1330—32. — C. 1908. II. 346.) ETZOLD.

M. Rakusin, *Über die optische Untersuchung der Ramaninschen Naphtha*. Der Vf. gibt zunächst eine historische Übersicht der Unters. über die optische Aktivität der Naphtha, angefangen von BIOT, und geht auf die Resultate der vorliegenden Arbeit ein. Alle 14 Proben der RAMANINSchen Naphtha gehören der Kategorie der „optisch halbdurchlässigen“ Erdöle an, für welche die Verkohlungskonstante mehr als 1% in Benzollsg. beträgt (ungefähr $1\frac{1}{2}$ —3%). Dem Äußern nach nähern sich diese Erdöle den amerikanischen, nur haben sie eine größere D. — Die Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften bestätigte aufs neue den Satz, daß die DD. mit der Tiefe der Lagerungsstätten wachsen, und daß die Verkohlungskonstanten mit ihr abnehmen. Dieser Satz läßt sich leicht durch die bereits wiederholt vom Vf. ausgesprochene Hypothese erklären, daß die Erdöle eines Rayons Filterfraktionen einer in großer Tiefe befindlichen ursprünglichen Naphtha sind. Die Hypothese wird durch einen Vers. des Vf. gestützt: nach einmaliger Filtration einer Naphtha durch eine CHAMBERLAINsche Kerze nahm die optische Durchlässigkeit zu (von $1\frac{7}{8}$ % auf $2\frac{1}{2}$ %).

Die Unters. der Destillate (bei 10 mm destilliert) erwies, daß eine rechtsdrehende von racemisierten Prodd. freie Naphtha vorliegt. Zu CCl_2COOH verhalten sich die Destillate in gewöhnlicher Weise. — Der Destillationsrückstand ist eine glänzende, schwarze, teerartige M. mit geringer Verkohlung ($\frac{1}{4}$ %). — Von der Verwendung der Spektralanalyse auf die Unters. der Naphthaprod. verspricht sich der Vf. wertvolle Resultate. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 260—76. 6/6. Moskau. Chem.-bakter. Inst. von WERMEL.)

LUTZ.

F. Garrigou, *Photographische Demonstration der Radioaktivität der Quellen von d'Ax (Ariège)*. Photographische Films wurden in einen Aluminiumzylinder von 1 mm Wandstärke gebracht und dieser in das fließende W. der Quellen getaucht. Je nach der eintretenden Schwärzung konnte festgestellt werden, ob die Quellen durchdringende Strahlen aussenden. Die Verss. mit den Quellen von d'Ax (Ariège) fielen teils positiv, teils negativ aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1352—53. [22/6.*])

SACKUR.

Analytische Chemie.

Slivka, *Über Dampfmesser*. Beschreibung der Konstruktion und Wirkungs-

weise eines App. zur Feststellung der an verschiedenen Betriebsstellen verbrauchten Dampfmenge. (Chem. Ind. 31. 448—50. 15/7.) RÜHLE.

H. Strache, *Über einige mit dem Autolysator erhaltene Versuchsergebnisse*. Nach kurzer Beschreibung des Apparates teilt Vf. eine Reihe von Resultate mit; die in der Praxis erhalten wurden. Es finden sich Diagramme von *Kesself Feuerungen*, aus denen ersichtlich ist, daß durch jedesmaliges Nachlegen von Kohlen auf den Rost der *Kohlensäuregehalt* emporschnellt, und daß durch Beobachtung mit dem Autolysator der CO_2 -Gehalt hochgehalten werden kann. Ferner finden sich Diagramme der Abgase der Generatorfeuerung und von Wassergasanlagen, für welche letztere speziell der App. von großer Wichtigkeit ist. Auch über den Dampfschlußmelder, einen App., der bei der Wassergaerverzeugung dem Arbeiter durch ein Glockensignal zu erkennen gibt, wann die Dampfz. eine ungenügende ist, finden sich interessante Angaben. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 190—94. 15/7. Wien. Vortrag gehalten am 14/3. 1908 in der Plenarvers. des Vereines österr. Chemiker.) BRAHM.

Charles A. Keane und Harry Burrows, *Der Autolysator. Ein Apparat zur automatischen Bestimmung von Kohlendioxyd*. Vf. beschreiben kurz den Autolysator u. teilen einige Resultate mit, die sie bei Analyse der Feuerkase in den Anlagen der City of London Electric Lighting Comp. erhalten haben. Im übrigen decken sich die Angaben mit den Beobachtungen STRACHES (vgl. vorsteh. Ref.). (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 608—12. 30/6. London.) BRAHM.

Josef Zehenter, *Über neuere Methoden der organischen Elementaranalyse mit besonderer Berücksichtigung des Dennstedtschen Verfahrens*. Der Vf. bespricht neuere Methoden, sowie in den letzten 10 Jahren veröffentlichte Abänderungen älterer Verff. der quantitativen Analyse organischer Verb., was die Best. von C, H, N, S, Cl, Br u. J anbetrifft. Über die DENNSTEDTSCHE vereinfachte Analyse gelangt der Vf. auf Grund eigener Erfahrungen und in der Literatur vorhandener Angaben zu folgendem Urteil: Vorteile sind: 1. Ersparnis an Gas; 2. Ersparnis an Glasröhren; 3. Vermeidung des teuren Verbrennungsofens, zusammengenommen also Billigkeit des Verf.; 4. kurze Zeitdauer beim Schnellverf.; 5. die Möglichkeit der gleichzeitigen Best. von S oder Halogenen in einer und derselben Substanzmenge, womit ebenfalls Ersparnis an zu analysierendem Körper, an Reagenzien u. Zeit verbunden ist. Nachteile, die sich jedoch durch entsprechende Übung vermindern oder ganz aufheben werden, sind: 1. es ist größere Geschicklichkeit u. Aufmerksamkeit als beim LIEBIGSchen Verf. erforderlich, was besonders für die richtige Abstimmung zwischen der Menge der zu verbrennenden Substanz u. der des zuzuführenden O gilt. 2. Die einzelnen Substanzen benötigen je nach ihrer Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit verschiedene Behandlung, welche sich durch eine Vorprobe nicht immer mit Sicherheit feststellen läßt. 3. Infolge der Anwendung von verhältnismäßig geringen Substanzmengen muß, besonders dann, wenn es sich um die gleichzeitige Best. von S oder Halogen handelt, auf ein außerordentlich genaues Arbeiten geachtet werden. Bei größeren Substanzmengen wird die Verbrennung zu sehr in die Länge gezogen, u. die Absorptionsmittel können leichter versagen. Trotz dieser Nachteile lassen sich wohl die meisten organischen Körper nach einer der Modifikationen des DENNSTEDTSCHEN Verf. analysieren. Es wird sich besonders dann gut eignen, wenn man eine größere Anzahl von Substanzen von ähnlichem Verhalten beim Erhitzen zu untersuchen hat, wobei man auch die Schnelligkeit steigern kann. Die Methode hat sich auch in der technischen Analyse bewährt u. leistet bei der Demonstration einer Verbrennung im Unterrichte gute Dienste, wobei sie als Beispiel für die heute

so wichtigen Kontaktwrrkkg. angeführt werden kann. (Separatdruck aus dem Programm der Oberrealschule Innsbruck 1908. 46 Seiten. Sep. v. Vf.) BLOCH.

J. Pfeifer, *Beiträge zur technischen Gasanalyse*. Vf. beschreibt einen abgänderten *Orsatapparat*, bei welchem der schädliche Baum der Capillarröhren dadurch vermieden wird, daß die zu den Absorptionspipetten führenden Hähne nach dem Vorschlage von SCHMITZ nicht an den Abzweigungen, sondern am Verbindungsrohr selbst angebracht sind, sie besitzen daher eine T-förmige Bohrung. Es ist so möglich, die im Meßrohr befindliche Sperrfl. (mit H_2SO_4 angesäuertes u. durch Methylorange rotgefärbtes W.) durch die Hahnbohrung bis zur Verbindungsapillare zu heben. Das Verbindungsrohr ist mit einem mit Sperrfl. gefüllten Hahntrichter versehen, und vor jeder Ablesung wird durch Senken der Niveauflasche der ganze Capillarinhalt mit Sperrfl. gefüllt. Zur Absorption gelangen nur die CO_2 und der O und die schweren KW-stoffe, CO wird mit H und CH_4 gemeinsam in der Explosionspipette verbrannt, die auch durch eine Verbrennungspipette ersetzt werden kann. Um in Auspuffgasen das Unverbrannte durch Verbrennen in der Explosionspipette bestimmen zu können, ist eine mit Zn gefüllte Pipette zur Entw. von H angebracht. Vf. gibt noch eine genaue Ausführungsvorschrift einer Analyse mit seinem App. und die Berechnung der Bestandteile dazu. In weniger als 5 Stunden wurden 16 vollständige Gasanalysen mit einem einzigen App. ausgeführt, darunter 8 Kraft- und 8 Auspuffgasanalysen, deren Ergebnisse tabellarisch angeführt sind. (Ztschr. d. Bayer. Revisionsver. 1907. Nr. 23 u. 24; Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 523—27. 13/6. Budapest.) HEIDUSCHKA.

A. Tian, *Praktisches und sicheres Mittel, um Soda- und Oxalsäurelösungen miteinander vergleichen zu können*. Vf. benutzt dazu die Eigenschaft der Oxalsäure sich mit einem l. mineralsaurem Ca-Salz zu Oxalat und freier Säure umzusetzen. Er führt die Titration bei gewöhnlicher Temp. wie folgt aus: Zu einer bekannten Menge Oxalsäurelsg. wird ein Überschuß von neutralem $CaCl_2$ gegeben, Helianthin bis zur Rosafärbung zugesetzt und dann mit der Sodalsg. titriert. Die bei dieser Titration gefundenen Resultate sind vollständig befriedigend, der Oxalatniederschlag stört nicht. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 208. 31/5. Marseille) HEIDUSCHKA.

N. von Lorenz, *Ein Wort zugunsten meiner Methode der Phosphorsäurebestimmung*. Vf. bespricht die Vorteile, die sein Verf. (Landw. Vers.-Stat. 55. 183; C. 1901. I. 644; vgl. auch Chem.-Ztg. 27. 495; C. 1903. II. 146) im Vergleich zu den bisher üblichen Verf. bietet, und empfiehlt die Annahme seines Verf. zum Verbandsverf. der landwirtschaftlichen Versuchsstationen. (Chem.-Ztg. 32. 707—709. 25/7. Maria-brunn bei Wien.) RÜHLE.

C. H. Nieuwland, *Über den Nachweis von Arsen Spuren in verschiedenen Artikeln und über die Empfindlichkeit der Untersuchungsmethode*. Um die Empfindlichkeit der kürzlich von SJOLLEMA (Chemisch Weekblad 5. 11; C. 1908. I. 762) angegebenen mikrochemischen Methode zum Nachweis von As zu prüfen, wurden Milch, Harn, Weizenmehl, Rinderfett, Baumwolle, Bier, Tapetenpapier, Knochen, Knochenmark und Gelée mit wechselnden Mengen As_2O_3 versetzt und alsdann mittels der angegebenen Methode auf As geprüft. Es zeigte sich, daß die charakteristischen, mikrochemisch nachweisbaren As-Krystalle nur dann auftreten, wenn in der für den Nachweis dienenden Aschenlsg. mindestens 0,05 mg As_2O_3 enthalten sind. (Chemisch Weekblad 5. 558—61. 25/7. Utrecht.) HENLE.

F. H. Heath, *Die jodometrische Bestimmung von Arsen und Antimon in Gegen-*

wart von Kupfer. Zu der Kupfer und auch Arsen und Antimon in der höheren Oxydationsstufe enthaltenden Lsg. fügt man 1—2 g Citronensäure. Man setzt dann 3 g Jodkalium bei 0,3 g Cu : 50 ccm oder 5 g zu 100 ccm hinzu und titriert das J mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dann filtriert man das Kupferjodür durch ein Asbestfilter ab. Dem Filtrat gibt man 1 ccm fl. Br bei und kocht in einem Erlenmeyerkolben, den man zur Verhinderung des Spritzens lose verschließt. Wenn nach kurzem Kochen die Lsg. nicht klar wird, läßt man abkühlen, fügt mehr Br hinzu und kocht wieder. Wenn die Lsg. klar geworden ist, konz. man sie durch Abdampfen, um den Br-Überschuß zu verjagen. Darauf verd. man wieder auf 100 ccm, fügt 2 g KJ hinzu und verkocht auf 50 ccm, kühlt ab und setzt vorsichtig H_2SO_4 bis zur Entfärbung des J hinzu, wobei man Stärke als Indicator verwendet. Dann neutralisiert man mit Natriumbicarbonat und titriert Arsen oder Antimon mit Normaljodlag. in gewöhnlicher Weise. Wenn man die Summen von Arsen und Antimon zugleich bestimmt, dann fallen die Werte für Kupfer ein wenig zu hoch aus. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 87—93; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 513—19. Juni. Kent Chemic. Lab. of Yale Univ.)

MEUSSER.

Fritz Ephraim, Über eine neue Reaktion der Thallosalze. Stellt man eine Lsg. von SbO_3 in verd. Salzsäure her, und verd. man die Lsg. mit W. so weit, daß ein Zusatz von W. noch keinen Nd. von Oxychlorid gibt, setzt man dann KJ hinzu, das sich unter Auftreten gelber Farbe löst, so erhält man mit der sauren oder neutralen Lsg. jedes Thallosalzes einen voluminösen orange- bis zinnoberroten Körper, der aus roten mkr. Krystallen besteht. Der Nd. tritt noch bei Verdünnungen von 1:20000 auf. Die Zus. der Verb. ist $3\text{TlJ} \cdot 2\text{SbJ}_3$. Zur quantitativen Best. ist die Verb. nicht verwertbar, weil sie durch W. auch in Ggw. von KJ oder HJ Zers. erleidet. Verd. Salzsäure wirkt noch stärker zers. Die Methoden der Analyse dieser Verb. sind im Original beschrieben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 353—55. 13/6. [18/4.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.)

MEUSSER.

M. Emm. Pozzi-Escot, Rasche Bestimmung des Nickels in Gegenwart aller Elemente der Gruppen 4, 5 und 6, insbesondere von Kobalt, Eisen, Zink, Mangan, Aluminium, Chrom, Uran, Magnesium und alkalischen Erdmetallen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 215—17. 15/6. — C. 1908. II. 99.)

HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, Einfache und rasche Bestimmung des Nickels in Gegenwart von Kobalt in unbestimmtem Verhältnis. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 217—18. 15/6.; Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 777—78. 5/7. — C. 1908. II. 98.)

HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, Nickel-Ammoniummolybdat; Antwort an die Herren Großmann und Schück. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 775. 5/7. — C. 1908. II. 99.)

HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, Ammoniummolybdat als Reagens auf Nickel. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 775—76. 5/7. — C. 1907. II. 1356.)

HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, Gesonderte Bestimmung des Kobalts und Nickels in einer Lösung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 776—77. 5/7. — C. 1908. II. 99.)

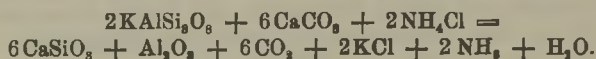
HENLE.

W. Elborne und C. M. Warren, Mitteilung über die quantitative Bestimmung von Blei in Legierungen. Vff. benutzten die Unlöslichkeit von Bleichlorid in absol. A. bei der Ausarbeitung des neuen Verf. Zur Ausführung werden 1 g feingeraspelte Legierung in einen Kolben mit 50 ccm konz. HCl übergossen, und ca. 24 Stdn. ein

schwacher Cl-Strom in der Kälte hindurchgeleitet. Unter öfterem Umschütteln löst sich das Metall. Sollte in der Kälte eine Lsg. nicht zu erzielen sein, so wird zum Sieden erhitzt. Die Fl. wird in eine gewogene Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wird mit absol. A. unter Umrühren mit einem Glasstab der Rückstand aufgenommen u. durch ein gewogenes Filter gegossen. Diese Operation wird 3—4 mal wiederholt. Der Filterrückstand und die Porzellanschale werden 3 Stdn. bei 100° im Wasserbad trockenschrank getrocknet u. als Bleichlorid gewogen. (Chem. News 98. 1. 3/7.)

BRÄHM.

H. Bollenbach, *Über die Bestimmung der Tonsubstanz, ein Beitrag zur rationalen Analyse der Tone*. Das Verf. von BERDEL (Sprechsaal 1902), das Vf. kurz angibt, erfordert, wie die ähnlichen anderen Verff., mehrere Tage. Vf. hat deshalb ein neues Verf. ausgearbeitet, das an einem Tage auszuführen ist, und dessen Ergebnisse mit denen des BERDELSchen Verf. gut übereinstimmen. Es wird 1 g Ton wie üblich mit konz. H_2SO_4 (10—15 ccm), der 1—3 ccm konz. HNO_3 zur Zerstörung der organischen Substanz zugefügt werden, aufgeschlossen und im aufgeschlossenen Anteil Tonerde (+ Eisenoxyd) bestimmt; die Menge der Tonsubstanz, für welche die Formel $2SiO_2, Al_2O_3, 2H_2O$ bis jetzt zugrunde gelegt wird, erfährt man dann durch Multiplikation mit 2,5342. Die Best. des durch H_2SO_4 nicht aufschließbaren Anteiles des Tones (die feldspatartigen Gesteinstrümmen) geschieht nach dem von LAWRENTH u. SMITH ausgearbeiteten Verf. zur Best. von Alkalien in Silicaten. Es werden die Rückstände (von 1 g Substanz) mit 6—7 g $CaCO_3$ und 1 g NH_4Cl verrieben und in einem großen Platintiegel von oben nach unten zu mit kleiner Flamme erhitzt, bis nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde der Geruch nach NH_3 verschwunden ist; dann wird noch 40—50 Minuten stark erhitzt, die zusammengesinterte erkaltete M. mit W. unter allmählichem Erwärmen digeriert bis sie zu einem feinen Pulver zerfallen ist. Im Filtrate hiervon sind die Alkalien wie üblich zu bestimmen. Die Alkalien werden als Chloride gewogen; Trennung des K vom Na ist für die Zwecke der rationalen Analyse nicht nötig. 2 Moleküle KCl entsprechen 1 Mol. Feldspat. Der Aufschluß wird durch folgende Gleichung dargestellt:



(Chem. Ind. 31. 445—48. 15/7. Bunzlau i. Schl. Lab. d. Kgl. Keramischen Fachschule.)

RÜHLE.

Harold G. Colman, *Handelsanalyse von Ferrocyaniden*. Mit Rücksicht auf die neuerdings vielfache Herst. und Verwendung der verschiedenen Ferrocyanide ist auch ihre Analyse von Wichtigkeit; Vf. gibt deshalb eine Zusammenstellung der von ihm hierfür erprobten Methoden. Zur *Vorbereitung für die Analyse* werden 30—40 g des Rohprod. vor Überführung in Ferrocyanide mit einem Überschuß von Natronlauge u. etwa 100 ccm W. im Mörser unter Zugabe von einigen Krystallen Eisensulfat verrieben und, wenn die vollständige Umsetzung erfolgt ist, in einen Literkolben filtriert. Die *Titration mit Metallsalzen* zur direkten Best. der Ferrocyanide erfolgt in schwefelsaurer Lsg., bis eine Probe mit Ferrisalz keine Blaufärbung mehr gibt, nach der Gleichung:



Zur Verwendung kommen Kupfersulfatlsg. (10 g im Liter) und Zinksulfatlsg. (11,51 g im Liter), deren Wirkungswerte gegen reine Salze, am besten Ferrocyanidkalium, einzustellen sind. Ferner sind die zu titrierenden Lsgg. in Kaliumsalzlsgg. überzuführen; am einfachsten geschieht dies durch Zugabe von jedesmal 50 ccm konz. K_2SO_4 -Lsg. — Die *Best. des Eisens* erfolgt nach Zerstörung der Ferrocyanide,

am besten nach DITTRICH u. HASSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1929; C. 1903. II. 220) durch Kochen mit Persulfat in saurer Lsg., Fällung der Eisens mit Ammonium und Lösen des veraschten Nd. durch Titration mit Permanganat oder Bichromat. Das gefundene Eisen wird auf Ferrocyankalium umgerechnet; doch fallen dabei die Resultate etwas zu hoch aus, da neben den Ferrocyaniden ursprünglich auch einfache Eisensalze vorhanden waren. — Die *Best. der Cyanwasserstoffsäure* erfolgt nach Überführung in Quecksilbercyanid durch Kochen mit Quecksilberoxyd, Dest. u. Titration der HCN. Ein Teil der Lsg., welche etwa 0,3—0,5 g $K_4Fe(CyN)_6$ enthält, wird nach Verdünnen mit W. in einer Flasche mit 10 ccm n. NaOH zum Kochen erhitzt, hierzu werden 15 ccm 3-n. $MgCl_2$ gefügt, 5 Min. weiter gekocht u. nun 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $HgCl_2$ zugegeben. Nach nochmaligem 10 Min. langen Kochen werden 30 ccm 4-n. H_2SO_4 zugefügt und die frei gemachte HCN in 25 ccm n. NaOH abdestilliert (25—30 Min.). Das Destillat wird auf 400 ccm verd. und nach Zugabe eines KJ-Krystals mit $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ titriert, jeder ccm ist = 0,0054 g HCN.

Von *anderen Cyanverbindungen* ist im Rohmaterial besonders Carbonylferrocyanid als Na-Salz, $Na_2FeCO(CN)_6$, gewöhnlich 2—5%, manchmal bis 20% vorhanden, welches die vorhergehenden Bestst. stört; es muß deshalb erst entfernt werden. Dies geschieht durch Zusatz der 4—5-fachen Menge Methylalkohol zu der alkal. oder neutralen Lsg.; in diesen sind die Ferrocyanide unl., während das Carbonylferrocyanid darin gel. bleibt. Beträgt der Gehalt an letzterem mehr als 20%, wie z. B. in den Mutterlaugen, so empfiehlt sich mehr die Fällung der Ferrocyanide mit Bleiacetat. Analysen mit und ohne Entfernung des Carbonylferrocyanids zeigen erhebliche Abweichungen. (The Analyst 33. 261—72. Juli. [6/5.*])

DITTRICH.

Henry Edgar Watt, *Die Bestimmung des Orcins in Orchella Flechten*. Zur Best. des färbenden Bestandteiles in *Rocella tinctoria*, welcher sich aus dem Orcin bildet, empfiehlt Vf. nachstehende Methode. Das Orcin kommt in den Flechten entweder frei oder gebunden als Erythrin (zweifach orsellinsaurer Erythrit $C_{20}H_{32}O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$) vor. 2 g Flechtenpulver werden in einem Mörser mit 2 g Na_2CO_3 vermischt und mit W. auf 100 ccm aufgefüllt. Unter öfterem Umschütteln läßt man 20 Minuten digerieren, filtriert 50 ccm (= 1 g Flechte ab, setzt Natriumhypochloridlsg. u. $\frac{1}{10}$ -n. arsenige Säurelsg. im Überschuß zu. Die Natriumhypochloridlösung wird immer frisch bereitet u. gegen reines Orcin eingestellt. Mit Natriumhypochloridlsg. wird zurücktitriert und der Endpunkt der Rk. durch Tüpfeln auf eine Porzellanplatte unter Benutzung einer Jodstärkelösung als Indicator festgestellt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 612. 30/6.)

BRAHM.

Br. Pawlewski, *Charakteristische Reaktion der Anthranilsäure*. Anthranilsäure gibt mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd ein charakteristisches, hochrotes *Additionsprod.*, $C_8H_7(NH_2) \cdot CO_2H$, $C_8H_4[N(CH_2)_2] \cdot CHO$. Es wird erhalten, wenn man die beiden Komponenten in Ggw. von W., A. oder Bzl. aufeinander einwirken läßt. Aus Bzl. krystallisiert es in zinnoberroten Nadeln vom F. 180—182°; zerfällt teilweise beim Umkrystallisieren aus W. oder A., wird durch NH_3 , KOH oder Soda dissoziiert; liefert mit Acetanhydrid die N-Acetylanthranilsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2353—54. 11/7. [24/6.])

SCHMIDT.

C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs, *Die Chloraminreaktion der Proteine und ihre technischen Anwendungen*. Analog den einfachen Aminen reagieren Proteine mit Chlor und Hypochloriten unter B. von *Chloraminderivaten*, und zwar in konstanten, quantitativen Verhältnissen ohne Abbau des Moleküls. Die Rk. eignet sich zu quantitativen Bestst. — Die Vff. gehen zunächst näher auf die B. u. Rolle

von Chloraminen bei der *Bleichung des Flachses* ein. Die Ggw. von Chloraminen in Geweben etc. macht sich durch die Nachweisbarkeit von sog. „aktivem Chlor“ geltend. Mit Hypochlorit gebleichte Flachswaren können auch nach sorgfältigem Waschen nicht als sicher frei von aktivem Chlor angesehen werden. Die Fixierung von aktivem Chlor ist im allgemeinen dem N-Gehalt des Prod. direkt proportional und wahrscheinlich abhängig von der Zahl der Aminogruppen der Proteinbestandteile. Demgemäß vermindert sich der Chloramingehalt der Flachsfaser mit dem Durchlaufen der verschiedenen Bleichstadien und kann umgekehrt zur Best. der Reinheit gebleichter Waren und zum Vergleich derselben dienen. Man digeriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Na-Arsenit und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. zurück. — Alte Flachsbleichlaugen enthalten durch Abbau entstandene, relativ beständige Chloraminverb., die sich allmählich anreichern, gelöst, und diese fixieren sich auf eingebrachten Stoffen nach Art der kolloidalen oxydischen Beizen. Reine Baumwollcellulose gibt infolgedessen nach dem Passieren derartiger Laugen die Rk. auf aktives Cl. — Bei der Unters. alter Bleichlaugen zerstört man die unterchlorige S. durch NO_2 , entfernt das überschüssige NO_2 nach dem Ausäuern mit KMnO_4 , fügt ein Jodid hinzu, aus dem die durch NO_2 nicht angreifbaren Chloramine J frei machen, und titriert mit Thiosulfat.

Anwendung für histologische Untersuchungen. Behandelt man Flachs mit 15%ig. NaOH, wäscht, chloriert und taucht in Jodlsg., so lassen sich u. Mk. die nicht gefärbten Cellulosefasern von den gefärbten, noch anhängenden Pektinstoffen scharf unterscheiden. — Durch die Fixierung von abgebauten Chloraminstoffen in den Bleichflüssigkeiten ist die Erzielung reiner Flachscellulose sehr erschwert. Möglicherweise hängt es mit dieser Fixierung auf Cellulose zusammen, daß die Vf. das „*Celluloseperoxyd*“ (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 570; C. 1907. I. 1537) nur in Baumwollwaren nachweisen konnten, die mit vorher für Flachs benutzten Bleichlaugen behandelt worden waren, während sie es aus reiner Baumwolle mit Hypochloritlsg. nicht erhalten konnten.

Quantitative Beobachtungen über Protein-Chloraminreaktionen. *Gelatine* erleidet durch Chlor eine Art Gerbung. Es entsteht an der Oberfläche eine unl. relativ beständige Verb., die als semipermeable Wand die Gelatine vor weiterem Angriff schützt. Um Gelatine durch die ganze Masse mit Cl in Rk. zu bringen, tränkt man Baumwollgarn mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -haltiger Gelatinelsg., trocknet und setzt gewogene Quantitäten in feuchtem Zustand 1 Stunde lang der Einw. einer Chloratmosphäre aus. Gelatine nimmt auf diese Weise durchschnittlich 15,4% ihres Gewichtes im lufttrockenen Zustand an aktivem Cl auf. Die Verb. geht durch „Antichlor“-Reagenzien wieder in Gelatine über, die von neuem dieselbe Menge Chloraminverb. gibt. Vorher mit Formaldehyd behandelte Gelatine absorbiert ebensoviel aktives Cl. — Auf diese Weise läßt sich Gelatine in geleimtem *Papier* nachweisen und bestimmen. Papiere, die nur 0,5% Gelatine enthalten, geben nach dem Chlorieren und Waschen noch eine deutliche KJ-Stärkereaktion. — Die Best. des gesamten und aktiven Cl in chlorierter *Seide* ergab noch keinen klaren Zusammenhang. — Die Vf. sind noch damit beschäftigt, eine auf der Chloraminrk. basierende Titration von Stickstoffsubstanzen in Lsg. auszuarbeiten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 260–64. 31/3. [2/3.*])

HÖHN.

Ivar Bang, *Zur Methodik der Zuckerbestimmung*. Die Nachunters. der Zuckerbestimmungsmethode des Vf. von JESSEN-HANSEN (vgl. S. 101) beweisen, daß die möglichen Fehlerquellen bei der praktischen Verwendung des Verf. nicht ernstlich in Betracht kommen können, wenn man mit einer gewöhnlichen Schnelligkeit titriert, ungefähr bis Zimmertemperatur abkühlt und 3 Min. kocht. (Biochem. Ztschr. 11. 538–40. 11/7. [9/6.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

A. Fachinato, *Zur Bestimmung des Säuregehalts in Mehlen etc.* Vf. bemerkt, daß die Arbeiten von FERRARO (Boll. Chim. Farm. 47. 224; C. 1908. I. 1992) u. von PAGNIELLO (Boll. Chim. Farm. 43. 817; C. 1905. I. 565) die Resultate seiner früheren Arbeit (Gaz. chim. ital. 32. II. 543; C. 1903. I. 783) bestätigen, nämlich daß das beste Extraktionsmittel der A. und der beste Indicator Phenolphthalein ist. (Boll. Chim. Farm. 47. 333. Mai. Venedig.) HEIDUSCHKA.

W. M. Doherty, *Eine neue Methode zur Milchprüfung.* Vf. stellte an einer großen Reihe Proben fest, daß der Gehalt an P_2O_5 in der Milch auch bei wechselndem Fett- u. Trockenrückstandgehalt nur sehr geringen Schwankungen unterworfen ist, 0,2130—0,2231 g in 100 ccm, und benutzt dies zur Entscheidung bei Milchfälschungen. Die P_2O_5 titriert er in der Asche in folgender Weise: Nach Lsg. der Asche in der gerade genügenden Menge HCl fällt er durch Zusatz von $CaCl_2$ -Lsg. (5 ccm n. Lsg.) die als NaH_2PO_4 vorhandene Phosphorsäure aus, kocht zur Verjagung der CO_2 u. neutralisiert bei Ggw. von Methylorange genau mit CO_2 -freier Natronlauge. Nun fügt er Phenolphthalein hinzu u. titriert die nach der Gleichung: $2NaH_2PO_4 + 3CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl + 2NaCl$ entstandene HCl mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH auf Rotfärbung; jeder verbrauchte ccm ist = 0,00355 g P_2O_5 . 10 ccm Milch erfordern mindestens 6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, bezw. 16,7 ccm Milch müssen, wenn sie unverfälscht ist, mindestens 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verbrauchen. (The Analyst 33. 273—75. Juli. [6/5.*] Sydney. N. S. W. Öffentl. Gesundheits-Dep.) DITTRICH.

G. Guérin, *Über die Pettenkofersche Reaktion.* Nach MYLIUS u. MALY soll die PETTENKOFERSche Rk. auf die B. einer Spur Furfurol durch die Einw. der H_2SO_4 auf den Zucker zurückzuführen sein. In der Tat gibt Furfurol in stark verd. Lsg. mit den Gallensäuren in stark schwefelsaurer Fl. oberhalb 60° eine purpurrote Färbung. Führt man aber die Rk. in Ggw. einer beträchtlichen Menge von Furfurol aus, so ist die Färbung nicht mehr purpurrot, sondern blau. Diese blaue Färbung, deren Intensität von der Menge an Gallensalzen abhängt, wird lediglich von der Cholalsäure hervorgerufen. Diese Oxysäure gibt, wie alle Körper, welche eine Alkoholgruppe enthalten (mit Ausnahme von A. u. Holzgeist), mit Furfurol u. konz. H_2SO_4 eine Farbenreaktion (Journ. Pharm. et Chim. [6] 21. 14; C. 1905. I. 695). Zur Ausführung der Rk. löst man eine geringe Menge Cholalsäure oder Gallensalze in 1—2 ccm A., setzt 5—6 Tropfen einer gesättigten wss. Furfurolslg. hinzu u. mischt die Fl. allmählich mit dem gleichen Volumen konz. H_2SO_4 . Arbeitet man in wss. Lsg., so muß die Tropfenzahl der Furfurolslg. verdoppelt werden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 54—55. 16/7.) DÜSTERBEHN.

J. Gordon Parker und **Alex T. Hough**, *Konservierende Einwirkung von Borsäure-Phenol auf chromiertes Hautpulver.* Zur Herst. von chromiertem Hautpulver, das längere Zeit, etwa 2 Wochen, brauchbar bleibt, u. das tägliche umständliche Waschen etc. vermeiden läßt, empfiehlt sich die Verwendung einer Lsg. von 10 g Phenol (festes) u. 20 g Borsäure in 1 l W. Das gewaschene u. abgepreßte Hautpulver wird in einer sterilen, luftdicht verschließbaren Flasche mit der auf $\frac{1}{10}$ verd. Lsg. überschichtet; bei Bedarf muß die ganze Menge des Hautpulvers der Flasche entnommen, ausgewaschen und abgepreßt werden; nach dem Wägen wird dann für jeden Vers. ein 6,5 g trocknen Pulvers entsprechender Anteil entnommen und der Rest in die Flasche zurückgetan u. mit neuer Lsg. überschichtet, wodurch sich das zurückbleibende Pulver frischer hält. Andererseits kann man aber auch den täglich benötigten Bedarf von chromiertem Hautpulver in je einer Flasche in der angegebenen Weise aufheben. Vergleichende Verss. zeigten, daß die Borsäure-Phenol-lösung das Hautpulver selbst 14 Tage lang in brauchbarem Zustande zu halten

vermag. Die Verss. wurden mit amerikanischem und ungarischem Hautpulver angestellt. (Collegium 1908. 252—55. 11/7. [15/6.] London. HEROLDS Inst.) RÜHLE.

Richard Kiasling, *Die Berücksichtigung des Luftdruckes bei der Prüfung der Handelsbenzine durch Fraktionierung*. Vf. empfiehlt, die Wertbestimmung der Benzine für Zwecke der Technik u. des Handels durch fraktionierte Dest. unter Benutzung der von HOLDE und UBBELOHDE angegebenen Apparatur und eines ENGLEBSCHEN Kölbchens vorzunehmen. Der beim Austritt des ersten Tropfens aus dem Kühler abgelesene Thermometerstand gilt als untere Siedegrenze, derjenige, bei dem der Boden des Destillationsgefäßes flüssigkeitsfrei geworden ist, oder bei dem sich weiße Dämpfe entwickeln, als obere. Die Dest. ist in 40 Minuten zu Ende zu führen; das Volumen des Destillates ist von 10 zu 10°, mit dem niedrigsten Zehner beginnend, abzulesen. Eine Korrektur der Thermometerangaben findet nicht statt. Wie ferner Vf. durch Verss. nachgewiesen hat, genügt es zur Berücksichtigung des Einflusses des Luftdruckes, daß man bei einer Abweichung des Barometerstandes um ± 5 mm vom normalen (760 mm) bei einer um soviel höher oder niedriger als die vollen Zehner liegenden Temp. die überdestillierten Raumteile abliest als der Kp. des W. bei dem in Frage kommenden Luftdrucke höher oder tiefer liegt als 100°. (Chem.-Ztg. 32. 695—97. 22/7.) RÜHLE.

A. Guillemard, *Verwendung von konzentrierten Salzlösungen zur Unterscheidung von Bakterien*. Trennung des *Bacillus typhosus* von *Bacterium coli*. Die Entw. von *Bacterium coli* in Bouillon wird bei Zusatz von 20% Alkali- oder Erdalkalisulfat oder -phosphat vollständig anormal (flockig, agglutinierend) und ganz verschieden vom normalen Wachstum, welches identisch ist mit dem des *Typhusbacillus*. Die Kultur des *Typhusbacillus* wird durch die Ggw. der Salze nicht beeinflusst. Vf. benutzt dieses verschiedene Verhalten zur Unterscheidung der beiden Bakterienarten und zeigt eine einfache Methode (vgl. Original), *Bacillus typhosus* von *Bacterium coli* zu trennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1177—79. [1/6.*]) GUGGENHEIM.

M. Greshoff, *Qualitative und quantitative Bestimmung von Baumwolle neben Kapok*. Kapok ist die Faser der Frucht von *Eriodendron anfractuosum* und wird in ausgedehntem Maße als Füllmaterial für Kissen, Matratzen und insbesondere für Rettungsgürtel verwandt. Um eine Verfälschung von Kapok mit Baumwolle nachzuweisen, kann man einerseits das Material der mkr. Unters. unterziehen, andererseits das Verhalten desselben gegenüber gewissen chemischen Reagenzien prüfen. Mit SCHULTZES Chlorzinkjodlsg. gibt Baumwolle eine rotblaue, Kapok lediglich eine gelbe Färbung. Legt man das zu untersuchende Material eine Stunde bei gewöhnlicher Temp. in eine verd. alkoh. Fuchsinlsg. (0,01 Tl. Fuchsin, 30 Tle. A., 30 Tle. W.) und spült mit W., bis letzteres farblos abläuft, so zeigt Kapok eine lebhaft rote Färbung, wogegen Baumwolle weiß geblieben ist. — Zwecks quantitativer Best. von Baumwolle in Kapok ermittelt man nach dem Verf. von TOLLENS, durch Dest. mit verd. HCl und Ausfällen des überdestillierten Furfurols mit Hilfe von Phloroglucin, den Pentosengehalt des zu prüfenden Materials. Da Kapok 23—25%, Baumwolle aber höchstens 3% Pentosan enthält, so kann man aus dem gefundenen Pentosengehalt leicht berechnen, wieviel Baumwolle dem Kapok beigemischt war. (Pharmaceutisch Weckblad 45. 867—74. 18/7. Haarlem. Lab. des Kolonialmuseums.) HENLE.

Otto Johannsen, *Über das Wasseraufnahmevermögen von Koks*. Die bisherigen Bestst. entsprechen in der Arbeitsweise nicht den Bedingungen der Praxis. Wirft man glühenden Koks direkt in k. W., so ergeben sich gewöhnlich Werte von

etwa 30%. In einem Anhang kritisiert das „Kokereilaboratorium“ die vorstehenden Best. (Stahl u. Eisen 28. 997—99. 8/7. Brebach a. d. Saar.) POSNER.

Max Mayer und H. Hempel, *Kritische Untersuchungen der Analysemethoden für Gaswässer*. Die Gaswässer verändern sich unter dem Einfluß der Luft fortwährend, und diese Veränderungen beeinflussen ihre Verarbeitung. Es verschiebt sich das Verhältnis des flüchtigen zum gebundenen Ammoniak, wodurch sich der theoretische Kalkverbrauch zur Abtreibung der gebundenen Salze anders gestaltet. Die Vf. unterzogen die Methoden der Analyse des Gaswassers von DYSON, PFEIFFER, LINDER u. W. FELD einer genauen Durchsicht u. teilen auf Grund der angestellten kritischen Betrachtungen und auf Grund von an synthetischen Lsgg. angestellten Verss. die jeweils als die beste erkannte Methode mit. Der experimentelle Teil der Studie ist in die Abteilungen Ammoniakbest. (A flüchtiges, B gebundenes, C Gesamtammoniak), Methoden der Kohlensäurebest., Methoden der Chlorbest., Best. von Schwefelwasserstoff, Thiosulfat- und Sulfitbest., Methoden der Rhodanbest., Methode zur Sulfatbest., Best. des Gesamtschwefels, Best. von Ammoniumcyanid, Best. von Ferrocyanid und Zusammenstellung vollständiger Gaswasseranalysen zerlegt. Es sei auf das Original verwiesen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 381—87. 2/5. 403—9. 9/5. 425—28. 16/5. Chem. Techn. Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

Adolf Fraenkel, *Die Bestimmung von Phosphor, Schwefel und Silicium im Acetylen*. Der Vf. kombiniert die Best. der Gasausbeute mit der Verbrennung des Gases. Er verwendet zu ersterem Zweck einen Zutropf- oder Einwurfsapp. nach ENOCH mit einer Kochsalzlg von genau ermitteltem spez. Gewicht als Absperrflüssigkeit. Aus dem Gewicht des verdrängten Salzwassers wird das Gasvolumen ermittelt, von welchem der um das Carbidvolumen — es werden rund 50 g zur Best. verwendet — verminderte Volumeninhalt des Zersetzungs Kolbens in Abrechnung zu bringen ist. Vor Beginn der Zers. wird die Luft aus dem Zersetzungs Kolben und dem kleinen Gasraum der Flasche durch sorgfältig gereinigten H verdrängt. Nach beendeter Zers. wird das in der Aufsaugflasche gesammelte Gas mittels der früher abgelassenen Kochsalzlg. im Bunsenbrenner zur Verbrennung gebracht. Das austretende Gasquantum kann durch eine Klemme so eingestellt werden, daß während der ganzen Versuchsdauer im Manometer der gleiche Druck angezeigt wird. Aus der Haube wird das Verbrennungsgas mittels einer Wasserstrahlpumpe durch zwei Zehnkugelhöhre angesaugt, von denen das erste mit W., das zweite mit Natriumbypobromitlg. gefüllt ist, und ihre Menge, bezw. Strömungsgeschwindigkeit durch eine Gasuhr kontrolliert. Nach Verbrennung des in der Sammelflasche enthaltenen Gasquantums werden die Absorptionsgefäße entleert, und die umgekehrte Haube mit h. verd. HCl gefüllt durch mehrere Stunden stehen gelassen u. deren Inhalt mit dem der Absorptionsgefäße vereinigt. Zur Abscheidung von Kieselsäure wird abgedampft und nach Aufnahme mit W. die Phosphorsäure mit Magnesiummischung gefällt. — Mit dieser Anordnung ermittelte der Vf. zunächst die geeignete Strömungsgeschwindigkeit der Gase durch die Absorptionsgefäße, bei welcher einerseits alle Verbrennungsprodd. aus der Haube abgezogen werden, andererseits eine vollkommene Absorption gewährleistet ist — ferner der Einfluß, den eine Variation der zur Verbrennung angesaugten Luftmenge auf die Resultate ausübt. — Die *Verbrennung des Phosphorwasserstoffs* scheint nicht momentan, sondern mit meßbarer Geschwindigkeit zu verlaufen.

Bezüglich der *Best. des Schwefels* empfiehlt der Vf. das durch Zusatz von H modifizierte FISCHER'SCHE Verfahren (Ztschr. f. angew. Ch. 89. 213; C. 89. I. 762) für Leuchtgas als verlässlich, welches eine wesentliche Vereinfachung der Versuchs-anordnung ermöglicht. Danach wird das Gas wieder unter einer Haube verbrannt,

das Verbrennungsgas durch eine Zehnkugelhöhre geleitet, in welche etwas Bromnatronlauge eingeführt ist, das gebildete Kondenswasser in ein unter den Ansatz der Haube gestelltes, etwas Bromwasser enthaltendes Gefäß fließen gelassen, der Kühler mit W. in das die Kondensate enthaltende Gefäß ausgespült, die Haube wie oben angegeben mit HCl gereinigt und die vereinigten Waschwässer in gewohnter Weise untersucht.

Vf. gibt an, daß neuerdings MAURICHEAU-BEAUPRÉ den Phosphorwasserstoff titrimetrisch bestimmt; er bringt eine überschüssige Menge Jodlsg. mit Rohacetylen in Rk. und ermittelt den Jodüberschuß. Die Beziehung zwischen Jodlsg. u. Phosphorwasserstoff wird empirisch dadurch ermittelt, daß der Vers. mit Rohacetylen von bekanntem nach LANDRISET ermitteltem P-Gehalt ausgeführt wird. Doch ist hier das Bedenken, ob diese Beziehung: 1 ccm $\frac{1}{1000}$ -n. Jodlsg. = 0,0055 ccm PH_3 , für jedes Acetylen, insbesondere solches mit höherem Gehalt an organischen Phosphorverb. zutreffend ist. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 431—35. 16/5.; Ztschr. f. Calciumcarbidfabrikation, Acetylen- u. Kleinbeleuchtung 12. Nr. 4. Wien.) BLOCH.

Technische Chemie.

J. Klein, *Der Rollenseparator*. Mitteilung der Ergebnisse einer Leistungsprüfung einer Handzentrifuge zum Entrahmen von Milch, die sich durch eigenartige Konstruktion, insbesondere des Antriebsmechanismus, vor andern auszeichnet. (Milch-Ztg. 37. 325—27. 11/7. Proskau.) RÜHLE.

Ad. Jouve, *Neue Anwendungen elektrometallurgischer Legierungen*. Vf. beschreibt säurefesteste Apparate aus Ferrosilicium mit mehr als 20% Silicium. (Chem. News 98. 15—16. 10/7.) FRANZ.

Edward Bartow, *Städtische Wasserversorgung in Illinois*. Es wird über die Tätigkeit des staatlichen Wasserbeschauamtes des Staates Illinois in bezug auf die Überwachung der Versorgung der Städte über 1000 Einwohner mit W. berichtet. Die Angaben erstrecken sich auf Herkunft u. Art des W. und auf die Ausführung der Anlagen u. sind nach Städten geordnet. Mit dem Berichte wird unter anderem bezweckt, Städten mit ungenügender Wasserversorgung Anleitung zur Verbesserung ihrer Anlage zu geben und Städte ohne allgemeine Wasserversorgung zur Einrichtung einer solchen zu veranlassen.

Die Angaben über die chemische Unters. der verschiedenen Wässer sind bei den Berichten über die einzelnen Städte mit angeführt; am Schlusse sind in einer Tabelle alle für die Beurteilung der zuvor einzeln besprochenen Wässer in gesundheitlicher Beziehung wichtigen Angaben zusammengefaßt worden. Hinsichtlich der Einzelheiten dieser Unterss. muß auf das Original verwiesen werden.

Die Unters. eines W. erstreckt sich auf die Feststellung der physikalischen Eigenschaften, nämlich des Trübungsgrades (Schwebestoffe), der Farbe und des Geruches, der chemischen Zus. [Abdampfrückstand (bei 180° getrocknet), Cl, O-Verbrauch, organische Stoffe, NH_3 und Albuminoid- NH_3 , Nitrite u. Nitrate, Alkalinität (Härte) ausgedrückt in Teilen CaCO_3] und auf die bakteriologische Prüfung. Die bei der chemischen Unters. gefundenen Werte sind als Teile in 1 Million Teilen W. (mg in 1 l) angegeben. Handelt es sich um die Beurteilung eines W. als Gebrauchswasser, so ist auch die Zus. des Abdampfrückstandes angeführt, u. es ist hierbei nur auf die gewöhnlich anwesenden, die Brauchbarkeit eines W. als Gebrauchswasser bedingenden Stoffe Rücksicht genommen worden.

Nach ihrer Herkunft werden die Wässer eingeteilt in solche aus 1. tiefen

Felsenbrunnen (99 Städte), 2. tiefen Geschiebebrunnen, das sind Brunnen, die sich in der diluvialen Geschiebeformation (Drift) befinden (50 Städte), 3. Quellen (10 Städte) und in Oberflächenwasser, und zwar aus 4. Brunnen (weniger als 50 Fuß tief, 17 Städte) und 5. Flüssen u. Seen (60 Städte). Für die *Beurteilung* dieser Wässer in gesundheitlicher Beziehung sind die folgenden Grenzwerte vorläufig zugrunde gelegt worden (Teile in 1 Million Teilen Wasser):

| | für Wässer unter: | | | | |
|--------------------------------------|-------------------|----------|----------|------------|-------------------------|
| | 1. | 2. | 3. u. 4. | 5. | |
| | | | | Flußwasser | Seewasser (Michigansee) |
| Abdampfdruckstand | 500 | 500 | 500 | 300 | 130 |
| Chlor | 5—100 | 15 | 15 | 6 | 5,5 |
| O-Verbrauch | 2—5 | 2—5 | 2 | 5 | 1,6 |
| NH ₃ | 0,02—3,0 | 0,02—3,0 | 0,02 | 0,05 | 0 |
| Albuminoid-NH ₃ | 0,15 | 0,2 | 0,05 | 0,15 | 0,08 |
| Nitrite | 0 | 0,005 | 0 | 0 | 0 |
| Nitrate | 0,5 | 0,5 | 2,0 | 0,5 | 0 |
| Alkalinität | 300 | 300 | 300 | 200 | — |
| Keimzahl in 1 ccm | 100 | 100 | 500 | 500 | 500 |

Trübung und Färbung darf bei keinem W., mit Ausnahme des aus Flüssen stammenden, zu bemerken sein, übler Geruch in keinem Falle. Die für Flußwasser angenommenen Grenzwerte werden nur selten in unfiltriertem Flußwasser angetroffen. Zur Beurteilung eines W. dürfen diese vorgenannten Grenzwerte nur in Verbindung mit den anderen Angaben über die Herkunft des W. und über die Art des Bodens und der Umgebung der Entnahmestelle herangezogen werden. (University of Illinois Bulletin 5. 1—123. 21/10. 1907. Sep. v. Vf. 10/7. 1908.)

RÜHLE.

J. M. K. Pennink, *Das Wesen der Sandfiltration*. Unter gewissen Voraussetzungen kann ein Sandfilter ein vollkommenes Reinigungsmittel sein. Die Filtration muß regelmäßig sein, und schädliche Räume, sowie Luftkanäle müssen vermieden werden. Bei feinstem Sand und ruhiger Filtration sind die besten Erfolge zu erwarten. Um jedes Sandkorn bildet sich ein Filterhäutchen, das die Bakterien etc. festhält. Da ein Austrocknen die wirksamen Filterhäutchen zerstört, ist es nicht ratsam, das Filter jedesmal nach einer gewissen Zeit leerlaufen zu lassen. Die Filter müssen in passender Weise überdeckt werden können; auf eine Belichtung der Filter ist großer Wert zu legen. Jede Bewegung in der Filterdecke ist, da sie die Filtration unregelmäßig macht, nach Möglichkeit auszuschließen. Eine Vorfiltration durch Kies ist äußerst nützlich; das W. wird in feinen Strahlen auf das Vorfilter gespritzt, damit es möglichst viel Sauerstoff aufnimmt. Die Filtriergeschwindigkeit kann über 1 m pro Stunde betragen. Der Vf. benutzt die bis 1,50 m dicken Filter aus feinstem Dünsand monatlang ununterbrochen, wobei auf regelmäßigen Zufluß ohne Wellenbildung geachtet wird. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 615—20. 4/7. Amsterdam.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Lothar Wöhler, W. Plüddemann und P. Wöhler, *Beitrag zur Aufklärung des Schwefelsäurekontaktprozesses*. Die Versuchsergebnisse werden wie folgt zusammengefaßt: 1. Es wurden die Kontaktwrgg. von Chromsäure, Kupferoxyd und dem Gemisch beider, von Kupferoxydul- u. oxydchromit, von Ferrioxyd, Aluminiumoxyd, Thoroxyd, Ceroyd, Silicium- u. Titanoxyd bis zu Temp. von 900° verglichen und gezeigt, daß ihre katalytischen Wrgg., nämlich die Ausbeutekurven als Prozent

des erreichbaren Gleichgewichts in Abhängigkeit von der Temp., einen analogen Verlauf nehmen und stetig mit der Temp. ansteigen, ohne jedes Maximum. 2. Es wurde der außerordentlich große Einfluß des Sinterns der Oberfläche durch Erhitzen auf die Kontaktwrkg. erkannt und ein zuweilen beobachtetes Maximum der Wrkg. dadurch erklärt. 3. Es wurde gezeigt, daß dieser Oberflächeneinfluß auf die Kontaktwrkg., wie er aus den Ausbeuten erhellt, nicht proportional der Korngröße, d. i. dem in CHANCELSchen Sulfurimeter gemessenen spezifischen Zerteilungsvolumen ist.

4. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Adsorption ein und derselben Substanz verschiedener Vorbehandlung als relatives Maß ihrer Kontaktwrkg. dienen kann, es wurde aber auch nachgewiesen, daß eine solche Proportionalität zwischen verschiedenen Substanzen fehlt. 5. Die Änderung der Adsorption mit der Konzentration ist abhängig von der Unterlage; der Adsorptionskoeffizient schwankt zwischen 0 und 1. 6. Die Wrkg. der Katalysatoren im Kontaktprozeß wird durch die Annahme der Zwischenbildung einer festen Lsg., sei es von Gas oder einer chemischen Verb. in gleicher Weise hinreichend erklärt.

Eine Nachschrift zu vorliegender Arbeit befaßte sich mit einer Arbeit von KEPPELER und D'ANS über die dynamische Tensionsbestimmung des Ferrisulfats (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 89; C. 1908. I. 234), deren Resultate, mit denen von den Vf. nach der statischen Methode erhaltenen, nicht übereinstimmt. Vf. neigen zu der Vermutung, daß mangelhafte Gleichgewichte oder mangelhafte Temperaturbestimmung bei KEPPELER u. D'ANS die Ursachen der Widersprüche sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 641—77. 2/6. [31/3.] Karlsruhe, Chem. Inst. der techn. Hochschule.)

LEIMBACH.

Lothar Wöhler und W. Becker, Über Farbe und Zusammensetzung des Guignetschen Grüns. Die Vf. fanden in Übereinstimmung mit SCHEURER-KESTNER (DINGLERS Polytechn. Journ. 176. 386), daß das Bor in dem von PANNETIER entdeckten GUIGNETSchen Grün ohne Einfluß auf dessen Farbe ist, und weiter, daß es darin als Überrest primärer B. von Chromborat beim Schmelzen in Gestalt basischer Salze vorhanden ist. Durch Anwendung von Ammoniumdichromat statt $K_2Cr_2O_7$ gelang es, nach der Hydrolyse (längeres Kochen mit W.) ein boratfreies GUIGNETSches Grün der Zus. $Cr_4O_3(OH)_6$ zu erhalten. Das Schmelzprod. aus Dichromat und Borsäure wurde durch wiederholtes Schlämmen mit wasserfreiem Ä. von überschüssigem B_2O_3 befreit; seine Zus. ist analog der Formel des Grüns $Cr_4O_3(B_4O_7)_3$. — Das GUIGNETSche Grün hat eine wesentlich höhere Wasserdampftension als das gewöhnliche grauviolette Chromoxydhydrat. Der Unterschied der Färbung und Tension des Wassergehaltes der beiden Körper ist in einer Hydratisomerie begründet. Der Unterschied der beiden Hydrate ist auch in ihrer Salzbildungsfähigkeit mit SS. deutlich sichtbar; das noch feuchte GUIGNETSche Grün ist unl. in verd. und konz. HCl und HNO_3 , während gleich behandeltes (nach dem Füllen bei Siedehitze $2\frac{1}{2}$ Stdn. mit W. gekochtes), grauviolettes Hydrat sich leicht und völlig darin löst. — Die Überführung des grauen Chromoxydhydrats in das brillantgrüne Isomere gelang durch Erhitzen unter W. auf 250° . Bei welcher Temperatur sich der Umwandlungspunkt befindet, konnte nicht festgestellt werden, da noch bei 180° grauviolettes Hydrat in das brillantgrüne übergeht, während der umgekehrte Prozeß mit reinem GUIGNETSchen Grün weder bei 200-stdg. Erhitzen auf 180 und 150° , noch bei 15 tägigem Erhitzen unter W. auf 95° eintrat. Die graue Modifikation erscheint als die unbeständigere, metastabile Stufe, welche unter den besonderen Umständen der Hydrolyse schon bei 100° , sonst erst bei höherer Temperatur in die wasserärmere, stabilere übergeht. Die Geschwindigkeit der Rückverwandlung unter 100° ist unmeßbar klein. — Die Überführung des grauen Hydrats in das grüne ist technisch nutzbar. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1600—6. 24/7. [2/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

J. Weisberg, *Wahre und scheinbare Reinheit*. Vf. hat früher eine Tabelle aufgestellt, in der die Faktoren angegeben sind, mit welchen man die scheinbare Reinheit von Rübensäften multiplizieren muß, um zur wahren Reinheit zu gelangen. Die praktische Brauchbarkeit dieser Tabelle wird an einer Reihe neuer Beispiele dargetan. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 94—46. Mai.) MEISENHEIMER.

L. Naudet, *Neue Studien über die Diffusion*. Die Extraktion der Rübenschnitzel bei dem Diffusionsverfahren vollendet sich am vollständigsten, wenn der Saft mit ganz gleichmäßiger Geschwindigkeit durch die Diffuseure hindurehgepreßt wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 95—54. Mai.)

MEISENHEIMER.

M. Gonnermann, *Die Anteilnahme des Brenzcatechins bei der Dunkelfärbung der Rübensäfte*. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 635—45. Rostock. — C. 1908. I. 421.)

MEISENHEIMER.

B. Dutilloy, *Über die Hydrosulfite in der Zuckerraffinerie. Beobachtungen in drei Campagnen und erhaltene Resultate*. Die früher (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 24. 1683; C. 1907. II. 1560) gehegten Hoffnungen bei der Anwendung von „Redo“ haben sich in vollem Maße erfüllt, es war eine erhebliche Verminderung der Viscosität, eine bestimmte Erhöhung der Reinheit von Sirupen und Säften durch fortwährende Anwendung von „Redo“ zu konstatieren. Die Erzeugung an Melasse konnte vermindert, die Ausbeute an Saft vermehrt werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 913—16. April.)

BLOCH.

B. Duchemin und J. Manger, *Beitrag zum Studium der Angreifbarkeit von Apparaten, welche mit denaturiertem Alkohol betrieben werden*. Werden Methyl- oder Äthylalkohol mit viel Luft gemischt, bei 350—450° durch ein Eisenrohr geleitet, so entsteht so wenig Essigsäure, daß dadurch ein Angegriffenwerden von Motoren nicht befürchtet zu werden braucht. Sehr viel S. dagegen bildet sich unter gleichen Bedingungen aus Aldehyd, Essigsäuremethyl- u. -äthylester, insbesondere, wenn diese als Verunreinigungen den Alkoholen beigemischt sind. Zum Betriebe von Motoren sollte daher kein A. Verwendung finden, welcher mit mehr als einer bestimmten Menge letzterer Stoffe denaturiert ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 954—61. Mai.)

MEISENHEIMER.

J. Brand, *Zur Prüfung des Bierflaschenglases auf seine Schutzwirkung gegenüber dem Einflusse des Lichtes*. Dunkelrotbraunes Glas bietet den besten Schutz gegen die zerstörende Wrkg. des Sonnenlichtes. Besonders schnell u. stark nimmt das Bier bei Belichtung mit direkten Sonnenstrahlen in dunkelgrünen Flaschen, welche einen Stich ins Bläuliche haben, *Sonnengeruch* u. *-geschmack* an. Da in erster Linie die chemisch wirksamen Strahlen das Auftreten der charakteristischen Änderung des Bieres veranlassen, so läßt sich die Prüfung der Flaschen auch mit lichtempfindlichen Fll. vornehmen, was den Vorteil einer schnelleren Ausführbarkeit der Probe mit sich bringt. So färbt sich eine Lsg., welche 1,2 g citronensaures Eisenoxydammoniak, 1 g Ferricyankalium u. 2 g Oxalsäure im l enthält, in den bläulichgrünen Flaschen bereits nach 3-stdg. Betrahlung mit direktem Sonnenlicht tiefblau, während sie in den dunkelbraunen schwach gelblich bleibt. Die Substanzen des Bieres, welche die unangenehmen Veränderungen durch das Licht bedingen, scheinen erst bei der Gärung zu entstehen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 333—35. 24/7. München. Wissenschaftl. Station für Brauerei.)

MEISENHEIMER.

C. Bleisch, *Über Spitzmalz*. Wird genügend fein geschrotetes Spitzmalz, nach

WINDISCH ein aus gespitztem Weichgut dargestelltes Darrprodukt, vor der Vermaischung durch Kochen aufgeschlossen und dann zu rund 30% mit gewöhnlichem Malz vermaischt, so läßt es sich mit gleich guten Ausbeuten wie Normalmalz verarbeiten. Da nun bei der Herst. des Spitzmalzes der gewöhnliche, recht erhebliche Mälzungsschwand fast vollständig in Wegfall kommt, so gestattet die Verarbeitung von Spitzmalz eine beträchtliche Ersparnis, welche von dem Vf. auf 17 Pfennige pro hl Bier berechnet wird. Nach den bisherigen Proben ist der Geschmacksunterschied des unter Verwendung von Spitzmalz hergestellten Bieres gegenüber dem gewöhnlichen kein erheblicher und nicht zu ungunsten des ersteren. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 309—13. 10/7.)

MEISENHEIMER.

W. Mestrezat, *Die Äpfelsäure in der Weinbereitung. Äpfel-Milchsäuregärungen.* Vf. legt dar, z. T. unter Beibringung experimenteller Daten, daß zurzeit lediglich bewiesen sei, daß die im Most enthaltene Äpfelsäure z. T. während der ersten Gärung verschwindet, und daß diese Abnahme des Äpfelsäuregehalts, wenn auch bedeutend langsamer, sich während des Lagerns der Weine fortsetzt. Dagegen sei die von ROSENSTIEHL aufgestellte Lehre von dem Vorhandensein einer Äpfel-Milchsäuregärung nach der alkoh. Gärung völlig haltlos. Das V. einer Äpfel-Milchsäuregärung im Sinne der Gleichung: $C_4H_6O_6 = CO_2 + C_2H_4O_3$ könne nur eine Ausnahmerecheinung sein. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 13—20. 1/7.)

DÜSTERBEHN.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Technische Nutzbarmachung der Heferückstände von Brauereien und Destillationen.* Die Hefe wird zunächst mit W., dann mit Boraxlsg., der etwas Soda zugesetzt ist, gewaschen. Zur Gewinnung der Eiweißstoffe wird die Hefe dann entweder mit A. oder Aceton getötet und nachher mechanisch die Zellen zerrissen. Oder man trocknet die Hefe zuerst und mischt sie darauf mit NaCl, CaCl₂, Zucker etc., wodurch infolge Exosmose der fl. Eiweißinhalt der Zellen nach außen tritt. Oder endlich, man tötet die Zellen wie oben und trocknet sie direkt. Alle 3 Verfahren liefern eine als Ersatzmittel für die gewöhnlichen Eiweißsubstanzen des Handels geeignete M., das letzte Prod. soll namentlich als Klärungsmittel dienen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 961—64. Mai.)

MEISENHEIMER.

H. J. F. de Vries, *Jodzahl und Refraktion von Lein- und Rüböl.* Sieben verschiedene Muster Leinöl aus dem Jahre 1907 und einige Muster selbstgepreßten Rüböls wurden auf ihre Jodzahl u. Refraktion untersucht. Die Jodzahl der Leinölproben lag zwischen 183,6 und 204,6; die Refraktion zwischen 87,3 und 91,8. Die Jodzahl der Rübölproben betrug 100,8—107,7; die Refraktion 73,5—74,9. (Chemisch Weekblad 5. 555—58. 25/7. Groningen.)

HENLE.

W. D. Richardson, *Transparentseife, eine unterkühlte Lösung.* Seifen, die beim Erstarren klar bleiben, heißen Transparentseifen. Als Prinzip ihrer Herst. kann die Zugabe von Substanzen, die ein Gelee bilden u. die Krystallisation aufhalten, angesehen werden. Solche Mittel, deren es sehr viele gibt, sind A., Zucker, Sirup, etc. Gelegentlich bilden sich aber auch in transparenter Seife, in einem ganz normalen Stück aus scheinbar ganz normalem Sud Krystalle mit einem Durchmesser bis zu 15 mm, die nach ihren F. 43—44° im Gegensatz zum F. 36—38° der umgebenden Seife von den Seifen der härteren Fettsäuren gebildet zu werden scheinen. Eine der wesentlichsten Voraussetzungen neben der Übersättigung oder Unterkühlung, die einen Spannungszustand erzeugen muß, sind vorhandene Kerne, als welche schon fertige Seifenkryställchen, vielleicht aber auch andere Substanzen in Betracht kommen. Eine nicht zu große Viskosität der Seifenmasse vermag das

Krystallisationsbestreben zu überwinden; rasche Austrocknung kann die Krystallbildung gänzlich verhüten. Erschütterung durch Schlag und Druck wirken in manchen Fällen günstig auf die Krystallbildung ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 414—20. März. [15/1.]; Seifensieder-Ztg. 35. 505—6. 6/5. 532—33. 13/5. Chicago. Lab. SWIFT & Co.)

LEIMBACH.

A. Werner, Zur Theorie der Beizenfarbstoffe. Replik gegen LIEBERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1436; C. 1908. I. 2116). Bezüglich Berücksichtigung der früheren Arbeiten dieses Forschers spricht sich Vf. wie Tschugajew (S. 549) aus. — Die LIEBERMANNsche Theorie, nach der die Eigenschaften der Lacke eine Folge ihrer ringförmigen Konstitution sind, reicht zur Erklärung dieser Eigenschaften nicht aus. Es müßten dann z. B. Verbindungen mit einem Malonsäurerest, deren Salze $R \cdot CH \left\langle \begin{array}{c} CO_2 \\ CO_2 \end{array} \right\rangle Me$ ringförmig konstituiert sind, und zahlreiche andere, analog konstituierte Körper beizenziehend sein, was nicht der Fall ist. Der Ringschluß ist vielmehr nur insofern von Bedeutung, als dadurch dem Metall die Möglichkeit geboten wird, sich gleichzeitig durch Haupt- u. Nebenvalenzbindungen an die organ. Molekülkomponente zu ketten.

Vf. hat bei seinen Verss. die Streifen mit den konzentrierteren SCHEURERSchen Beizen wegen der teilweisen Farblosigkeit der untersuchten Verb. angewandt, doch lassen sich mit letzteren auch auf schwächeren Beizen Färbungen erzeugen. Die Anfärbungen bestimmter Beizen durch einzelne der geprüften Verb. stellen so empfindliche Rkk. dar, daß man dadurch sogar Spuren dieser Beizen in anderen Beizen nachweisen kann. Z. B. läßt sich Eisen in aufgedruckten seltenen Erden durch die charakteristischen Färbungen mit Dibenzoylmethan, Anisoylbzoylmethan, Formylcampher etc. sofort erkennen. — Für die künstliche Unterscheidung der Beizenfarbstoffe in solche ersten und zweiten Grades dürfte sich schwerlich eine geeignete Grundlage finden lassen; wahrscheinlich sind alle möglichen Abstufungen nachweisbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2383—86. 11/7. [26/6.] Zürich. Univ.-Lab.)

HÖHN.

v. Kapff, Über die Schädigung der Wolle durch das Färben. KERTESZ (S. 549) geht bei seinem Vers., die Angaben v. KAPFFs zu widerlegen, von falschen Voraussetzungen aus. Daß v. KAPFF seine Verss. im Kleinen und auf offenen Kesseln gemacht habe, ist eine irrige Annahme; die Partien sind vielmehr seinerzeit im Großbetrieb und auf Apparaten gefärbt worden. Auch kann die Behauptung von KERTESZ, die vom Vf. benutzte Abreibemaschine sei unbrauchbar, nicht zugegeben werden. Was andererseits die Verss. von KERTESZ selbst betrifft, so sind dieselben lediglich auf Kops, Stranggarn und Geweben ausgeführt worden; derartige Verss. sind aber aus Gründen, die Vf. früher ausführlich dargelegt hat, irreführend und kommen deshalb für die Entscheidung der vorliegenden Frage nicht in Betracht. (Färber-Ztg. 19. 236—39. 15/7.)

HENLE.

Fr. Carl Theis, Indigo auf Wolle. Die Ausführungen von KERTESZ (S. 549) über die Schädigung, bezw. Nichtschädigung, der Wolle durch das Färben können im allgemeinen bestätigt werden. Nicht zutreffend ist aber die Angabe, daß das Färben auf der Küpe die Wolle schädige. Vergleicht man die KERTESZschen Zahlen untereinander, so findet man, daß die Reißfestigkeit aller gefärbten Garne über der des Rohgarns steht. Diese Erhöhung der Reißfestigkeit beruht lediglich auf der beginnenden Verfilzung der Wollfaser durch den Färbeprozess, und es ist nicht angängig, eine Färbe- und Beizmethode, welche eine höhere Festigkeit als die ursprüngliche vor dem Färben ergibt, als die beste zu bezeichnen. (Färber-Ztg. 19. 240. 15/7.)

HENLE.

Franz Erban, *Küpenfarbstoffe*. Bericht über Fortschritte in der Fabrikation und Anwendung (Färber-Ztg. 19. 137—42. 1/5. Lab. f. chem. Technol. org. Stoffe v. W. SUIDA an d. techn. Hochschule Wien.) BLOCH.

Giulio Morpurgo, *Die Ersatzmittel des elastischen Gummis und der mexikanische Guayrule*. (Vgl. MARCKWALD u. FRANK, Gummizeitung 18. 650; C. 1904. II. 377.) Es werden die verschiedenen Ersatzmittel für Gummi beschrieben, besonders der Guayrule, eine Analyse desselben ergab folgende Werte: In W. l. waren 12,7%, in A. 34,5%, in CS₂ 42,5%; Proteinsubstanz enthielt er 0,18%, Mineralstoffe 5,09% und andere nicht bestimmte Stoffe u. unl. Rückstand 5,03%. — Aus der wss. Lsg. wird durch A. eine gummiähnliche M. gefällt, die abfiltrierte alkoh. Fl. hinterläßt einen Rückstand, der alkal. Cu-Lsg. reduziert. — Die alkoh. Lsg. hinterläßt eine glasige, harzige, geruchlose M. mit der SZ. 7. — Der mineralische Rückstand ist frei von Cl, enthält Spuren von Alkali, Tonerde u. Magnesia und viel Kalk. Des weiteren bespricht Vf. die Reinigung des Guayrule. Das gereinigte Prod. ist weiß mit einem rosanen oder violetten Stich, es ist l. in Ä., Bzn., Bzl., CS₂, CCl₄ u. hat einen etwas aromatischen Geruch. Es vereinigt sich sehr leicht mit Kautschuk, kann vulkanisiert werden und ist sehr widerstandsfähig. Zum Schluß macht Vf. noch auf die immer mehr zunehmende industrielle Bedeutung des Guayrule aufmerksam. (Boll. Chim. Farm. 47. 327—33. Mai. [März.] Triest. Lab. des Handelsmuseums.) HEIDUSCHKA.

David Hooper, *Die Bewertung von indischem Hanf*. Die getrockneten alkoh. Extrakte verschiedener Sorten indischen Hanfs wurden auf ihr Verhalten gegenüber HÜBLscher Jodlsg. untersucht. Es zeigte sich, daß die Jodzahl um so geringer ist, je älter und je weniger wirksam das betreffende Präparat ist, so daß die Best. der Jodzahl für die Beurteilung von Harzpräparaten aus Hanf von großem Wert ist. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 80. 25/7.) HENLE.

C. Fritzsche, *Unsere modernen Papiere, ihre Herstellung und Prüfung*. Zusammenfassender Vortrag über dieses Gebiet mit Demonstrationen, gehalten im Württemb. Bezirksverein deutscher Chemiker. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1134—42. 29/5. [25/3.*] Stuttgart.) BLOCH.

Heinrich Raupp, *Die Westerwälder Lignitkohle und ihre Verwendung zur Gaserzeugung*. Die Westerwälder Lignitkohle, direkt unter dem Basalt gelagert, ist eine sehr harte, zähe und gute Braunkohle, bisher nur als Hausbrandkohle verwendet. Die lufttrockene Kohle besteht nach PUF AHL aus C 53,85%, H 4,17%, O + N 20,4%, S (nur in der Asche) 0,24%, H₂O bei 100° fortgehend 13,20%, Aschenbestandteile 8,38%. Der Heizwert beträgt 5000 Cal., es wird eine 7,22 fache Verdampfung erzielt, und es bleibt 45,78% Koks. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen außer W. beträgt 41,02%. Die Asche ist hellgrau und zeigt keine Neigung zum Fritten oder Schmelzen. Die Kohle enthält keinen „schädlichen“ Schwefel. — Nach TIEFTRUNK beträgt aus 100 kg Kohle, wenn für sich allein vergast, die Gasausbeute 28,10 cbm, Koksbeute 45,78 kg, Teerausbeute 9,06 kg, Ammoniakbeute 0,20 kg. Das erhaltene Gas enthält nur wenig H₂S, doch ist die Leuchtkraft infolge des höheren CO₂-Gehalts ziemlich schwach. Der gebildete Teer ist nahezu wasserfrei und enthält 11,5% wertvolles Leichtöl. Die lufttrocken gemachte Kohle ergab Heizwert = 6974 Cal., theoret. Verdampfungseffekt = 10,70%, Asche = 9,37%. Der Koks ist, weil er keine Schlacken bildet, ein ausgezeichnetes Material für Zimmerbrand. — Bezüglich der *Leuchtgaserzeugung* ist nach Verss. des Vfs. die Kohle wohl nicht imstande, die Steinkohle zu ersetzen, aber geeignet,

als Zusatzkohle bis zu einer gewissen Grenze (auf 100 kg Saarkohle 18 kg Lignit) verwendet zu werden, ohne daß die Fabrikationseinrichtung geändert oder das Gas merklich schlechter wird. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 401—2. 9/5. Mainz-Villingen.)

BLOCH.

L. J. TERNEDEN, *Künstliche und natürliche Gasreinigungsmassen*. Der Vf. berichtet über die Resultate, die im Betrieb mit natürlicher Gasreinigungsmasse (holländischem Raseneisenerz) und mit künstlicher LUXScher M. erhalten worden sind. Der Wassergehalt der LUXScher M. ist hoch (56,1—57,1%), der der natürlichen M. war 49,6—51,1%. Die LUXSche M. arbeitet, selbst wenn sie ganz frisch in die Reiniger gebracht wird, besser als die natürliche und bringt es dadurch schon beim erstenmal zu höherem S-Gehalt. Noch nie wurde mit Raseneisenerzen ein so hoher S-Gehalt (höchster 40,6%) wie mit LUXScher M. erzielt (höchster 56,5%). Trotzdem das Raseneisenerz sechs- oder siebenmal, LUXSche M. nur zwei- oder dreimal angewendet werden kann, ist letztere dadurch von Vorteil, daß Arbeitslohn mit ihr gespart wird. Die Menge des pro cbm Gas aufgenommenen H_2S ist bei LUXScher M. durchgehends höher als bei Rasenerz. Die feinste Verteilung, in welcher LUXSche M. angewendet wird, erklärt ihre große Neigung, beim Öffnen der Reiniger in Brand zu geraten. Das wird verhütet, wenn man die M. unmittelbar nach dem Öffnen der Reiniger gut naß macht. Beim Einfüllen in die Reiniger darf sie aber nicht zu naß sein. Die LUXSche M. hat ein Gefühl von Sicherheit im Reinigerhaus gebracht. Ohne Cyanwäscher zeigte sie einen guten Blaugehalt. Es werden Verss. mit Mischungen von Rasenerz u. LUXScher M. gemacht. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 490—92. 6/6. 710. 1/8. Amsterdam. Gasfabrik West.)

BLOCH.

J. Becker, *Raseneisenerz und Luxmasse*. Der Vf. weist gegenüber TERNEDEN (vgl. vorsteh. Ref.) auf einige unangenehme Begleiterscheinungen der LUXScher M. hin. Er hält die Mischung von Rasenerz ($\frac{3}{4}$) u. LUXSche M. ($\frac{1}{4}$) nach seinen Verss. für den richtigen Weg. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 492. 6/6. 710. 1/8. Frankfurt a. M.)

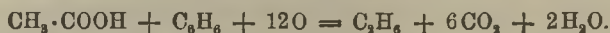
BLOCH.

Edmund Stiasny, *Zur Naphtholgerbung*. Die Abscheidung von naphtholhaltiger Formaldehydgelatine, welche WEINSCHENK (vgl. S. 113) beobachtete, dürfte wahrscheinlich als Ausflockung von Formaldehydgelatine durch den Zusatz des Naphthols aufzufassen sein, wobei Naphthol mitgerissen wird. Dem β Naphthol kommt nach den Verss. des Vfs. in feiner Emulsion eine füllende Wrkg. zu wie z. B. Stearinsäure, Schwerspat, Kreide etc., die aber nicht an die Anwesenheit bezw. Mitwrkg. von Formaldehyd gebunden ist. (Chem.-Ztg. 32. 586. 17/6. [5/6.] Wien.)

BLOCH.

Fritz Warschauer, *Die Treibmittel des Automobils*. (Vortrag im Märkischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker zu Berlin am 18/3. 1908.) Es kommen in erster Linie flüssige KW-stoffe, aliphatische und aromatische, u. Alkohole in Betracht. Von den aliphatischen KW-stoffen ist das Benzin am geschätztesten. Je nach seiner Herkunft kann die D. bei gleichem Kp. verschieden sein; da aus technischen Gründen dem leichten Benzin der Vorzug vor dem schweren gegeben wird, so empfiehlt sich die Angabe der „unteren“ und „oberen“ Siedegrenze besser als die Angabe der D. für die Beurteilung eines Benzins für den Automobilbetrieb. Auch die Destillate des Braunkohlenteers können hierfür in Betracht kommen, wenn es gelingt, nach dem KREYSchen Verf. (Dest. unter Druck) hieraus niedrig sd. Prodd. zu gewinnen. Von den aromatischen KW-stoffen kommt besonders das Benzol in Betracht. Als Nachteil für seine Verwendbarkeit ist sein hoher E. zu nennen, sowie die S-haltigen Verunreinigungen (Thiophen und CS_2); durch geeignete Vergaser ist es möglich, die B. von Ruß beim Verbrennen

des Bzl. zu vermeiden. Auch das Naphthalin besitzt, trotzdem es infolge seines festen Zustandes sofortige Betriebsbereitschaft nicht gestattet, mehrere Vorzüge (schnelle Entflammung der Gesamtladung, keine Rußbildung, bequeme und gefahrlose Lagerung). Von den Alkoholen kommt wohl nur der Spiritus in Betracht. Ein Nachteil seiner Verwendung besteht in seiner schweren Vergasbarkeit; ferner bilden sich bei unvollkommener Verbrennung leicht Aldehyd und Essigsäure. Günstiger gestaltet sich seine Verwendbarkeit im Gemische mit KW-stoffen, z. B. Benzol. Hierdurch wird seine Zündfähigkeit und sein Heizwert wesentlich erhöht und die B. von Essigsäure aufgehoben, da das Bzl. auf die Essigsäure reduzierend wirkt unter B. von Äthan nach der Gleichung:



Das Äthan wird weiterhin verbrannt. Das Verf., Spiritus durch Zusatz von Pikrinsäure explosionsfähiger zu machen, ist nicht durchzuführen, da die Pikrinsäure bei Ggw. von W. Metalle unter B. gefährlicher Pikrate angreift. Nach BOTH sollen zu gleichem Zwecke, Alkohole oder KW-stoffe oder Gemische beider mit O-Trägern ($\text{NH}_4\cdot\text{NO}_3$, Salpetersäureester oder Nitroverb. von Benzolderivaten) versetzt werden. Auch Zusatz von Acetylen wird vorgeschlagen. Ein Nachteil des Zusatzes von O-Trägern liegt in der Möglichkeit einer Entmischung und in der Steigerung des Gehaltes der Auspuffgase an nitrosen Dämpfen; ganz vermeiden läßt sich deren B. nicht, da bei der hohen Explosionstemp. eine teilweise Verbrennung des Luftstickstoffs stattfindet. Frei von diesen Nachteilen ist der Zusatz gasförmigen Acetylens.

Der Verbrennungsmotor muß der Art des verwandten Brennstoffs angepaßt sein; Redner fordert zur planmäßigen Unters. der Auspuffgase der verschiedenen Brennstoffe auf. Die weiteren Angaben über technische u. wirtschaftliche Fragen müssen im Original nachgelesen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1537—47. 17/7. [18/3.*].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 81. Nr. 200817 vom 27/4. 1907. [30/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 190140 vom 29/12. 1906; vgl. frühere Zus.-Patt. 191878. 191887. 193738 u. 193739; C. 1908. I. 997.)

Max Haase, Berlin, *Patrone für Persäuresalze und andere chemische Substanzen, welche bei ihrer Zersetzung aktiven Sauerstoff, bezw. Wasserstoffsperoxyd bilden.* Diese Patrone soll in analoger Weise wie nach dem Hauptpatent die *Persäuresalze*, wie die *Persulfate*, *Percarbonate* u. dgl. oder auch eine *Doppelverb. von Essigsäure* u. $\text{NaO}\cdot\text{OH}$ u. von *Wasserstoffsperoxyd mit Natriumacetat* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 819. 2301 u. 36. 1829) gegen Luft und Feuchtigkeit schützen; zu dem Zweck werden diese Stoffe event. mit einem Stoff, der sich, wie die wasserfreien *Hydroxyde der Alkalien oder alkal. Erden* oder *wasserfreie Soda*, mit Stearin oder Harz zu Seife verbindet, in einer aus Stearin, Harz od. dgl. hergestellten Patrone luft- und wasserdicht abgeschlossen aufbewahrt; event. wird die Patrone noch mit *Seife* umkleidet. — Ausgenommen vom Patentschutz sind die *Perborate*.

Kl. 12a. Nr. 199144 vom 23/1. 1907. [10/6. 1908].

E. A. Lentz, Berlin, *Offener Rückflußkühler.* Die gebräuchlichen Rückflußkühler zeigen den Nachteil, daß die zu kondensierenden Gase durch dasselbe Rohr

aufsteigen, in welchem das Kondensat zurückfließt, wodurch der Rücklauf gestört wird, so daß Teile des zurückfließenden Kondensats nicht bis zur Fl. gelangen, sondern vorzeitig verdampft werden; die hierfür aufgewandten Wärmemengen aber veranlassen dann unzulässige oder doch unerwünschte Temperaturschwankungen. Dieser Übelstand wird nun dadurch vermieden, daß durch die Anordnung eines haubenförmigen Kühlkörpers oberhalb der Mündung des Dampfleitungsrohres der Eintritt des Kondensats in das letztere verhindert wird, wobei gleichzeitig Vorsorge getroffen ist, daß das Kondensat durch ein von dem Dampfrohr getrenntes Abflußrohr in das Verdampfungsgefäß zurückgeleitet werden kann.

Kl. 12r. Nr. 197928 vom 23/4. 1907. [30/4. 1908].

O. M. C. Heyl, Charlottenburg, *Eisen- oder Stahlgefäße zum Aufbewahren von flüssiger Kohlensäure*. Diese *Eisen- oder Stahlgefäße zum Aufbewahren von flüssiger Kohlensäure* sind dadurch gekennzeichnet, daß sie in ihrem Inneren mit einem *Überzug von Zinn* versehen sind. Durch den Zinnüberzug wird verhindert, daß die feuchte Kohlensäure das Eisen, bezw. den Stahl angreift u. zur B. gasförmiger Verb., wie Schwefelwasserstoff, KW-stoff u. dgl., die bei Verwendung der Kohlensäure beim Ausschank von Getränken den Geschmack der letzteren ungünstig beeinflussen würden, Anlaß gibt.

Kl. 12r. Nr. 199106 vom 25/11. 1906. [4/6. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der britischen Patentanmeldung vom 29/12. 1905 erteilt.)

Norman Wrightson, Croydon (Surrey, England), *Behälter zur Aufnahme von kohlen säurehaltigen oder anderen gashaltigen Flüssigkeiten*. Bei Behältern der genannten Art muß eine Ausflußöffnung für die Fl. vorgesehen sein, welche gewöhnlich durch ein Ventil geschlossen wird, das seiner Lage nach sehr leicht beschädigt werden kann. Um dies zu vermeiden, ist nun in der Nähe des Bodens des Behälters ein Vorsprung vorgesehen, welcher aus einem Stück mit der Wandung des Behälters gebildet ist und im Inneren den Sitz für das Ausflußventil darstellt. In diesem Vorsprung ist eine Vertiefung vorgesehen, in welcher der mit der Ventilstange verbundene Druckknopf gelagert ist, wobei der für die Ventilstange dienende Durchgang in dem Vorsprung mit der Auslaßöffnung für die Fl. in Verb. steht. Bei einer derartigen Konstruktion sitzt das Ventil mit sämtlichen Zubehörteilen vollkommen geschützt in der Wandung des Vorsprungs, bezw. des Behälters, und zwar muß dieses Ventil von der Innenseite des Behälters aus in seine Lage gebracht werden. Ein unbefugtes Abnehmen des Ventils ist somit ausgeschlossen. Das Ventil ist derart eingerichtet, daß es sich durch einen Druck gegen den in der Vertiefung des Vorsprungs liegenden Druckknopf öffnet und beim Nachlassen des Druckes selbsttätig schließt.

Kl. 12r. Nr. 200930 vom 5/10. 1905. [31/7. 1908].

Conrad Hubert, New-York, *Verfahren zur Aufbewahrung explosibler Gase in einem gasdichten, mit porösem Material gefüllten Behälter*. Das neue Merkmal dieses Verf. besteht darin, daß als Füllung *fein zerteilte trockene Holzkohle* verwendet wird, welche zweckmäßig aus *Cocosnußschale* bereitet wird und mehr oder weniger fest zusammengedrückt ist. Durch die Zusammendrückung der zerteilten Holzkohle verbleiben zwischen ihren staub- oder pulverförmigen Teilchen nur so verschwindend kleine Zwischenräume, daß diese keine Explosion zulassen, und daß das in diesen kleinsten Zwischenräumen enthaltene Gas seine Explosionsfähigkeit einbüßt, bezw. verliert. Die zerkleinerte Holzkohle speichert aber nicht allein das explosive Gas in ihren kleinsten Zwischenräumen auf, sondern sie nimmt,

bezw. saugt das Gas auch ferner noch in sich selbst auf und hält so das an sich explosive Gas im nichtexplosiven Zustande in derart komprimierter oder konz. Form fest, daß z. B. zweihundert Volumenteile *Acetylen* ohne Explosionsgefahr in einem Volumenteil des Aufbewahrungsbehälters aufgespeichert werden können, ohne *Aceton* oder ein anderes Lösungsmittel für das *Acetylen* zu verwenden. Mit dem zu gleichem Zwecke bereits benutzten *Bimsstein* läßt sich ein solcher Effekt nicht erzielen, da sich derselbe nicht zusammenpressen läßt.

Kl. 121. Nr. 200820 vom 13/12. 1906. [30/7. 1908].

Olga Niedenführ geb. **Chotko**, Halensee b. Berlin, *Einrichtung zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren unter Verwendung von mit Türmen verbundenen kleinen Kammern*. Diese Einrichtung unterscheidet sich von ähnlichen, in analoger Weise große Kammern überflüssig machenden Anordnungen dadurch, daß eine beliebige Anzahl von zweckmäßigerweise hochgestellten kleinen Kammern in der Mitte des Systems u. die Glover-, bezw. Absorptions- oder Reaktionstürme um diesen Kammerraum herum angeordnet sind. Man kann dabei die einzelnen Türme sowohl hintereinander als auch parallel schalten, d. h. es können die Röstgase die einzelnen Türme der Reihe nach durchströmen und dann in den in der Mitte des Systems angeordneten Kammerraum eintreten. Andererseits kann man auch unter Benutzung eines bekannten Vorschlages die aus den Röstöfen kommenden Gase gleichzeitig in eine Mehrzahl von Reaktionstürmen einströmen lassen und sie alsdann, nötigenfalls nachdem sie eine weitere Reihe von Türmen durchströmt haben, in den in der Mitte des Systems befindlichen Kammerraum einleiten. Bei beiden Anordnungen von Reaktionsräumen, bei welchen Türme um einen in der Mitte des Systems befindlichen, verhältnismäßig kleinen Kammerraum verteilt sind, wird einerseits infolge des Zusammentreffens der Gasströme u. bei der Hintereinanderschaltung der Türme infolge der häufigen Bewegungsrichtung der nicht in gerader Linie, sondern nach der Mitte zu strömenden Gase die Geschwindigkeit nach der Mitte zu verlangsamt u. auf diese Weise eine gründliche Durchmischung der einzelnen Gasteilchen bewirkt und infolgedessen die Reaktionsintensität gesteigert. Die in die Gaswege eingeschalteten, an sich schon eine Zugwirkung hervorbringenden Türme, sowie der Umstand, daß mit dem Vorschreiten der Rk. sich die Gasbewegung verlangsamt, tragen ferner dazu bei, eine größere Gasbewegungsschnelligkeit auch bei hintereinandergeschalteten Türmen in den außen liegenden Teilen des Systems aufrecht zu erhalten, so daß eine Art Fliehkraftwrkg. zustande kommt. Durch die Gruppierung der Türme u. Reaktionsräume wird ferner erreicht, daß die innen liegenden Reaktionsräume, die vorzüglich für die Rk. in Anspruch genommen werden, an der Ausstrahlung gehindert u. daher nicht übermäßig abgekühlt werden können. Dabei wird ein übermäßiges Ansteigen der Reaktionswärme in diesen Räumen durch die angewandte Aufteilung des Reaktionsraumes in eine Anzahl kleinerer Räume verhindert. Teils durch die in den innen belegenen Reaktionsräumen vor sich gehende kräftige Durchmischung, teils durch die Verhinderung der Ausstrahlung werden die Reagenzien im Inneren verhältnismäßig lange zurückgehalten, ohne daß eine hemmend auf den Vorgang in den Türmen wirkende Zugstörung eintritt. Durch die erhöhte Rk. und die in diesem Teile herrschende Temperaturerhöhung wird vielmehr eine ziemliche Saugwirkung auf die Gase ausgeübt, so daß die Wrkg. des etwa angebrachten Ventilators wesentlich unterstützt wird. Dabei wird die Oxydation mit einem Mindestmaße von Salpeter und Luft bewirkt.

Kl. 121. Nr. 200876 vom 22/8. 1902. [31/7. 1908].

Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoffoxyden durch Einwirkenlassen elektrischer Entladungen auf*

atmosphärische Luft. Dieses Verf. bezweckt die Darst. von *Salpetersäure*, bzw. von hierzu erforderlichem *Stickstoffdioxid* aus *atmosphärischer Luft* durch Einw. elektrischer Entladungen auf diese und besteht darin, daß die Luft im Gemisch mit *explosiblen Stoffen*, Gasmengen etc. (wie *Knallgas*, *Ätherluftgemische*) der Einw. der Elektrizität unterworfen wird. Die bei der notwendigerweise erfolgenden Explosion entwickelte Wärme bringt die Luft auf eine außerordentlich hohe Temp., u. zwar mit einer Schnelligkeit, daß zur B. schädlicher Nebenrkk. keine Zeit verbleibt; man vermeidet also die bei der B. von Nebenrkk. auftretenden Wärmeverluste und erzielt gegenüber dem bekannten Verf., nach welchem die Luft allein den elektrischen Entladungen ausgesetzt wird, eine größere Ausbeute an *Stickstoffdioxid*, bzw. *Salpetersäure*.

Es sei hierbei noch besonders hervorgehoben, daß im Gegensatz zu dem in den Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1029 beschriebenen Verf. — Einwirkenlassen elektrischer Entladungen auf ein Ozonluftgemisch unter Berieselung der Elektroden mit einer zerstäubten Fl. — im vorliegenden Falle dem Gasmisch ohne jegliche Einschränkung latente Wärme entwickelnde Stoffe beigemischt werden, d. h. ohne daß besondere Maßnahmen, wie Berieselung etc., getroffen werden.

Kl. 12o. Nr. 200334 vom 10/1. 1907. [16/7. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Sulfosäureestern der Cellulose. Es wurde gefunden, daß *Cellulosesulfosäureester* hergestellt werden können, welche den Arylsulfoest. enthalten, wenn man auf alkalilösliche *Cellulose* Arylsulfochloride in Ggw. von Ätzalkalien einwirken läßt. Die für die Rk. erforderliche, in Alkalien, insbesondere Natron- oder Kalilauge l., hydrolysierte Cellulose kann erhalten werden, wenn man Celluloserohstoffe — wie Baumwolle, Watte, Filtrierpapier etc. — mit Chlorzink und Salzsäure oder mit Kupferoxydammoniak behandelt und die hierbei entstehenden Prodd. in geeigneter Weise isoliert. Die Darst. der neuen Ester geschieht durch Einw. eines Arylsulfochlorids auf die wss. natron- oder kaliakal. Lsgg. einer solchen alkalilöslichen Cellulose und wird zweckmäßig bei gewöhnlicher Temp. vorgenommen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. des *p-Toluolsulfosäurecelluloseesters* aus einer durch Chlorzinksalzsäure alkalisch gemachten Cellulose. Der Ester ist ein weißes, amorphes Pulver; in Kupferoxydammoniak und Chlorzinksalzsäure nahezu unl., dagegen reichlich l. in h. Eg. Läßt man eine Lsg. des Prod. in Epichlorhydrin, Chlf. oder Essigäther verdunsten, so hinterbleibt ein durchsichtiges, klares Häutchen.

Kl. 12o. Nr. 200335 vom 18/1. 1905. [16/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171939 vom 26/3. 1904; frühere Zus.-Pat. 176018. 176019.

181176 und 187495; C. 1907. II. 1367.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Benzanthronderivaten. Die Neuerung in dem Verf. des Pat. 171939 sowie dessen Zusätzen 176018. 176019. 187495 u. 181176 (vergl. C. 1906. II. 573. 1787. 1788; 1907. I. 1002 u. 1907. II. 1367) besteht darin, daß an Stelle der dort benutzten Verbb. hier die Homologen derselben sowie die Homologen von α -Aminoanthrachinonen verwendet werden. Aus dem durch Reduktion von β -Methylanthrachinon mit Zinn und Salzsäure erhältlichen β -Methylanthranol entsteht beim Erhitzen mit *Schwefelsäure* (62° Bé.) und Glycerin auf 145–150° das *Methylbenzanthron*, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 199°. — Das aus 1,3-Dimethylanthrachinon (F. 159–163°) gewonnene Oxanthranol liefert *Dimethylbenzanthron*, feine, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 165°. Beim Verschmelzen mit kautischen Alkalien liefern die homologen Benzanthrone Küpenfarbstoffe von wesentlich anderen, zum Teil röteren Nuancen als das Benzanthron selbst.

Kl. 12o. Nr. 200428 vom 23/8. 1906. [16/7. 1908.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 200200 vom 14/8. 1906; vgl. C. 1908. II. 552.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen*. Die Abänderung des Verfahrens zur Darst. von 3-Oxy(1)thionaphthen aus *Methylthiosalicylsäure*, deren Salzen u. Estern gemäß Patent 200200 ist dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der dort genannten alkal. Kondensationsmittel hier das *Dinatriumcyanamid* zur Anwendung bringt. Wegen des hohen Schmelzpunktes des Dinatriumcyanamids empfiehlt es sich, in-differente Schmelzmittel, wie Ätzalkalien, Alkalicyanide, wasserfreie Alkaliacetate, hinzuzufügen.

Kl. 12o. Nr. 200654 vom 2/3. 1906. [21/7. 1908].

Pierre Coulin, Genf, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Citralhydratreihe*. Es wurde gefunden, daß sich das *Citralhydrat* zur Darst. von Kondensationsprod. der Citralhydratreihe eignet; besonders läßt es sich leicht mit *Aceton* und dessen Homologen in Ggw. von Kondensationsmitteln, wie metallischen Oxyden u. Peroxyden, Natriumamid, Natriumäthylat, Kalium- u. Natriumhydroxyd (trocken in Pulverform oder auch in wss. Lsg. oder Erdalkalimetallhydraten, in wss. Lsg. kombinieren. Das Citralhydrat selbst kann leicht durch mäßige Einw. von SS. auf die labile dihydrodisulfonsaure Verb. des *Citrals* bereitet werden, wobei das entstandene Citralhydrat durch ein Alkali in Freiheit gesetzt wird; nach Entfernung der mit Wasserdampf flüchtigen Anteile verbleibt ein schwach gefärbtes Öl, spez. Gewicht ungefähr 0,960 bei 15°, das rohe Citralhydrat. Es kann entweder direkt verwendet werden oder nach erfolgter Reinigung durch Vakuumdestillation oder Auflösen in alkal. Sulfiten. Rein destilliert es zwischen 143—147° bei 8 mm Druck; D.¹⁵ 0,962. Aus Citralhydrat und Aceton erhält man *Pseudojononhydrat*, Kp.₁₁ 180—190°, D.¹⁵ 0,960; es gibt mit SS. *Jonon*. Das aus *Methyläthylketon* und *Citralhydrat* hergestellte *Methylpseudojonon* ist ein hellgelbes Öl, Kp.₁₀ 185°; D.¹⁵ 0,958; mit SS. entsteht *Methyljonon*.

Kl. 30b. Nr. 200920 vom 21/11. 1906. [31/7. 1908].

Moritz Max Freund, Berlin, *Verfahren zur Herstellung reiner Lösungen der wirksamen Substanz der Nebenniere*. Man hat bereits, aber ohne vollen Erfolg, versucht, die leicht eintretende Oxydation der wirksamen Substanz der Nebenniere, C₉H₁₃NO₃, durch Luftabschluß, aber auch durch Einw. von Wasserstoff zu verhindern; sicherer soll dies nun dadurch erzielt werden, wenn man die wss. Lsgg., welche diese Substanz enthalten, der Einw. von *elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff* unterwirft.

Kl. 40c. Nr. 200668 vom 1/3. 1907. [28/7. 1908].

Eugène François Côte und **Paul Rambert Pierron**, Lyon, *Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von Zink in flüssigem Zustand in elektrischen Öfen mit beheiztem Kondensationsraum*. Die Temp., bei der die aus den Zinköfen kommenden Dämpfe von metallischem Zink kondensiert werden müssen, um flüssiges, zu *Barren* direkt vergießbares Zink zu erhalten, beträgt etwa 430—560°; um diese Temp. dauernd durch Beheizung des Kondensationsraumes in demselben zu erzielen, geschieht diese nun auf elektrischem Wege, indem der Kondensationsraum mittels zweier in ihm eingeführter Elektroden beheizt wird, und zwar entweder dadurch, daß zwischen diesen ein Lichtbogen gebildet wird, oder eine Kohlschicht als elektrischer Widerstand dazwischengeschaltet wird.