

Apparate.

Tolmacz, Hahnpipette. Sowohl bei Voll- wie bei Meßpipetten ist an Stelle der obersten Marke ein Hahn angebracht, welcher gestattet, den Bauch der Pipette sowohl mit dem Saugrohr wie mit der Außenluft in Verbindung zu setzen oder ganz abzuschließen. Durch Drehung des Hahns wird die selbsttätige Einstellung der Marke bewirkt. — Zu beziehen von Dr. R. MUENCKE, Berlin NW. 6, Luisenstr. 58. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 267—68. 1/6.) BLOCH.

Max Kohl, Laboratoriums-Spülbecken. Ein mit Vertiefung für hohe Gegenstände und mit Überlaufrohr u. Fangsieb im Hauptabflußrohr ausgestattetes Spülbecken. Für M. KOHL, Chemnitz, geschützt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 268. 1/6.) BLOCH.

A. Sartory, Heiz- und Trockenblech. Der App. ist vom Vf. für einen doppelten Zweck konstruiert worden: 1. um *mikrobiologische*, in einem Farbbade liegende Präparate rasch und bequem erhitzen, und 2. diese Präparate bei verschiedenen, im gegebenen Falle geeignet erscheinenden Tempp. trocknen zu können. Der App., welcher im Original durch 3 Abbildungen erläutert u. dort mit allen Maßen genau beschrieben ist, besteht im wesentlichen aus 2 Messingblechen, die in der Längsrichtung je einen, genau übereinander befindlichen, 20 cm langen, 2 cm breiten Ausschnitt besitzen. Das untere Blech ist unbeweglich, das obere läßt sich dagegen an 4 Messingstäben nach oben und unten bewegen. Die Messingstäbe sind 22 cm lang und in cm graduiert. Als Heizquelle dient ein kleiner Reihenbrenner, der nach links oder rechts unter dem unteren Blech verschiebbar ist. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **15**. 312—15. Juni. Paris. École de Pharm.) DÜSTERBEHN.

M. und G. Carteret, Beitrag zur Kenntnis eines praktischen Apparates zur gründlichen Desinfektion. Vf. haben einen etwa 2,5 cbm fassenden Behälter konstruiert, dessen 6 Wände aus unverbrennlicher und für Hitze undurchlässiger Leinwand bestanden. In diesem Behälter befand sich eine zu desinfizierende Matratze. Der Behälter wurde zunächst 1 Stde. lang von innen (auf etwa 75°) und sodann 1 Stde. lang von außen erhitzt. Während der zweiten Erhitzungsperiode wurden einmal 100 g Trioxymethylen in diesem Behälter depolymerisiert, ein anderes Mal 300 ccm 40%ig. Formollsg. mit Hilfe von 2 l Wasserdampf eingeführt. Es ergab sich, daß die Temp. im Inneren der Matratze sehr regelmäßig ansteigt und ihr Maximum erreicht, wenn das Gleichgewicht zwischen der Temp. des Raumes und derjenigen der Matratze hergestellt ist. In der ersten Versuchsreihe (Trioxymethylen) erhält sich die Temperatur im Inneren der Matratze nach dem Erlöschen der Heizquelle nicht auf ihrem Maximum, während in der zweiten Versuchsreihe (Wasserdampf u. Formollsg.) die Matratze nicht nur ihr Temperaturmaximum viel rascher erreicht, als bei der Depolymerisierung des Trioxymethylens, sondern auch diese

Temp. noch mindestens $\frac{1}{2}$ Stde. lang nach dem Erlöschen der Heizquelle beibehält. In dem Trioxymethylenverf. wurde der *Bacillus subtilis* nicht in allen Fällen sterilisiert. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 307—12. Juni. Paris.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Plahl, *Eine Vorrichtung zum schnellen und bequemen Abfüllen von Nährlösungen in Reagensröhrchen*. Der App. besteht aus einem Stativ mit 2 Haltern, von denen der untere das Reagensröhrchen in senkrechter Lage hält, während der obere einen Trichter mit Hahn trägt; die Auslaufspitze des Trichters (2 mm Öffnung; die Bohrung des Hahnes soll 1 cm lichte Weite haben) befindet sich über der Mitte des Reagensröhrchens. Annähernd ist auch die Menge der Nährstofflg., die durch die Trichteröffnung in einem gewissen Zeitraume geht, zu bestimmen. Vgl. auch GÜNTHER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 2. 917; C. 1900. I. 385. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 738—39. 15/6. Prag. K. K. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel, Deutsche Univ., Vorstand: Prof. Dr. FERD. HUEPPE.)

RÜHLE.

Louis Gaucher, *Vorratsflasche für aseptische Flüssigkeiten*. Zum Aufbewahren und zur raschen Entnahme von aseptischen Fll. bedient sich Vf. eines ganz aus Glas bestehenden Kolbens (Fig. 11), welcher bei A und C Watteverschlüsse zur Filtration der Luft trägt. Statt des zerbrechlichen Kolbens kann man auch eine zweihalsige WOLFSche Flasche nehmen, in deren Hals die Röhren durch Gummistopfen fest eingesetzt sind, u. bei welchem die lange Spitze B mittels eines durch einen Quetschhahn verschließbaren Kautschukschlauches angesetzt ist. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 212—14. 15/6. Montpellier. Höhere Pharmazie-Schule.) DITTRICH.



Fig. 11.

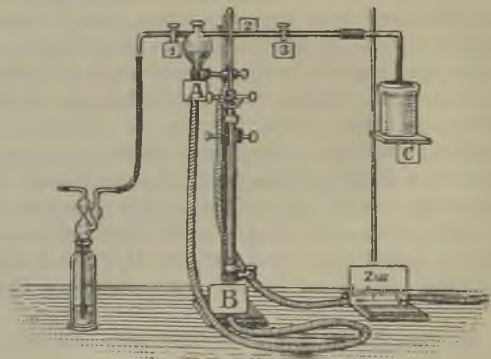


Fig. 12.

A. Thiel, *Eine einfache Vorrichtung zur Füllung von Glasröhrn mit flüssiger Kohlensäure*. Zur Demonstration der kritischen Erscheinungen zieht der Vf. fl. CO_2 , deren kritische Temp. ($30,9^\circ$) eine kaum blutwarme Heizfl. verlangt, den in der Regel empfohlenen Substanzen, fl. SO_2 oder Ä., vor. Zum Einfüllen in die Glasröhrn kondensiert er CO_2 erst in fester Form und sublimiert dieses in die Röhrn über (Sublimationstemp. unter Normaldruck -79°). Die in Fig. 12 angegebene Vorrichtung gestattet das Füllen der Röhrn, wobei die Füllung genau dosiert und nötigenfalls durch Wägung kontrolliert werden kann. — Das Kondensationsgefäß aus gewöhnlichem Biegeröhr (Röhrn von 6—8 mm äußerem Durchmesser, Wandstärke etwa 1 mm) ist an einem Ende gut zugeschmolzen, am anderen zu einer starkwandigen Capillare ausgezogen und rechtwinklig umgebogen. Es wird

in einem Kältebade *C* aus Ä. und fester CO_2 (Bad in Watte verpackt) auf -79° abgekühlt. Der Hauptteil des App., das Kompressionsrohr *B*, ein Glasrohr von 35 cm Länge und 17 cm lichter Weite, steht unten durch einen Gummistopfen in Verbindung mit dem Niveaugefäß *A*, durch den oberen mit einem Hahnrohr, das zum Abschluß des Kompressionsrohres dient und sich oben in drei Zweige teilt. Der Zweig mit Hahn *1* führt zum CO_2 -App., der zweite zu einer Wasserstrahlpumpe, der dritte zum Kondensationsgefäß. — Zur Füllung wird *B* bis über den Hahn mit Hg gefüllt, und der Hahn dann geschlossen. Bei geöffneten Hähnen *1* und *2* wird alle Luft der Waschflasche u. der Leitung durch die einem KIPPSchen App. entnommene, sorgfältig getrocknete (2 Waschflaschen mit konz. H_2SO_4), ganz luftfreie CO_2 verdrängt. Dann wird *1* geschlossen, Röhren und Kondensationsgefäß evakuiert, *2* geschlossen, durch Öffnen von *1* mit CO_2 gefüllt u. dies einige Male wiederholt, um aus dem Kondensationsgefäß alle Luft zu entfernen. Zur Kondensation bleibt *2* dauernd geschlossen, *B* wird durch Senken von *A* u. Öffnen seines Hahnes, sowie von Hahn *1* mit CO_2 von Atmosphärendruck gefüllt, *1* geschlossen und durch Heben von *A* das Gas nach *C* gedrückt, wo es sich kondensiert. Läßt man dabei das Hg im Nebenrohr unter einem bestimmten Überdruck bis zu einer im Hahnrohr oben anzubringenden Marke steigen, so kann man durch Ausmessen mit Luft, durch Berücksichtigung des Überdruckes und der Temp. die jedesmal kondensierte Menge CO_2 leicht feststellen. Dann wird Hahn *3* geschlossen, *B* von neuem mit CO_2 gefüllt etc., bis das gewünschte Quantum CO_2 in *C* kondensiert ist. Löst man das Kondensationsgefäß, so kann man die Gewichtszunahme durch Wägung kontrollieren. Das Kältebad muß während der Kondensation öfters umgerührt werden, um das an der Wandung des Kondensationsgefäßes sich verflüchtigende CO_2 durch festes zu ersetzen. Mit diesem App. läßt sich die Füllung eines 15 cm langen Rohres von oben angegebenen Dimensionen bis etwa zur Hälfte durch 10, bezw. 15 Kondensationen in weniger als einer halben Stunde bewirken. Nach beendigter Füllung wird die Capillare, während das Rohr noch im Kältebad ist, abgeschmolzen und aus ihren zusammenfallenden äußeren Teilen eine Öse zum Aufhängen gedreht.

Mit diesen Röhren lassen sich auch interessante Eigenschaften des fl. CO_2 zeigen, ferner das Schmelzen von CO_2 unter Druck. Dazu bringt man fl. CO_2 in einer Mischung von A. und CO_2 -Schnee zum Gefrieren und läßt das Schmelzen ($-56,7^\circ$) in freier Luft eintreten. Reifbildung und Undurchsichtigwerden bleiben aus, da das aus der Luft kondensierte W. sich im benetzenden A. löst. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 240—43. 15/5. Chem. Inst. d. Univ. Münster.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. Pissarszewski, *Über die Atomhypothese und die energetische Weltanschauung*. Vf. entwickelt allgemeine Betrachtungen, die das Ziel verfolgen, die bestehenden Gegensätze zwischen der atomistischen u. der energetischen Weltanschauung durch die Annahme einer atomistischen Struktur der Energie auszugleichen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 444—51. 30/6. [4/1.] Dorpat. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

N. Beketow, *Über die Energie der Elemente*. Spekulative Betrachtungen, deren Wesen in der Annahme besteht, daß die Energievorräte der Elemente nur einen geringen Überrest der in der Urmaterie vorhandenen chemischen Energie darstellen, deren Hauptteil zur B. jener Elemente verwendet wurde. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 451—57. 30/6. [4/1.] Petersburg.) v. ZAWIDZKI.

O. Sackur, *Der osmotische Druck konzentrierter Lösungen von Nichtelektrolyten.*

Nach den Verss. von MORSE, FRAZER und ihren Mitarbeitern ist der osmotische Druck von Rohrzuckerlösungen bei 20° nach den VAN'T HOFF'schen Gesetzen gleich dem entsprechenden Gasdruck, wenn man als Konzentration die Anzahl Mole des gel. Stoffes im Volumen des Lösungsmittels definiert (Amer. Chem. Journ. 38. 175; C. 1907. II. 1237 und frühere Arbeiten). Bei 0 und 5° gelten diese Gesetze jedoch nicht. Rechnet man dagegen die Konzentration als die Anzahl Mole im Volumen der Lösung, so gilt für alle Versuchsreihen von MORSE und FRAZER an Rohrzucker u. Glucose eine Gleichung $p(v-b) = RT$. b ist nach VAN DER WAALS ein Maß für das Molekularvolumen, u. zwar, wie eine kinetische Betrachtung zeigt, nur der Molekeln des gel. Stoffes, nicht aber der Lösungsmittelmolekeln. Im Gegensatz zu dem Verhalten der Gase ist b von der Temp. stark abhängig, für Rohrzucker sinkt es von 0—20° von 0,31 (in Literatmosphären) bis 0,20, für Glucose von 0,16 bis 0,093. Zur Erklärung kann man annehmen, daß die Hydratation der gel. Molekeln mit steigender Temp. abnimmt, da die Wasserbindung exotherm erfolgt. Dieselbe einfache Gleichung gilt für alle bisher untersuchten Lsgg. von Nichtelektrolyten in W., wenn man deren osmotischen Druck bei 0° aus den Gefrierpunkten der Lsgg. berechnet. Zu dieser Berechnung konnten nur diejenigen Verss. benutzt werden, bei denen die Konzentrationen als Volumenkonzentrationen angegeben waren, nämlich die Gefrierverss. von ABEGG (Ztschr. f. physik. Ch. 15. 209; C. 95. I. 5) und von JONES und GETMAN (Amer. Chem. Journ. 32. 308; C. 1904. II. 1445). Die einfache VAN DER WAALS'sche Gleichung: $p(v-b) = RT$ gilt bis zu recht hohen Konzentrationen, nämlich bis zu 10-fach normalen Lsgg. Bei den verschiedenen gel. Stoffen wächst b mit dem Mol.-Gew.

Ebenso konnte die Gleichung nach den Gefrierverss. von ABEGG in Lsg. von Eisessig, nicht aber in Bzl. bestätigt werden.

Wenn an Stelle der VAN'T HOFF'schen Gesetze die korrigierte Zustandsgleichung zu setzen ist, so ändern auch das Massenwirkungsgesetz, das HENRY'sche Gesetz u. der Verteilungssatz ihre Form. Für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei

Lösungsmitteln gilt dann die Gleichung: $\frac{v_1 - b_1}{v_2 - b_2} = k$. Diese Gleichung gibt die

Verteilung von Brom und Jod zwischen W. und organischen Lösungsmitteln nach den Verss. von JAKOWKIN ausgezeichnet wieder (Ztschr. f. physik. Ch. 18. 585; C. 96. I. 353). Dagegen liegen die Abweichungen, die die starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz zeigen, in entgegengesetzter Richtung, als man nach der obigen Zustandsgleichung erwarten sollte. Offenbar wirken zwischen den Ionen Anziehungskräfte, die bei nicht geladenen Molekeln von Nichtelektrolyten zu vernachlässigen sind. (86. Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für Vaterl. Kultur. Naturwissenschaftl. Sektion 1—14. [24/6.*] Sep. v. Vf.)

SACKUR.

Alfred W. Porter, *Über den osmotischen Druck von kompressiblen Lösungen beliebiger Konzentration. II. Teil. Die Fälle, wo sowohl Lösungsmittel als auch gelöster Stoff flüchtig sind.* Die früher (Proc. Royal Soc. London Serie A, 79. 519; C. 1907. II. 1373) für den Fall, daß der gelöste Stoff nicht flüchtig ist, abgeleiteten Beziehungen gelten auch für den allgemeineren Fall, wo Lösungsmittel und gelöster Stoff flüchtig sind. Das wird in ähnlicher Weise wie im ersten Theil mit Hilfe einer Reihe von Kreisprozessen bewiesen. Wenn der hydrostatische Druck der Lsg. gerade nur dem der Dämpfe von Lösungsmittel und gelöstem Stoff entspricht, so gelten genau dieselben Gleichungen für die Abhängigkeit des osmotischen Drucks vom hydrostatischen Druck wie sie im ersten Teil der Arbeit abgeleitet wurden. — In einem „Anhang“ wird die in der ersten Arbeit für die Änderung des Dampfdruckes einer Fl. mit dem hydrostatischen Druck, dem diese Fl. ausgesetzt wird,

aufgestellte Formel auf zwei spezielle Fälle angewendet. 1. Auf den Unterschied des Dampfdruckes für eine flache und für eine gekrümmte Oberfläche und 2. auf die Änderung des Dampfdruckes durch eine elektrische Ladung. In beiden Fällen ergeben sich aus der Formel des Vf. durch Vereinfachung die für diese Fälle bekannten und gebräuchlichen Gleichungen. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 457—65. 10/6. [20/2.*])
BRILL.

B. H. Buxton und Alfred H. Rahe, *Einfluß der Temperatur auf die Ausflockung von Kolloiden*. Zur Ausflockung negativer organischer Kolloide bedarf es um so mehr Farbstoff, je höher die Temperatur ist. Der progressive Mehrbedarf an Farbstoff bei Temperaturerhöhung ist bei reversiblen Kolloiden viel größer als bei irreversiblen; bei anorganischen Kolloiden fehlt er. — Die Menge an basischem Hydroxyd, die nötig ist zur Ausflockung negativer organischer Kolloide, ist von der Temperatur unabhängig. Mastix bildet anscheinend eine Ausnahme. Bei Erhöhung der Temp. kann der für eine niedrigere Temp. geltende Ausflockungstypus gänzlich in den für eine höhere Temp. geltenden übergeführt werden. Erniedrigung der Temp. ändert den Ausflockungstypus nicht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 479—501. Juni. New-York. Depart. of Experim. Pathol. LOOMIS Lab. CORNELL Med. College.)
RONA.

G. Reboul, *Anwendungen der kinetischen Theorie der Metalle*. Man nimmt in den Metallen freie negative Elektronen u. positive Atomionen an. Die freien Elektronen müssen nun eine gewisse Tendenz besitzen, aus dem Metall aus- u. in das umgebende Gas einzutreten. Dadurch entsteht an der Grenzfläche Metall/Gas eine elektrische Doppelschicht u. eine Potentialdifferenz, gerade so wie nach der NERNSTschen Theorie für die Grenzfläche Metall/Lösung. Es herrscht Gleichgewicht, wenn das Austrittsbestreben der Elektronen durch die elektrischen Kräfte kompensiert wird. Jede Veränderung des Gleichgewichtes, z. B. durch Temperaturänderung, muß die Doppelschicht beeinflussen und kann zur Abgabe von Elektronen führen. Auf diese Weise kommt man zu einer einfachen Erklärung der elektrocapillaren Erscheinungen, der Thermoelektrizität und der Elektronenstrahlung stark erhitzter Körper. (Le Radium 5. 129—36. Mai. [5/5.] Lab. von LIPPMANN, Faculté des Sciences, Paris.)
SACKUR.

André Léauté, *Über den Selbstinduktionsfunken*. Vf. hat die Verss. von HEMSALECH (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 741; C. 1907. II. 878) wiederholt und schließt aus seinen Beobachtungen, daß die von HEMSALECH beschriebenen Streifen wesentlich durch das Vorhandensein von zwei parallelen Stromkreisen für den Entladungsstrom des Kondensators zu erklären seien. Der eine Stromkreis schließt die ganze Selbstinduktionspule mit ein, während der andere sich durch Kapazitätswirkung in der Nähe des einen Endes dieser Spule bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1209—11. [9/6.*])
BRILL.

Pierre Weiss und Paul N. Beck, *Spezifische Wärme und Feldstärke der ferromagnetischen Substanzen* (cf. S. 6, WEISS). Für Eisen ist die Entmagnetisierungsenergie pro g bei 20° 16,8 cal. Bei Zimmertemp. wird seine spezifische Wärme durch den Magnetismus nur um 5% geändert; der Einfluß steigt aber mit steigender Temp. stark an. Beim Nickel und beim Magnetit ist die Wrkg. nicht ganz so groß. Man muß behufs calorimetrischer Verfolgung der magnetischen Erscheinungen genaue Messungen in der Nähe der Temp., wo der Magnetismus verloren geht, veranstalten. Für Eisen werden ältere Messungen von PIONCHON herangezogen und korrigiert. Die eigenen Messungen werden in einem Mischungs calorimeter

angestellt (Temperaturerhöhung 1—3°; Messung mit einem BECKMANNschen Thermometer). Die Substanzen werden in einem elektrischen Ofen mit Platin-Platinrhodium-Thermolement und durch eine Hülle von Pt oder Ag geschützt erwärmt. Durch Durchbrennen eines Drähtchens, an dem die Substanzen aufgehängt sind, gelangen sie ohne Wärmeverlust aus dem Ofen in das darunter befindliche Calorimeter. Sie fallen in ein gestieltes Körbchen aus Cu-Draht, das zugleich als Rührer dient. Die Verss. mit Fe werden bis 874° ausgedehnt. Aus den Verss. zwischen 0° und t_1 , sowie zwischen 0° und t_2 wird die spezifische Wärme zwischen t_1 und t_2 berechnet. Die maximale spezifische Wärme des Fe (741—753°) ist 0,3136. Der vom Magnetismus herrührende Teil der spezifischen Wärme bei der Entmagnetisierungstemp. berechnet sich aus magnetischen Daten zu 0,136, aus rein thermischen zu 0,112. Beim Ni (maximale spezifische Wärme 0,1527 bei 361—376°) sind die entsprechenden Zahlen 0,025 und 0,027, beim *Magnetit* (Maximalwert 0,2746 bei 540—580°) 0,048 und 0,050. Die Temp. der Diskontinuität fallen stets bis auf wenige Grade zusammen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 529—48. 15/6. Zürich. Physik. Lab. des Polytechn.) W. A. ROTH-Greifswald.

Gwilym Owen und A. Ll. Hughes, *Über das Entstehen von Molekularaggregaten bei plötzlicher Abkühlung*. In einer früheren Mitteilung war beschrieben worden, daß bei der Abkühlung von Gasen unter eine gewisse Temp. Kerne gebildet werden, die die Kondensation von Wasserdampf bei nachheriger Expansion ermöglichen (Philos. Magazine [6] 14. 528; C. 1907. II. 1579). Für diese Temp. wird nun der Name „kernbildende“ (*nucleating*) Temperatur eingeführt. Weitere Verss. zeigten, daß diese kernbildende Temp. für ein u. dasselbe Gas um so höher liegt, je plötzlicher die Abkühlung erfolgt. Ferner wurden reines Kohlendioxyd, Äthylen, Methan und Gemische von Luft mit diesen Gasen untersucht. Äthylen gibt überhaupt keine Kernbildung, bei Kohlendioxyd ist sie besonders stark, wenn ein Teil des Gases gefroren und nachher verflüchtigt wurde. Offenbar entstehen diese Kerne direkt bei der Verdampfung fester Stoffe, während die Verdampfung der verflüssigten Gase keinen Anlaß zur Kernbildung gibt. In Gemischen ist die kernbildende Temperatur etwa die gleiche wie in den reinen Gasen, aus denen die Mischungen zusammengesetzt sind.

Die Kerne sind um so beständiger, bei je tieferer Temp. die Gase aufbewahrt werden; bei 185° verschwinden sie schon in weniger als 2 Minuten. Eine elektrische Ladung der Kerne konnte nicht nachgewiesen werden. (Philos. Magazine [6] 15. 746—61. Juni. GEORGE HOLT Physics Lab. Univ. of Liverpool.) SACKUR.

M. Moulin, *Die Ionisation der Gase durch α -Strahlen und die Hypothese der anfänglichen Wiedervereinigung*. Es ist bekannt, daß bei der Ionisation durch α -Strahlen der Sättigungsstrom erst bei viel höheren Spannungen erreicht wird, als theoretisch zu erwarten wäre. Zur Erklärung nehmen BRAGG und KLEEMAN eine ursprüngliche Wiedervereinigung der Ionen an, die erst durch sehr starke elektrische Felder in ihren Wrkkg. beseitigt werden kann, während LANGEVIN die Hypothese aufgestellt hat, daß die Zahl der durch die α -Strahlen erzeugten Ionen sehr groß ist, diese aber nicht gleichmäßig im Gas verteilt, sondern längs der Bahnlinien der α -Strahlen angeordnet sind. Zur Entscheidung zwischen beiden Hypothesen hat der Vf. Verss. nach einer schon früher von ihm benutzten Anordnung angestellt (Le Radium 4. 352; C. 1907. II. 574), und den Einfluß eines zu den α -Strahlen parallelen und senkrechten elektrischen Feldes untersucht. Im letzteren Falle ergaben sich die Stromstärken bei allen Spannungen größer als im ersteren. Dieses Resultat steht wenigstens qualitativ mit der Hypothese von LANGEVIN im Einklang, ebenso das aus den Verss. von KLEEMAN (Philos. Magazine [6] 12. 295;

C. 1906. II. 1377) abgeleitete Ergebnis, daß die Abweichungen der Stromstärken vom Sättigungsstrom bei verschiedenen Abständen der Kondensatorplatten dem Sättigungsstrom selbst proportional sind. Auf die Einzelheiten der Beweisführung kann im Referat nicht eingegangen werden. (Le Radium 5. 136—41. Mai. [4/5.] Ecole de Physique et de Chimie, Paris.) SACKUR.

William Duane, *Über die Ausstrahlung von Elektrizität durch die induzierte Aktivität des Radiums.* (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 1—13. — C. 1908. I. 1759.) BLOCH.

J. C. Mc Lennan, *Bemerkung über die Radioaktivität gewöhnlicher Metalle und über die durchdringungskräftige Strahlung aus der Erde.* Die Leitfähigkeit von Luft, die in Metallzylindern eingeschlossen ist, ist von dem Zylindermaterial abhängig. Wirkt eine und dieselbe γ -Strahlenquelle auf die Luft in den Zylindern, so erhält man Zahlen für die Leitfähigkeit, die mit dem Zylindermaterial in derselben Reihenfolge schwanken wie die ohne sichtbare Strahlenquelle gefundenen Werte. Man darf also nicht die gesamte Leitfähigkeit, die man unter normalen Bedingungen in den Zylindern erhält, einer an der Erdoberfläche vorkommenden durchdringungskräftigen Strahlung und einer durch diese an den Gefäßwänden erzeugten Sekundärstrahlung zuschreiben. In denselben Zylindern aus Blei, Zink und Aluminium werden Messungen an verschiedenen Stellen in und um Toronto (Ontariosee) ausgeführt. Die Zahlen schwanken für Pb zwischen 8,6—15,3 Ionen pro Sekunde und ccm, für Zn sind die Grenzen 6,0 und 13,4, für Al 6,55 und 12,5. Auf dem Eise der Torontobai beobachtet man die kleinsten Werte. Das W. des Sees wirkt wie ein Schirm gegen die aus dem Erdboden kommende durchdringungskräftige Strahlung. Die Wassertiefe macht dabei wenig aus. Die Atmosphäre kann die Quelle der Strahlung nicht sein. Der Sand und das Seewasser sind frei von radioaktiven Stoffen. Schon eine $3\frac{1}{3}$ m dicke Wasserschicht schwächt die Wrkg. eines Ra-Präparates auf $\frac{1}{500}$. Die auf dem Eise beobachteten kleinsten Werte der Leitfähigkeit kommen also nur der Luft im Zylinder zu; sei es nun, daß das Metall des Zylinders eine spezifische Strahlung besitzt, sei es, daß die Metalle radioaktive Verunreinigungen besitzen. Unterschiede von der beobachteten Größenordnung kann man leicht mit Zylindern erhalten, die aus verschiedenen Proben desselben Metalls gefertigt sind. Würde man die Metalle vollkommen frei von aktiven Verunreinigungen erhalten können und an Stellen messen, wo keine Ionisierung infolge durchdringungskräftiger Strahlung von seiten äußerer Quellen möglich wäre, so würde man eine sehr geringe oder gar keine Leitfähigkeit finden. (Physikal. Ztschr. 9. 440—43. 1/7. [30/3.] Toronto. Physikal. Institut der Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Julius Donau, *Polarimetrische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen.* (Vgl. EMICH, DONAU, Monatshefte f. Chemie 28. 825; C. 1907. II. 1444.) Die verwendeten Capillaren von 0,4—0,5 mm innerem Durchmesser und 5—10 cm Länge sind aus schwarzem Glas hergestellt. Der Verschluß erfolgt mittels kleiner Deckgläschen. Zur bequemeren Handhabung sind die Röhrchen mittels kurzer Schlauchstücke in einem weiteren Schutzrohr befestigt. Als Lichtquelle wird an Stelle von gewöhnlichem Natriumlicht besser Bogenlicht angewandt. Man filtriert dieses entweder durch rotes Glas oder verwendet im Vakuum mit konz. NaCl-Lsg. getränkte und dann gut getrocknete Kohlenstäbe. Bei dem geringen Volumen der Capillaren (12—17 mm bei 10 cm Länge) lassen sich auf diese Weise noch leicht polarimetrische Verss. mit Flüssigkeitsmengen vornehmen, die zur Ausföhrung einer Elementaranalyse nicht entfernt ausreichen. — Die Brauchbarkeit der Methode wird durch die mit Traubenzucker, Traubenzucker im Harn, Chininsulfat, Bohr-

zucker, Amylalkohol und Terpentinöl im Vergleich zu den mit dem gewöhnlichen 10 cm-Rohr erhaltenen Resultaten gezeigt. (Monatshefte f. Chemie **29**. 333—36. 25/5. [5/3.*] Graz. Lab. f. allgem. Chemie d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

St. Landau, *Beobachtungen über magnetische Rotationspolarisation im Ultravioletten*. Die verschiedenen Theorien geben für die magnetische Rotationspolarisation in der Nähe der Absorptionstreifen sehr verschiedene Effekte an. Der Vf. hoffte, durch Ausdehnung des untersuchten Spektralbereiches (bis 250 $\mu\mu$) und durch Verbesserung der Beobachtungsmethode so genau zu arbeiten, um unter den vorhandenen Theorien entscheiden zu können; doch ist das nicht gelungen. Bezüglich der Versuchsanordnung Spektrograph—Halbschattenapparat—Kamera und der Messung seien Interessenten auf das Original verwiesen. Als Lichtquelle dient ein Eisenbogen mit Handregulierung, seltener eine Quecksilberlampe. Untersucht werden *Uviolglas* (436—313 $\mu\mu$), *Flußspat* (436—253 $\mu\mu$), *Wasser* (496—250 $\mu\mu$), *Alkohol* (453—256 $\mu\mu$), *Steinsalz* (644—260 $\mu\mu$). Für Flußspat genügt die ein-konstantige Formel der magnetischen Rotationsdispersion von H. BECQUEREL, die bei W. und A. versagt. Eine Entscheidung zwischen der allgemeinen Formel der Elektronentheorie und der Molekularstromtheorie ist in beiden Fällen nicht möglich. Der A. (99,8%) zeigte im weiten Ultraviolet eine deutliche Absorption, die von Verunreinigungen herrühren kann. Für das Steinsalz gilt unterhalb 453 $\mu\mu$ die einfache BECQUEBELSche Formel, die eine Best. von $\frac{\epsilon}{\mu}$ erlaubt. Der Vf. berechnet für Flußspat $1,21 \times 10^{-7}$, für Steinsalz $1,63 \times 10^{-7}$; für W. und A. ist $\frac{\epsilon}{\mu}$ nicht konstant, die Abweichungen sind nicht durch Elektronen mit kleiner Eigenfrequenz zu erklären. Die Beobachtung für die Konstanten der Rotationsdispersion, welche nach der Theorie bei Annahme schwingender negativer Elektronen positiv sein sollten, ergibt zum Teil negative Werte, was auf das Vorhandensein positiver schwingender Elektronen hindeutet. Für die Messung starker Magnetfelder empfiehlt es sich, Steinsalz und eine ultraviolette Fe- oder Cd-Linie zu wählen, weil die VERDETSche Konstante alsdann etwa 7 mal so groß wird als bei der üblichen Messung mit CS, und Na-Licht. (Physikal. Ztschr. **9**. 417—31. 1/7. [Mai.] Göttingen. Physik. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Stanley Redgrove, *Über die Berechnung thermochemischer Konstanten*. 3. *Thermische Konstanten organischer Sauerstoffverbindungen* (cf. Chem. News **97**. 183; C. **1908**. I. 1915). In den organischen Verbb. kann Sauerstoff in 3 verschiedenen Bindungen vorkommen, nämlich in ätherischer, gebunden an 2 verschiedene Kohlenstoffatome, in der Hydroxybindung und in ketonischer, gebunden an 1 C-Atom mit einer Doppelbindung. Jeder Art der Bindung entspricht ein anderer Zahlenwert, mit dem der Sauerstoff die Bildungswärme und Verbrennungswärme beeinflusst. Vf. stellt additive Formeln für die thermischen Konstanten der organischen Sauerstoffverbb. auf und findet sie an einer großen Zahl von Äthern und Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren u. Estern bestätigt. Zur Berechnung dienen die thermochemischen Messungen von THOMSEM. Einige anomale Werte, die z. B. bei Kohlenoxyd und Kohlenoxychlorid erhalten werden, werden wohl später aufgeklärt werden können. (Chem. News **97**. 253—55. 29/5. 266—68. 5/6. The Polytechnic, Regent Street, London W.) SACKUR.

F. Richarz, *Die Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit*. I. *Abhandlung*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. früherer Abhandlungen (Sitzungsber. der Phys. Ges. Berlin 24. Febr. 1893; Ann. der Physik **48**. 468 u. 708 [1893]; **67**. 704

[1899]; Marburger Sitzungsber. Juli 1904, S. 61; Juli 1905, S. 93; Nov. 1905, S. 100; 12. Dez. 1906, S. 187; Naturw. Rundschau 9. 237 [1894]; Festschrift der Philosophischen Fakultät, Greifswald 1900 bei F. W. KUNICKE; C. 1900. I. 1195).

A. Gase. Aus der bekannten aus dem mechanischen Wärmeäquivalent abgeleiteten Beziehung zwischen den beiden *spezifischen Wärmen der Gase* (c_p für konstanten Druck, c_v für konstantes Volumen) u. dem AVOGADROSCHEN Gesetz ($M = \text{Mol.-Gew.}$) ergibt sich die Molekularwärme eines Gases zu:

$$M c_v = M c_p - 2,004. \quad (3^*)$$

Die kinetische Gastheorie führt für ein einatomiges Gas zu der Atomwärme ($A = \text{At.-Gew.}$):

$$A c_v = 3,006, \quad (6)$$

für ein mehratomiges Gas zu der Molekularwärme:

$$M c_v = 3,006 (1 + \epsilon). \quad (6^*)$$

Nach BOLTZMANN'S kinetischer Theorie mehratomiger Gase ist für zweiatomige Gase $\epsilon = \frac{2}{3}$, also $M c_v = 5,01$ und $A c_v = 2,505$, für drei- u. mehratomige Gase $\epsilon = 1$, also $M c_v = 6,012$ und $A c_v = 2,004$. Durch Berechnung der Molekularwärme ($M c_v$) eines Gases aus der Gasdichte und c_p läßt sich so feststellen, ob ein, zwei oder mehr Atome im Molekül enthalten sind. Für drei- u. mehratomige Gase findet sich die Theorie mangelhaft bestätigt, da sie vor allem die potentielle Energie der Kräfte zwischen den Atomen eines Moleküls nicht berücksichtigt.

B. Feste Körper. Die mittlere lebendige Kraft eines Atoms ist auf Grund der mechanischen Analogien unabhängig von Substanz u. Aggregatzustand für alle Atome bei gleicher Temp. gleich. Bei festen Körpern besteht die innere Wärmeenergie außer der lebendigen Kraft der Atome noch aus der Arbeit (W), welche das Atom bei seiner Wärmebewegung gegen die Kräfte zu leisten hat, die das Atom in seine Gleichgewichtslage beim absoluten Nullpunkt zurückzuführen suchen. Wenn der Schwerpunkt des Atoms sich nur um Abstände aus der Gleichgewichtslage entfernt, welche klein sind gegen seine Abstände von den Schwerpunkten der benachbarten Atome, und die Atome sich nahezu in Kreisbahnen bewegen, ist die Bewegungsenergie u. die Energie der Lage des Atoms konstant, u., da die letzteren nach dem CLAUDIUS'SCHEN Virialgesetz einander gleich sind, ist die innere Wärmeenergie der doppelten lebendigen Kraft äquivalent, also die Atomwärme fester Körper (C_v spezifische Wärme fester Körper bei konstantem Volumen, C_p bei konstantem Druck):

$$A C_v = 6,012. \quad (7)$$

Experimentell bestimmt man aber die spez. Wärme bei konstantem Druck, bei 1 Atm. Da die gegen diesen Druck geleistete Arbeit bei festen Körpern verschwindend klein ist, muß nur Arbeit gegen die Kohäsionskräfte zwischen den Atomen geleistet werden, weshalb auch bei festen Körpern (aber aus einem anderen Grunde als bei Gasen) $C_p > C_v$. Für verschiedene Metalle ist $K = C_p/C_v$ nicht konstant; die Berechnung aus experimentellen Daten ergibt Werte zwischen 1,01 und 1,15. Also ist:

$$A C_p = 6,072 \text{ bis } 6,914 \quad (8)$$

(vgl. auch LEWIS, Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 200; C. 1907. II. 1382). Wenn die Verschiebungen eines Atomschwerpunktes aus seiner Gleichgewichtslage nicht klein gegen die Abstände von den Schwerpunkten der benachbarten Atome sind, treten „Störungen“ in den Bahnen ein, u. die betreffende Substanz folgt nicht dem Gesetz von DULONG u. PETIT; die Arbeit W ist nicht mehr der absol. Temp. proportional, und die spez. Wärme ist stark mit der Temp. veränderlich (nimmt mit ihr zu).

Das ist am meisten zu erwarten und tatsächlich auch beobachtet bei Elementen (besonders Be, B, C) mit kleinen Atomvolumen u. kleinen Atomgewichten (cf. BEHN, Ann. der Physik [3] 66. 237; [4] 1. 257; C. 98. II. 1236; WIGAND, Ann. der Physik 22. 64. 99; 23. 601; C. 1907. I. 1007. 1008; 1908. I. 2008; Physikal. Ztschr. 8. 344; C. 1907. II. 4). (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 356—74. 13/6. [19/4.] Marburg i. H. Physik. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

E. Biron, Über spezifische Wärme und den osmotischen Druck der Lösungen.
Bekanntlich besteht das Wesen der osmotischen Theorie der Lsgg. darin, daß sie uns lehrt, die charakterischen Eigenschaften der gel. Stoffe als Funktionen des osmotischen Druckes P , der absol. Temp. T und des Lösungsvolumens V auszudrücken. Vf. versucht nun, eine derartige Funktion auch für die von der gegenwärtigen Forschung vernachlässigten spezifischen Wärmen der Lsgg. abzuleiten. Bezeichnet man die eine Gewichtseinheit des gel. Stoffes enthaltende Menge des Lösungsmittels mit m_0 , die spezifische Wärme der Gewichtseinheit der Lsg. mit C , die spezifische Wärme der Gewichtseinheit des reinen Lösungsmittels mit C_0 u. die spezifische Wärme der Gewichtseinheit des gel. Stoffes mit C' , dann darf $C' = C(1 + m_0) - C_0 m_0$ gesetzt werden. Vernachlässigt man die geringen Volumenänderungen der Lsgg. mit der Temp., so stellt C' die spezifische Wärme des gel. Stoffes bei konstantem Volumen dar, also $C' = C'_v$. Für diese letztere gilt nach der Thermodynamik die Beziehung: $\frac{dC'}{dV} = T \frac{d^2 P}{dT^2}$ (I), welche besagt, daß die

Änderung der spezifischen Wärme des gelösten Stoffes mit der Änderung des Lösungsvolumens proportional dem zweiten Differentialquotienten des osmotischen Druckes nach der absol. Temp. ist.

Nachdem Vf. eine zweite strengere Ableitung dieser Beziehung (I) mittels des thermodynamischen Potentials bei konstantem Druck gegeben hat, diskutiert er dieselbe u. prüft ihre Gültigkeit an experimentellen Daten. In der Gleichung (I.)

kann $\frac{dC'_v}{dV} \rightleftharpoons 0$ sein.

Ist $\frac{dC'_v}{dV} = 0$, d. h. ist die spezifische Wärme des gel. Stoffes eine konstante,

von dem Lösungsvolumen unabhängige Größe, so ist auch $\frac{d^2 P}{dT^2} = 0$, d. h. der osmotische Druck einer derartigen Lsg. muß unabhängig von der Temp. oder direkt proportional derselben sein. Ein typisches Beispiel dafür bilden die wss. Lsgg. des Rohrzuckers, deren osmotischer Druck proportional der absol. Temp. ist, und nach MABIGNAC'S Messungen auch C'_v konstant = 147 ist. Ein anderes Beispiel bieten die Gemische von Fll., deren Total- u. Partialdampfdruckkurven gerade Linien darstellen. Dies gilt unter anderem für die von ZAWIDZKI (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 129; C. 1900. II. 1005) untersuchten Gemische des Bzl. mit Äthylenchlorid. Auch die spezifischen Wärmen dieser Gemische müßten einen streng additiven Charakter aufweisen. Nach den Messungen des Vf. ist dies aber nicht ganz der Fall, da die beobachteten spezifischen Wärmen sich durchweg etwas kleiner als die additiv berechneten erweisen. Vom Vf. ausgeführte genauere Bestst. des Totaldampfdruckes dieser Gemische zeigten auch, daß ihr Verlauf von dem einer geraden Linie etwas abweicht.

Ist $\frac{dC'_v}{dV} > 0$, d. h. wächst die spezifische Wärme des gel. Stoffes mit seinem

Lösungsvolumen, so muß auch $\frac{d^2 P}{dT^2} > 0$ sein, d. h. der osmotische Druck der Lsg.

muß mit der absol. Temp. schneller zunehmen, als nach einer direkten Proportionalität zu erwarten wäre. Dies trifft im allgemeinen für wss Lsgg. organischer Hydroxylverbb. zu. In Ermangelung diesbezüglicher Messungen konnte Vf. die Gültigkeit dieser Regel leider nur an Lsgg. des AgNO_3 in Pyridin prüfen.

Schließlich, wenn $\frac{dC_v}{dV} < 0$ ist, d. h. wenn die spezifische Wärme des gelösten

Stoffes mit steigender Verdünnung abnimmt, so muß auch der osmotische Druck solcher Lsgg. mit der absol. Temp. langsamer zunehmen, als von einer direkten Proportionalität erfordert wird. Im allgemeinen trifft dies für Lsgg. der Elektrolyte zu, denn einerseits wurde für diese Lsgg. von THOMSEN, MABIGNAC u. SCHÜLLER die Abnahme von C_v mit der Verdünnung konstatiert, andererseits aber ist es bekannt, daß der Dissoziationsgrad solcher Lsgg. mit steigender Temp. abnimmt, also auch ihr osmotischer Druck mit der absol. Temp. langsamer als bei Rohrzuckerlsgg. zunehmen muß. Leider fehlt es vorläufig an exakten Messungen über die Abhängigkeit dieser letzten Größe von der Temp. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 339—60. 30/6. Petersburg. Lab. d. Univ.)

V. ZAWIDZKI.

J. Schröder, *Über die Veränderung der spezifischen Wärme des Äthylalkohols bei seiner Auflösung in Flüssigkeiten des Kohlenwasserstofftypus*. Anknüpfend an BIBONS theoretische Betrachtungen über die spezifischen Wärmen der Lsgg. (vgl. vorstehendes Ref.) erinnert Vf. daran, daß er bereits im Jahre 1890 (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 22. 550) folgende Sätze aufgestellt hatte: 1. daß die Verminderung der Gefrierpunktserniedrigung mit der Konzentration nur bei solchen Lsgg. beobachtet wird, deren spezifische Wärme größer als die Summe der spezifischen Wärmen der Komponenten ist, u. 2. daß die spezifische Wärme wss. Alkohollösungen sich additiv aus der konstanten spezifischen Wärme des W. und der mit der Verdünnung wachsenden spezifischen Wärme des A. zusammensetzt, wobei das Wachsen dieser letzten Größe der eintretenden Depolymerisation, resp. Desaggregation der Alkoholmolekel zugeschrieben wurde. Hieraus folgt weiter, daß bei großen Verdünnungen die spezifische Wärme des A. sich einem konstanten Grenzwert nähern muß. Zur Prüfung dieses letzteren Schlusses zeigt Vf. an der Hand eigener wie auch TIMOFFEJEWS (Iswiestja d. Kiewer Polytechn. Inst. 1905. 1; C. 1905. II. 429) Messungen der spezifischen Wärmen des *Methyl-* und *Äthylalkohols* in Gemischen mit Anilin, Bzl., Chlf. und Toluol, daß tatsächlich die spezifischen Wärmen dieser Alkohole mit steigender Verdünnung der genannten Lsgg. sich asymptotisch einem konstanten Grenzwert nähern. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 360—67. 30/6. Petersburg. Lab. d. Berg-Inst.)

V. ZAWIDZKI

G. Bredig und E. Wilke, *Erregung und Beeinflussung katalytischer Pulsationen durch elektrische Ströme*. Die pulsierende Katalyse des *Wasserstoffperoxyds* durch Quecksilber (BREDIG und Schüler) bietet Analogien zu physiologischen Pulsationserscheinungen. Jenes System ist wie ein Muskel und dergl. durch mechanische oder chemische oder elektrische „Reize“ zu beeinflussen. Der App. zur Unters. des Phänomens besteht aus einem mit Hg und H_2O_2 fast gefüllten Gefäß, aus welchem der Sauerstoff durch eine lange Capillare entweicht, wobei die Pulsationen durch ein zweites mit W. gefülltes Schliffröhr auf eine Schreibkapsel übertragen werden. Die eine Elektrode taucht in das Hg, die andere in die 10%ig. H_2O_2 -Lsg. Das durch Einstellung einer bestimmten OH' -Konzentration schwingungsfähige, katalysierende System wird elektrisch gereizt. Mit steigender Dichte des Gleichstroms nimmt die Pulsfrequenz zu; bei anodischer Polarisation ist eine größere Stromdichte nötig, um Pulsationen auszulösen. Ähnlich wirkt intermittierender Gleichstrom, wobei ein deutlicher Einfluß der Periodendauer von Stromschließung

u. -öffnung auf die Art der Pulsation zu bemerken ist. Auch hier ist bei anodischer Polarisation der Hg-Fläche ein stärkerer Gleichstrom nötig, um Pulsationen zu erzeugen, als bei kathodischer Polarisation. Auch Wechselstrom wirkt auslösend, falls die Wechselzahl nicht einen bestimmten Betrag überschreitet. Nach einer solchen Überschreitung muß sich das System erst wieder erholen. Bei Reizung mit dem Induktorium treten die Pulsationen bei geringen Wechselzahlen deutlich auf und verschwinden bei höherer Wechselzahl. Die zur Erregung von Pulsationen nötige Stromstärke im primären Stromkreis muß um so größer sein, je höher die Wechselzahl ist.

Im zweiten Teil der Arbeit werden bereits pulsierende Systeme elektrisch gereizt. Bei Gleichstrom sind kleine Stromdichten wirkungslos, stärkere löschen die Pulsationen aus, unabhängig von der Stromrichtung. Doch tritt nach Stromöffnung die Pulsation wieder auf. Auch Wechselstrom beeinflußt die katalytische Pulsform. Der Einfluß des Wechselstroms bei gleicher Stromdichte ist um so geringer, je höher die Wechselzahl ist. (Biochem. Ztschr. 11. 67—81. 27/6. Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.* XVI. *Die Rolle der Oxyde bei der Katalyse.* Bei der Hydrogenisation von organischen Verb. werden die katalytisch wirkenden *Nickeloxyde* nur zum kleinen Teil reduziert. Diese Tatsache veranlaßte den Vf., die Reduktion dieser Oxyde durch Wasserstoff bei gewöhnlichem und hohem Druck und bei verschiedenen Temp. zu studieren. Ebenso wurden die Bedingungen, unter denen wiederum die Oxydation des reduzierten *Nickels* vor sich geht, und andere hierher gehörige Faktoren untersucht. MÜLLER (POGG. Ann. 136) hat als erster die Reduktion von Nickeloxiden durch Wasserstoff erforscht; nach seiner Meinung bildet sich als intermediäres Prod. stets Ni_2O . Nach MOISSAN verläuft die Reduktion derart, daß bei 190° Ni_2O_3 in Ni_2O_4 übergeht; dieses verwandelt sich bei 200° in grünliches oder gelbliches NiO , und bei 230 — 240° entsteht metallisches Ni mit deutlich pyrophorischen Eigenschaften. Ferner folgert MOISSAN aus seinen Verss., daß die höheren Nickeloxye nur bei bestimmten Temp. existieren können.

Vf. hat seine Verss. damit begonnen, daß er die verschiedenen Nickeloxydpräparate der Analyse unterwarf. Die Ni-Best. geschah durch Elektrolyse. Es zeigte sich, daß diese Präparate ungleiche Zus. haben und viel mehr Ni enthalten, als der Formel Ni_2O_3 (71%) entspricht; sie enthalten bis zu 6% H_2O , das hartnäckig zurückgehalten wird und nur bei Temp. über 300° weggeht. Die erwähnten Präparate bestehen der Analyse gemäß nur zum kleinen Teil aus Ni_2O_3 , die Hauptmasse ist NiO und W . Nichts weist auf die Existenz einer Verb. beider Oxyde, etwa Ni_2O_4 , hin. — Der Hauptfehler MOISSANS bestand darin, daß er das Ausgangsmaterial vor den Reduktionsverss. nicht untersuchte; deshalb gelangte er unter irrtümlicher Deutung seiner Versuchsergebnisse zu unrichtigen Schlüssen.

Reduktion von Nickeloxiden durch Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck. Bei den Reduktionsverss. können in den Objekten natürlich Nickeloxye, NiO und metallisches Ni vorgefunden werden. Das letztere läßt sich nach dem Vf. in einem solchen Gemisch durch konz. HNO_3 (D. 1,38—1,40) entdecken; diese wird nämlich durch die geringsten Spuren von (reduziertem) Ni unter Ausscheidung von gefärbten Stickoxiden teilweise reduziert. — Zur Reduktion wurde 1. ein bräunliches Nickeloyd mit 72,56% Ni in getrocknetem Zustand (bei 120°) und 2. ein feuchtes Nickeloyd (0,40% H_2O) mit 74,20% Ni benutzt. Es zeigte sich, daß Nickeloyd durch Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck bei 190 — 200° zu metallischem Nickel reduziert werden kann, während das in demselben Präparat befindliche Nickeloydul bei dieser Temp. nicht angegriffen

wird. Ähnlich verhält sich reines Nickeloxydul. Die Reduktion desselben beginnt nur bei Temp. über 210° , wobei stark geglühtes NiO höhere Reduktionstemp. aufweist als schwach geglühtes.

Eine weitere Serie von Verss. hat der Vf. angestellt, um die Temp. aufzufinden, bei der die *Oxydation des reduzierten Nickels* und eventuell des Nickeloxyduls stattfindet. Es konnte konstatiert werden, daß 1. bei $270-280^{\circ}$ reduziertes Ni durch trockene Luft und durch Sauerstoff bei 350° oxydiert wird, 2. diese Oxydation bei 400° glatt zu Nickeloxydul vor sich geht, 3. W. bei diesen Rkk. die Rolle eines Katalysators spielt, indem reduziertes Nickel durch feuchten Sauerstoff schon bei 300° oxydiert wird, während trockener Sauerstoff bei dieser Temp. noch nicht einwirkt, 4. im Gegensatz zu MOISSAN NiO weder durch Luft, noch durch Sauerstoff innerhalb der Temperaturgrenzen von $220-480^{\circ}$ zu Nickeloxyd oxydiert werden kann.

Die Reduktion von Nickeloxyden bei hohen Drucken. Zu diesen Verss. wurden abgewogene Massen von Nickeloxyden in Glasröhren getan und diese in des Vfs. Hochdruckapp. mit Wasserstoff behandelt. Anstatt der Glasröhren wurden auch Kupferröhren benutzt, ohne daß das Resultat ein anderes geworden wäre. Es zeigte sich, daß bei 172° eine geringe Reduktion des Nickeloxyds zu Ni stattfindet, sie wird energischer bei 180° , und bei 210° erhält man fast reines Ni. Die Reduktion unter hohem Druck verläuft also viel energischer als bei gewöhnlichem Druck, wenn man gleiche Temp. nimmt. — Reduziertes Nickelmetall absorbiert auch bei hohen Drucken keinen Wasserstoff, wie besondere Verss. bewiesen. — NiO kann im Hochdruckapparat schon bei 172° zu Metall reduziert werden, während bei gewöhnlichem Druck Temp. über 200° notwendig sind. Diese leichte Reduzierbarkeit geht dem NiO nach dem Glühen auf dem Gebläse verloren. (Wichtige Rolle der Anwesenheit des W.) — Auch im Hochdruckapp. geht NiO bei 450° in Ggw. von Sauerstoff-Luft nicht in Ni_2O_3 über. — Eine weitere Versuchsreihe zeigte, daß Nickeloxyd die Vereinigung von H_2 und O_2 katalytisch zu beeinflussen vermag.

Die Reduktion von Nickeloxyden bei der katalytischen Hydrogenisation. Die Hydrogenisation des *Benzols* beginnt in Ggw. von Nickeloxyd bereits bei 172° und verläuft quantitativ bei 250° ; hierbei wird das Oxyd nur zu ganz geringem Teil reduziert, während die Reduktion desselben ohne eine zu hydrogenisierende Substanz im Hochdruckapp. durch H_2 bereits bei 200° zum großen Teil verläuft. — Nickeloxydul hingegen wird in Ggw. von Bzl. bei derselben Temp. von 172° reduziert wie auch ohne Bzl. Auf dem Gebläse geglühtes NiO hydrogenisiert das Bzl. nicht mehr bei 172° und gewinnt diese Eigenschaft erst bei 200° wieder, wobei es jedoch nur in geringem Maße reduziert wird. Hierdurch wird die große Bedeutung des Wassers bei den Hydrogenisationsversuchenargetan.

Es konnte weiterhin die Frage aufgeworfen werden, ob man bei den Hydrogenisationsreaktionen die katalytische Einw. den Nickeloxyden oder dem reduzierten Nickel zuschreiben hat. Besondere Verss. über die maximale Hydrogenisationsgeschwindigkeit, $\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_{\max.}$, des Bzl. bei 200° sowohl in Ggw. von Nickeloxyd, als auch metallischem Ni (bei $270-280^{\circ}$ reduziert) entschieden zugunsten des ersteren. Bei seiner Verwendung erhält man die größere Geschwindigkeit. Dadurch und auch infolge anderer Erscheinungen verliert die Erklärung der katalytischen Einw. durch intermediäre B. von Wasserstoffmetall an Wahrscheinlichkeit. Der Vf. ersetzt sie durch eine von ihm bereits bei Beschreibung der katalytischen Dehydrogenisation der Alkohole ausgesprochene Hypothese: Der Wasserstoff reduziert das Oxyd unter Druck bei entsprechender Temp. zu Nickel; nebenher bildet sich W. Beide Prodd. erscheinen im Entstehungszustand und können aufeinander ein-

wirken, wodurch man wieder Metalloxyd und nascierenden Wasserstoff erhält; dieser nun wird sich an die organische Verb. anlagern. Als Stütze dieser Hypothese dient einmal der Umstand, daß Nickel Wasserstoff nicht absorbiert, sogar nicht unter hohem Druck; andererseits spricht zu ihren Gunsten die Tatsache, daß bei 280—290° und gewöhnlichem Druck reduziertes Ni an der Luft unverändert bleibt, während dasselbe Ni nach der Behandlung im Wasserstoffdruckapp. bei 200° offenbar in einen besonderen Zustand übergeht, denn es erwärmt sich, an die Luft gebracht, bedeutend. — Auch der Umstand, daß Nickeloxyde stärker katalytisch einwirken als metallisches Ni, findet durch die obige Hypothese seine Erklärung. Es wird sich im ersten Fall eben mehr W. bilden können, das durch seine Zers. mehr wirksamen Wasserstoff gibt. Auch stimmen Hypothese und Vers. darin überein, daß Nickeloxyd ein intensiverer Katalysator sein muß als NiO.

Das Wasser spielt bei der Reduktionskatalyse eine wesentliche Rolle. Beachtenswert ist der Umstand, daß Nickeloxyde mit großer Zähigkeit W. zurückhalten und nach dem Glühen dasselbe gierig aus der Luft aufnehmen. — Nicht ganz verständlich bei der katalytischen Dehydrogenisation und Hydrogenisation organischer Verb. erscheint der Umstand, daß Ni, Co und ihre Oxyde den Benzolkern hydrogenisieren, nicht jedoch Fe, Mn u. a., obwohl diese andererseits die Hydrogenisation und Dehydrogenisation von Aldehyden, Ketonen und Alkoholen hervorzurufen vermögen.

Zum Schluß wendet sich der Vf. einer Kritik der gewöhnlichen Definitionen eines Katalysators zu. Sie wurden aufgestellt, ehe die Unterss. über heterogene Katalyse bei hohen Drucken und Temp. bekannt waren. So widersprechen der OSTWALDschen Definition, daß ein Katalysator eine Substanz ist, welche die Geschwindigkeit einer an und für sich schon verlaufenden Rk. zu verändern vermag, manche vom Vf. aufgefundene Tatsachen. Ihm scheint die Ansicht plausibler, daß ein Katalysator eine Substanz ist, welche Wärmeenergie in chemische Energie umformt. Dem Wesen der katalytischen Wrkg. hofft der Vf. weniger durch Studien der Reaktionsgeschwindigkeiten (die ja zur Entscheidung der Frage, ob diese Wrkg. überhaupt vorliegt, ganz wertvoll sind), als durch Auffindung eines Zusammenhanges zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Katalysators und seiner Einw. auf eine andere Substanz näher zu kommen.

Auch gegen die andere eingebürgerte Ansicht, daß ein Katalysator nur die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber die Reaktionsgrenze verändere, wendet sich der Verfasser. Sie bedarf noch einer gründlichen experimentellen Kritik, da manche Tatsachen ihr widersprechen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1—63. 11/3. 1908. [30/10. 1907.] St. Petersburg. Lab. der MICHAÏL-Artillerie-Akad.)

LUTZ.

S. Henrichsen, *Zur Demonstration der Dampfspannung des Wassers* hat Vf. an dem Dampfbarometer von WEINHOLD einige kleine Änderungen vorgenommen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 180—81. Mai. Dresden.)

LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

M. G. Levi, E. Migliorini und G. Ercolini, *Einwirkung der Metalle auf die wässrigen Lösungen der Persulfate*. In Fortführung der Unterss. von M. G. LEVI und MIGLIORINI (Gaz. chim. ital. 36. II. 599; C. 1907. I. 322) haben Vf. auch andere Metalle auf ihr Verhalten gegen Persulfatlgg. geprüft und die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnisse erhalten:

Metalle	Kaliumpersulfat	Ammoniumpersulfat
Kupfer	Das Metall geht in Lsg. u. bedeckt sich mit einer Oxydschicht; die Rk. ist ziemlich rasch; sehr langsame Gasentw.	Dasselbe, jedoch die Rk. ist langsamer.
Silber	Das Metall geht in Lsg. unter geringer Braunfärbung (Peroxyd); sehr rasche Rk.; sehr langsame Gasentw.	Dasselbe.
Gold	Keine besondere Erscheinung; ziemlich langsame Rk.; einige Gasblasen.	Dasselbe; Rk. noch langsamer.
Magnesium . .	Das Metall geht in Lsg.; sehr rasche Rk.; rasche Gasentw.	Stürmische Rk. unter NH_3 -Entw.
Zink	Das Metall geht in Lsg.; ziemlich rasche Rk. ohne Gasentw.	Rk. langsamer; sonst ebenso.
Cadmium . . .	Das Metall geht in Lsg. u. bedeckt sich mit einem weißen Pulver (wohl basischem Sulfat); ziemlich rasche Rk. ohne Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Quecksilber . .	Das Metall geht in Lsg. u. bedeckt sich mit einem gelben Pulver (Oxyd oder basisches Sulfat), Rk. sehr langsam ohne Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Aluminium . .	Geht in Lsg.; Rk. ziemlich rasch ohne Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Titan	Geht in Lsg.; Rk. ziemlich langsam mit sehr langsamer Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Zinn	B. eines weißen Nd. (Oxyd oder Metazinn- säure); rasche Rk. ohne Gasentw.	Ebenso.
Blei	B. von Sulfat und dann Dioxyd. Zuerst ziemlich rasche Rk., dann sehr langsam, wohl infolge B. von Oxyd, ohne Gasentw.	Rk. ziemlich langsam.
Arsen	Geht in Lsg. (arsenige und Arsensäure); schnelle Rk. ohne Gasentw.	Ebenso; nach einiger Zeit ist die Rk. schneller.
Antimon . . .	B. eines weißlichen Nd. (Oxyd); Rk. ziemlich langsam ohne Gasentw.	Ebenso; Rk. schneller.
Wismut	B. einer weißlichen Verb. (Oxyd oder basisches Sulfat); Rk. ziemlich langsam ohne Gasentw.	Ebenso.
Chrom	Geht in Lsg. als Chromsäure; schnelle Rk.; langsame Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Rotes Selen . .	Geht in Lsg.; einige Gasbläschen; Rk. ziemlich langsam.	Ebenso; Rk. langsamer.
Braunes Selen	Wie beim roten Selen; Rk. langsamer.	Ebenso; Rk. langsamer.
Tellur	Geht etwas in Lsg.; ziemlich rasche Rk.; ohne Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Uran	Geht in Lsg. unter Gelbfärbung; Rk. ziemlich rasch; bemerkenswerte Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Mangan	Geht in Lsg. unter Rotfärbung, wahrscheinlich danach als Anion; auch B. von Dioxyd bemerkbar; Rk. ziemlich rasch; bemerkenswerte Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Eisen	Oxydiert sich und geht in Lsg.; rasche Rk. unter Gasentw.	Ebenso.
Nickel	Geht in Lsg.; ziemlich langsame Rk.; ohne Gasentw.	Ebenso.

Metalle	Kaliumpersulfat	Ammoniumpersulfat
Kobalt.	Wie beim Nickel; die Rk. ist jedoch etwas langsamer. Langsame Gasentw.; Rk. ziemlich langsam. Sehr langsame Rk.	Ebenso.
Palladium . . .		Ebenso.
Platin		Rk. rascher.

Wegen der Verss. selbst u. hinsichtlich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Aus den gesamten Unterss. folgern Vf., daß die studierten Rkk., abgesehen von den Fällen des Platins und Goldes, mehr chemischer Natur, als katalytischer Natur sind. Die Rkk. verlaufen für die verschiedenen Metalle mit verschiedener Geschwindigkeit, aber diese Geschwindigkeit steht in keiner deutlichen Beziehung, weder zur Oxydierbarkeit der Metalle, noch zu ihrer Angreifbarkeit durch H_2SO_4 . Offenbar hat auch die Tendenz, Doppelsalze, bezw. Komplexsalze zu bilden, Einfluß auf diese von so vielen Faktoren abhängige Rk. (Gaz. chim. ital. 38. I. 583 bis 602. 6/6. 1908. [Dezbr. 1907.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

N. Tschernaja, Einige Bestimmungen der Temperaturen der größten Dichte der wässerigen Chlorwasserstofflösungen und deren Ausdehnungskoeffizienten. Vf. bestimmte nach den üblichen Verf. folgende Zahlenwerte:

Mole HCl pro 1000 g W.	0,41	0,94	1,71	2,01	2,99
Temp. des Dichtemaximums	+1,19°	-2,26°	-10,64°	-14,45°	-26,25°
Ausdehnungskoeffizient d. Lsgg. bei 20°	0,000 21	0,000 23	0,000 25	0,000 25	—

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 518—36. 30/6.)

v. ZAWIDZKI.

I. Shukow, Über Stickstoffmetalle und ihre magnetischen Eigenschaften. Durch systematische Unterss. des Absorptionsvermögens verschiedener Metalle für Stickstoff hatte Vf. folgendes festgestellt: Stickstoff wird vom V, Fe, Cu und Wo bis 1250° überhaupt gar nicht und vom Mo nur äußerst schwach absorbiert. Dagegen sehr gierig wird er vom Mg, Ca, Al, Ti, Cr und Mn aufgenommen, wobei die Absorption bereits bei Temp. von 780—875° beginnt. Die drei ersten Metalle gehen dabei mit N bestimmte chemische Verb.: Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , u. AlN ein, die letzteren drei dagegen scheinen mit ihm nur feste Lsgg. zu bilden. Obwohl der N-Gehalt dieser Absorptionsverb. bedeutend ist (Ti absorbiert bis 21% N, Cr bis 8% und Mn bis 12% N), so zeigen sie keine konstante Dissoziationsspannung. Von ihren physikalischen Eigenschaften verdient besondere Beachtung die ausgeprägte Magnetisierbarkeit. In dieser Beziehung steht das *Stickstoffmangan* dem metallischen Eisen am nächsten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 457—59. 30/6. [4/1.]) v. ZAWIDZKI.

F. Jost, Über die Lage des Ammoniakgleichgewichts. HABER u. LE ROSSIGNOL haben andere Werte für das *Ammoniakgleichgewicht* erhalten als der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2144; C. 1908. I. 1760), doch sind die Differenzen nicht sehr groß. Jedenfalls liegen die neuen Werte von HABER u. LE ROSSIGNOL dem vom Vf. gefundenen Wert näher als den älteren von HABER und VAN OORDT (Ztschr. f. anorg. Ch. 43. 111; C. 1905. I. 495). Erst bei sehr hohen Temp. werden die Unterschiede beträchtlich. Es dürfte nach dem heutigen Stand unserer Experimentierkunst kaum möglich sein, Gleichgewichtsbest. bei hohen Temp. mit einer größeren Genauigkeit als $\pm 20^\circ$ auszuführen. Eine mögliche Fehlerquelle bei

HABER u. LE ROSSIGNOL liegt darin, daß das Thermolement nicht unmittelbar am Katalysator, sondern zwischen Versuchsrohr u. Ofen eingeführt wurde. Verunreinigungen des verwandten Gases können bei den Verss. des Vfs. keine wesentliche Rolle gespielt haben. Jedenfalls ist die Ursache der Differenzen nicht geklärt, und die wirkliche Lage des Gleichgewichts noch nicht sicher festgestellt. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 373—75. 10/7.) SACKUR.

H. Giran, *Molekulargewichte der Phosphorsäuren, bestimmt durch Kryoskopie.* Vf. hat die Mol.-Geww. der 3 Phosphorsäuren auf kryoskopischem Wege in Eg.-Lsg. bestimmt u. folgendes gefunden: In Eg.-Lsg. nimmt das Mol.-Gew. der Meta- und Pyrophosphorsäure mit der Zeit ab und nähert sich einem Grenzwert, der um so geringer ist, je verdünnter die Lsg. ist. Verlängert man die Kurve bis zur Zeit $t = 0$, so gelangt man für die *Metaphosphorsäure* zum Mol.-Gew. $400 = (\text{HPO}_3)_6$, für die *Pyrophosphorsäure* zum Mol.-Gew. $534 = (\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7)_6$. Die feste und fl. Pyrophosphorsäure liefern das gleiche Resultat. Das Mol.-Gew. der *Orthophosphorsäure* schwankt wenig mit der Zeit; die Resultate liegen zwischen dem normalen und doppelten Mol.-Gew. Wahrscheinlich ist bei der Orthophosphorsäure die Grenze sehr rasch erreicht, immerhin ergibt sich aus den Bestst., daß die molekulare Kondensation der S. im fl. und festen Zustande die gleiche und sicher höher als 1 ist. Die fl. und feste Orthophosphorsäure dürfte der Formel $(\text{H}_3\text{PO}_4)_n$ entsprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1393—96. [29/6.*]) DÜSTERBEHN.

J. C. Mc Lennan, *Über die Radioaktivität der Kaliumsalze.* CAMPBELL und WOOD haben gefunden, daß Kaliumsalze stets eine gewisse Radioaktivität besitzen, und haben das Kaliumatom daher selbst als radioaktiv angesprochen (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 15; C. 1907. II. 1097). Die Vf. haben durch eingehende Verss. bestätigt, daß K-Salze stets eine merkliche Aktivität besitzen. Präparate verschiedenen Ursprungs haben jedoch nicht immer die gleiche Aktivität, daher ist zu schließen, daß diese nicht eine Eigenschaft des normalen K-Atoms ist, sondern durch eine Beimengung verursacht wird. Metallisches Natrium und Natriumsalze sind im allgemeinen nicht aktiv, doch wurden auch einige natürliche Steinsalzproben als aktiv erkannt. Von den übrigen zahlreich untersuchten Alkalisalzen wurde nur *Ammoniumchlorid* und eine Probe von *Rubidiumalaun* aktiv gefunden. (Le Radium 5. 142. Mai. [12/5.] Lab. de Physique. Univ. de Toronto.) SACKUR.

B. Abegg, *Bemerkungen zu Herrn van Laars Aufsatz: „Über den Dampfdruck von trockenem und gewöhnlichem Salmiak“* (Cf. Ztschr. f. physik. Ch. 62. 194; C. 1908. I. 2132.) Es wird entgegen den Ausführungen VAN LAARS gezeigt, daß es sich bei der von ABEGG u. JOHNSON (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 455; C. 1908. I. 1136) studierten Verdampfung des trockenen Salmiaks sehr wohl um ein heterogenes Gleichgewicht handelt, das sich von beiden Seiten einstellt. Zur Erklärung der Tatsache, daß der Dampfdruck von trockenem, undissoziiertem *Salmiak* denselben Wert hat wie der von gewöhnlichem, dissoziiertem *Salmiak*, gibt es nach der Ansicht des Vf. nur zwei Möglichkeiten: Entweder ist zufällig die Bildungswärme des undissoziiert gasförmigen NH_4Cl aus festem NH_4Cl gleich der Dissoziationswärme von gasförmigen NH_4Cl (u. auch die entsprechenden Integrationskonstanten der Reaktionsisochoren gleich), oder die Molekulargröße der Verdampfungsprodukte von NH_4Cl ist im trockenen u. feuchten Zustand verschieden. Beide Möglichkeiten sollen experimentell geprüft werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 607—8. 28/4. [Febr.] Breslau.) BILL.

C. Neuberg und B. Rewald, *Über kolloide und gelatinöse Verbindungen der*
XII. 2.

Erdalkalien. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 354—57. Juni. — C. 1908. I. 2133.)

BLOCH.

I. Kablukow, *Über die Darstellung des Aluminiumbromids und seine latente Schmelzwärme.* Zur Darst. größerer Mengen von AlBr_3 verbindet Vf. eine tubulierte Retorte mit einem weiten Glasrohr, das auf einem Verbrennungssofen liegt, und mit einer geräumigen Vorlage kommuniziert. Die Retorte u. das Glasrohr werden mit Aluminiumspänen gefüllt, das Glasrohr erhitzt u. hierauf aus einem Tropftrichter Brom tropfenweise in die Retorte gegeben. Auf diese Weise können in 5 Stdn. bequem 1800 g Br verarbeitet werden. — Weiter bestimmte Vf. die *spezifische Wärme des AlBr_3* in dem Temperaturintervall von 22—70° zu 0,08912 u. seine *latente Schmelzwärme* zu 10,47 cal. pro 1 g. Hieraus berechnet sich die molekulare Gefrierpunktniedrigung zu 272°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 485—88. 30/6. [4/1.] Moskau.)

V. ZAWIDZKI.

Iwan Shukow, *Über die magnetischen Chromoxyde.* Unter dem Einfluß mäßiger Hitze gehen CrO_3 und CrO_2Cl_2 in intermediäre Oxyde über, welche je nach den Versuchsbedingungen magnetisch sind oder nicht. Erhitzt man CrO_3 bis auf 330°, so zers. es sich plötzlich unter Verlust von O und starker Wärmeentw., die um so beträchtlicher ist, je rascher erhitzt wird. Es bildet sich eine schwarze M., welche bei längerem Erhitzen weiter O verliert und schließlich in Cr_2O_3 übergeht. Die Zus. dieser Prodd. schwankt von einem Vers. zum anderen, die O-Menge, welche sie beim Glühen verlieren, zwischen 13,2 und 18,2%. Zur Erzielung magnetischer Oxyde ist es notwendig, daß die Temp. der M. während der Rk. mindestens auf 500—510° steigt. Die unterhalb dieser Temp. entstandenen Oxyde zeigen nur außerordentlich geringe magnetische Eigenschaften. Die Best. des O-Verlustes (I.), der Reaktionstemp. (II.) und des spezifischen Magnetismus, $K \cdot 10^{-6}$, nach CURIE und CHÉNEVEAU (III.) ergaben folgendes:

I.	II.	III.	I.	II.	III.
16,7	510—515°	1800	13,8	515—520°	6450
14,1	505—510°	6800	13,2	500—510°	6600

Das Maximum an Magnetismus entspricht also einem O-Verlust von 13,3—14,1; ein Glühverlust von 13,6% stimmt mit der Formel $2\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ überein. Der magnetische Umwandlungspunkt dieses Oxyds liegt zwischen 120 und 130°. Ein Oxyd von der gleichen Zus., welches bei einer Temp. unterhalb 485° dargestellt worden ist, zeigt nur einen spezifischen Magnetismus von 97. — Das durch Zers. von CrO_2Cl_2 entstehende Oxyd wird etwa dreimal stärker magnetisch sein, als die vorhergehende Verb. Dasselbe besitzt ein krystallinisches Aussehen und verliert beim Glühen nicht mehr als 3,5—4% Sauerstoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1396—97. [29/6.*])

DÜSTERBEHN.

W. Wolshina, *Über Gleichgewichtsbedingungen der Systeme aus Eisenchlorid, Ferrocyanalkalium und Wasser.* Bekanntlich entsteht beim Vermischen einer K_4FeCy_6 -Lsg mit einer überschüssigen FeCl_2 -Lsg. ein Nd. von Preußischblau, der bei weiterem Zusatz von K_4FeCy_6 in Lsg. übergeht. Vf. hatte diese Rk. quantitativ untersucht und ist zu folgenden Ergebnissen gekommen: Bezeichnet man mit C_1 — die Konzentration des FeCl_2 in Grammäquivalenten pro Liter, mit C_2 — die entsprechende Konzentration des K_4FeCy_6 und mit K das Verhältnis $\frac{C_2}{C_1}$, so wird bei konstantem $C_1 = 0,06$ — $0,07$ durch Zusätze einer K_4FeCy_6 -Lsg. ein Nd. hervorgerufen, solange $K < 1$ ist. Wird $K > 1$, dann bildet sich kein Nd. Der Übergang über $K = 1$,

d. h. vom Gebiete der Ndd. in dasjenige der Lsgg., läßt sich bis auf 0,2% genau bestimmen. Wird aber K sehr groß, ca. 10—20, so erscheint wieder ein Nd. —, und andererseits bei sehr kleinem $K = 0,05$ —0,1 geht der Nd. in Lsg.

Aus allen flüssigen Systemen, für die $K < 1$ ist, setzt sich mit der Zeit ein Nd. ab. Die dazu erforderliche Zeit hängt sowohl von der Größe des C_1 , wie auch des K ab. Bei konstantem C_1 ist die Koagulationszeit um so länger, je kleiner K ist, und bei konstantem K desto länger, je kleiner C_1 ist. Bei genügend großem C_1 , schon von $C_1 = 0,2$, koagulieren alle Lsgg. momentan. Im allgemeinen bildet also das System $\text{FeCl}_2 + \text{K}_4\text{FeCy}_6 + \text{H}_2\text{O}$ keine beständigen Lsgg. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 480—85. 30/6. [4/1.] Ekaterinoslaw. Lab. der Bergakademie.)

v. ZAWIDZKI.

I. Bellucci und P. de Cesaris, *Über die Roussinschen Salze*. V. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 38. I. 617—24. — C. 1908. I. 607.)

ROTH-Cöthen.

W. Kurilow, *Das Evolutionsprinzip in der Chemie*. Vf. entwickelt seine Ansichten über die kontinuierliche Änderung der Intensität der Eigenschaften der Materie (vgl. Dissert. 1905; C. 1905. II. 371; 1906. I. 1390; Ztschr. f. Elektrochem. 12. 209; C. 1906. I. 1312; II. 1802) und diskutiert die von ihm entworfene Stufenfolge chemischer Stoffe: Urstoff \rightarrow Elemente \rightarrow binäre Verbb. \rightarrow ternäre Verbb. \rightarrow Additionsverbb. 1. Klasse \rightarrow Additionsverbb. 2. Klasse \rightarrow Kolloide \rightarrow Plasma. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 471—76. 30/6. [4/1.] Ekaterinoslaw. Lab. der Bergakademie.)

v. ZAWIDZKI.

S. Tschumanow, *Materialien zur Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit der Systeme aus ZnSO_4 , NH_3 und H_2O* . (Vgl. vorstehendes Ref.) Vf. hatte die Änderung der spezifischen elektrolytischen Leitfähigkeit einer 0,4-n. ZnSO_4 -Lsg. durch wachsende Zusätze von NH_3 bestimmt (vgl. ZUBKOWSKAJA, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 989; C. 1908. I. 797) und findet, daß im Gebiete der wachsenden Ndd. (Bodenkörper Absorptionsverbb. 1. Klasse) dieselbe stark zunimmt, dagegen im Gebiete abnehmender Ndd. (Bodenkörper Absorptionsverbb. 2. Klasse und Kolloide) sich asymptotisch einem bestimmten Grenzwerte nähert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 476—79. 30/6. [4/1.] Ekaterinoslaw. Lab. der Bergakademie.)

v. ZAWIDZKI.

Otto Hahn, *Über das Mesothorium*. Cf. S. 23. Die früheren Verss. werden nachgeprüft. Bei der technischen Herst. der Th-Salze aus dem Monazitsande bleibt das Radiothor beim Th; die Rückstände und Laugen enthalten keine merkliche Menge Radiothor. Ein Vers. mit Thorianit, für dessen Radiumgehalt durch einen Kontrollversuch mit Pechblende korrigiert wird, zeigt, daß die spezifische Aktivität des Thorminerals und des daraus dargestellten Thoriumoxyds ganz gleich ist. Das Mesothorium hingegen wird in der Technik vom Th getrennt. Da das Mesothor Radiothor nachbildet, erklären sich frühere Angaben über die Trennung von Thor und Radiothor. — Die Aktivitätskurve verschieden alter Thorpräparate, wie sie aus den Messungen der α -Partikeln resultiert, zeigt einen etwas anderen Verlauf als die, die man aus der Messung der Emanation verschiedener Präparate konstruieren kann, da auch das Th α -Partikel emittiert. Die Anordnung der Verss. mit dem Emanationselektroskop wird eingehend beschrieben. Dem Vf. stehen Präparate vom Februar 1895 bis zum Dezember 1907 zur Verfügung. Die Aktivität von Präparaten, die etwa 50 Monate alt sind, ist am geringsten. Die theoretische Aktivitätskurve setzt sich aus zwei zu gleicher Zeit stattfindenden Vorgängen, dem Zerfall des seiner Muttersubstanz beraubten Radiothors u. dem Anstieg von neuem Radiothor aus dem neu entstehenden Mesothor, zusammen. Setzt man als Zerfallsperiode des Mesothors 5,5 Jahre und als Zerfallsperiode des Radiothors 2,02 Jahre,

so kann man die gefundene zeitliche Aktivitätsänderung aus jenen beiden Vorgängen zusammensetzen und findet eine befriedigende Übereinstimmung. Nur der Wert mit dem ältesten Präparat fällt heraus.

Zur Messung der α -Strahlenaktivität werden die Nitratproben vorher sehr stark gegläht, die resultierenden, feinpulvrigen Oxyde werden mit Chlf. in dünner Schicht auf Al-Bleche aufgetragen. Der Vf. nimmt für die α -Strahlenaktivität des eigentlichen Th 16,7% an. Auch die α -Strahlenaktivität geht nach ca. 50 Monaten durch ein Minimum, das aber nicht ganz so tief liegt wie bei der Emanationskurve (ca. 53% für die α -Strahlen, ca. 9,4% für die Emanation). Die Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der konstruierten Kurve ist schlechter als bei den Messungen der Emanation. Das Alter der Th-Präparate läßt sich, wenn die Präparate frisch sind, sehr genau an ihrem Ra-Gehalt kontrollieren. Die mäßige Übereinstimmung der gefundenen u. der konstruierten Kurve kann in einigen Punkten durch die unsichere Best. des Alters erklärt werden. Messungen an einem und demselben Präparat über einen langen Zeitraum können durch Änderungen der Meßinstrumente getrübt werden. Messungen an zwei frischen Präparaten zeigen bisher den zu erwartenden Gang: anfänglich starkes Ansteigen, weil das frisch bereitete Thornitrat mit Th-X nicht im Gleichgewicht ist, dann ein Absinken, der Zerfallsperiode des Radiothors von wenig über 2 Jahren entsprechend. Ältere fortlaufend untersuchte Präparate nehmen zu, so auch eines vom Jahr 1896, so daß der zu niedrigen Aktivität des ältesten Präparats vom Jahr 1895 kein Gewicht beizulegen ist.

Das Mesothor soll in reinem Zustand anfangs nur β -Strahlen, weder α -Strahlen, noch Emanation aufweisen. Die α -Aktivität von zwei thorfreen Mesothorpräparaten wird durch Monate verfolgt; der Verlauf entspricht vollständig den theoretischen Forderungen. Die Existenz des Zwischenprod. Mesothor ist wohl absolut sicher gestellt.

Nach 4,62 Jahren mußte die Aktivität einen Maximalwert erreichen. Die neuerdings nachgewiesene komplexe Natur des Mesothors hat auf die obigen Befunde keinen Einfluß. Unter dem β -strahlenden Zwischenprod. Mesothor ist das Gemisch der strahlenlosen Th 1 mit dem kurzlebigen, β -strahlenden Th 2 zu verstehen. (Physikal. Ztschr. 9. 392—404. 15/6. [9/3.] Berlin. Chem. Institut der Universität.)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. Borodowski, *Über die Energie des Radiums*. Vf. gibt eine vergleichende Zusammenstellung der in der Literatur vorhandenen Daten über den Energieinhalt des Radiums. Zugleich weist er darauf hin, daß MENDELEJEV bereits im Jahre 1871 die Existenz eines Elementes der zweiten Gruppe des periodischen Systems mit einem At.-Gew. von ca. 230 vorgesehen hatte. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 460—65. 30/6. [4/1.]

V. ZAWIDZKI.

Nevil Vincent Sidgwick und Henry Thomas Tizard, *Die anfängliche Umwandlung der Radiumemanation*. RAMSAY u. CAMERON haben festgestellt, daß das Volumen von frisch entwickelter Radiumemanation sich nach einem Exponentialgesetz auf die Hälfte verringert (Journ. Chem. Soc. London 91. 1266; C. 1907. II. 1150) und haben daraus geschlossen, daß die Emanation sich nach einer Gleichung $2Em_1 = Em_2$ polymerisiert. Die gefundene Reaktionsgeschwindigkeit macht jedoch einen monomolekularen Reaktionsverlauf wahrscheinlich, die Polymerisation muß daher stufenweise verlaufen, etwa nach einem Schema: $Em_1 = Em_2$ (langsam), $nEm_2 = Em_3$ (rasch). Aus der Zeit, die zwischen der Entw. und dem Beginn der Messung verstrichen ist, läßt sich schätzungsweise berechnen, daß $n = 3$ ist, daß also nicht 2, sondern 3 Molekeln zu einer relativ stabilen Emanationsmolekel zusammentreten. (Proceedings Chem. Soc. 24. 64. [5/3.*])

SACKUR.

P. B. Perkins, *Eine Bestimmung des Molekulargewichts der Radiumemanation durch Vergleich ihrer Diffusionsgeschwindigkeit mit der von Quecksilberdampf*. Andere Forscher, RUTHERFORD u. BROOKS, BUMSTEAD u. WHEELER, MAKOWER, ferner CURIE u. DANNE haben versucht, das Molekulargewicht von Radiumemanation durch Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeit derselben mit der von CO_2 , H_2 , SO_2 oder Ätherdampf zu bestimmen, und haben sehr weit voneinander differierende Werte (zwischen 40 und 180) gefunden. Vf. macht darauf aufmerksam, daß das GRAHAMEsche Gesetz, welches aussagt, daß das Mol.-Gew. zweier Gase umgekehrt proportional ist den Quadraten ihrer Diffusionskoeffizienten, nur auf zwei Gase von ähnlicher Molekularstruktur und ähnlichem Mol.-Gew. anwendbar ist. Die bisher gefundenen Abweichungen erklären sich dadurch, daß man die Diffusionsgeschwindigkeit von Radiumemanation, die wahrscheinlich zur Gruppe der Edelgase gehört, also einatomig ist, und deren Mol.-Gew. nach der Desintegrationstheorie nahe 220 liegen muß, mit der von gänzlich verschiedenen Gasen oder Dämpfen verglichen hat, statt ähnliche, also z. B. Quecksilberdampf zu nehmen.

Vf. vergleicht die Geschwindigkeit, mit der Radiumemanation durch einen in einer sinnreich konstruierten Diffusionskammer befindlichen porösen Asbestpfropfen diffundiert, mit der Diffusionsgeschwindigkeit von *Quecksilberdampf*, indem er die Diffusionskammer in einen auf 255° , resp. 275° erhitzten elektrischen Ofen verlegt. Die durchdiffundierte Menge Hg wird aus dem Gewichtsverlust des Quecksilbers, die durchdiffundierte Menge Emanation durch eine indirekte elektroskopische Methode (Messung der erzeugten induzierten Aktivität) bestimmt. Um Oxydation des Quecksilbers zu vermeiden, werden die Verss. im Wasserstoffstrom vorgenommen. Die Porosität des Asbeststopfens ändert sich ein wenig während der Verss., und dafür wird eine entsprechende Korrektur angebracht. Das Mittel aus mehreren Versuchsreihen ist für die Diffusionskoeffizienten bei 250° : für Emanation $0,0341 \pm 0,0003$, für Quecksilberdampf $0,0370 \pm 0,0004$. Daraus berechnet sich das *Molekulargewicht* der Radiumemanation zu 235 mit einem Fehler von etwa ± 10 Einheiten. Bei 275° sind die entsprechenden Zahlen: $0,0376 \pm 0,0004$ und $0,0407 \pm 0,0003$ und daraus würde sich das Molekulargewicht zu 234 berechnen. Somit ist im Mittel das Mol.-Gew. (also auch das *Atomgewicht*), von Radiumemanation 235. Dieser Wert ist größer als der Wert 222, der nach der Desintegrationstheorie (aus dem gewöhnlich angenommenen At.-Gew. 226 für Radium) sich für Radiumemanation berechnen würde; doch meint Vf., daß die Diffusionsmethode nicht sehr sicher ist, und möchte aus seinen Verss. nur den Schluß ziehen, daß das Mol.-Gew. von Radiumemanation sicherlich höher ist als das von Quecksilber (200). (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 461—73. Juni. Yale-Univ. Sloane Physical Lab.) BRILL.

K. Friedrich und A. Leroux, *Die Schmelzdiagramme der binären Systeme Cu-Cu₂Se, Ag-Ag₂Se und Pb-PbSe*. Vf. schmolzen im Kryptolofen oder elektrischen Kohlerohrfen Selen von MERCK mit Elektrolytkupfer, mit reinem Blei, bezw. mit Feinsilber von HALSBRÜCKE zu einer möglichst selenreichen Legierung zusammen und legierten diese mit den Metallen. Da bei höherem Selengehalt ein Teil des Se abraucht, gelang die Herst. selenreicherer Legierung, als den Formeln Ag_2Se , bezw. PbSe , entspricht, nicht. Die Existenz von Verbb. mit diesen Formeln konnte daher nicht bewiesen werden, ist aber sehr wahrscheinlich. Dagegen wurde der Beweis für die Existenz von Cu_2Se geliefert, da hier Legierungen mit etwas mehr Se untersucht werden konnten.

Kupfer-Selenkupfer. Nach der Form des Diagramms scheint eine gewisse Neigung zur Schichtenbildung im fl. Zustand vorhanden zu sein. Zwischen 95 und 61,6% Cu ist eine ausgesprochene Neigung zum Saigern vorhanden. F. von Cu_2Se 1113°. Eutektikum ($\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{Se}$) 1063° zwischen 2 u. 3% Se. — *Silber-Selensilber*.

Im fl. Zustand findet Schichtenbildung statt. Es krystallisieren zwei Krystallarten, nahezu reines Silber u. sehr wahrscheinlich eine feste Lsg. von Ag in Ag_2Se oder Ag_3Se selbst (F. zwischen 834 und 850°). — *Blei-Selenblei*. Der F. des Pb wird durch Selenzusatz nicht erniedrigt. Außer praktisch reinem Blei krystallisiert eine Krystallart der Zus. PbSe (Verb. oder gesättigter Mischkrystall; F. ca. 1100°). (Metallurgie 5. 355—58. 22/6. Freiberg i. S. Metallogr. u. Metallurg. Lab. d. Bergakademie.) GROSCHUFF.

A. Coppadoro, *Über die elektrolytische Bildung von Peroxydverbindungen des Zinns*. Möglicherweise bildet sich bei der Elektrolyse von konz. Stannatlgg. ein Perstannat nach dem Schema: $2\text{XSnO}_3' + 2\oplus = \text{X}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$, falls den Stannaten nicht die Formel $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{X}_2$ zukommt. Elektrolysen von konz. Stannatlgg. bei tiefer Temperatur, wobei die Kathode in einer Pukallzelle eingeschlossen ist u. an der Drahtanode außerhalb eine Stromstärke bis zu 100 Amp. pro qdm erreicht wird, zeigen keine Peroxydbildung; vielmehr ist die Sauerstoffentw. streng die theoretische, und besteht der Absatz auf der Anode nur aus H_2SnO_4 . Bei Zusatz von NaF tritt dieser Nd. nicht immer auf. Die Gasentw. bleibt um mehrere % hinter der Theorie zurück; es bildet sich die entsprechende Menge eines Peroxyds oder Perstannats; eine Ozonbildung findet nicht statt. Die Potentialdifferenz zwischen der Anode und einer Normalelektrode wird durch den Zusatz einer kleinen Fluoridmenge nur um wenige Millivolt geändert, im Gegensatz zu der Elektrolyse von Sulfatlgg. Man muß daher annehmen, daß die Wrkg. des Fluors eine chemische ist. Die B. des Perstannats findet auch bei geringen Stromdichten (ca. 1 Amp. pro qdm) statt. Verwendet man eine KOH-Lsg. als Kathodenflüssigkeit u. elektrolysiert mit schwachem Strom, so bildet sich, namentlich zu Beginn, auch ohne Fluoridzusatz eine gewisse Menge Perstannat, doch wächst die Perstannatmenge allmählich immer weniger. Die Perstannatausbeute strebt mit und ohne Fluorid dem gleichen Grenzwert zu (ca. 6%). Der Fluoridzusatz beschleunigt nur anfangs die Erreichung des Gleichgewichts. Die Temperatur muß dabei unter 0° bleiben.

Eine Verb. zwischen zwei Anionen, wie bei den Persulfaten, ist wenig wahrscheinlich, da der betreffende Vorgang beim Stannat bei jeder Stromdichte eintritt. Es handelt sich vielmehr um richtige Oxydation. Das gebildete Prod. ist sehr instabil. (Gaz. chim. ital. 38. I. 489—508. 6/6. 1908. [März 1907.] Mailand. Elektrochem. Inst. d. K. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Ruff und **Fritz Eisner**, *Über Titanstickstoff und eine neue Klasse von Titanverbindungen, die Titanstickstoffhalogenide*. Leitet man einen trocknen NH_3 -Strom über Titanetrachloridammoniak, $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ (nach STAEBLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2629; C. 1905. II. 609), und erhitzt allmählich stark, so schlägt sich ein großer Teil der Verb. als grobkrystallines, grünes bis gelbes Sublimat nieder, das in der Hauptsache aus $\text{TiCl}_4 + 1-2$ Mol. NH_4Cl besteht. Der nicht flüchtige Rückstand bildet ein blauschwarzes Pulver, bzw. einen bronzefarbenen, festhaftenden Überzug; diese, von WÖHLER, FRIEDEL und von GUÉRIN als Ti_3N_4 , von SCHNEIDER als Nitrid A bezeichnete Substanz ist unl. in verd. SS., wird aber von h., konz. H_2SO_4 und HNO_3 (namentlich in Ggw. von HF), sowie auch von sd. KOH zers. Durch besonders ausgearbeitete analytische Methoden wurde die Zus. zu etwa 72% Ti, 20,8% N (Ti_3N_4 : 72% Ti, 28% N), 2,6% Cl und 4,4% O gefunden. Zur Best. des Ti löste man das Nitrid in $\text{HNO}_3 +$ wenig HF u. fällte die Titansäure durch Eindampfen mit NH_3 ; die Ermittlung der Oxydationsstufe des Ti geschah durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 ; vorhandene Pertitansäure bestimmte man durch Zusatz von KJ und Titrieren des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat.

Setzt man das Erhitzen im NH_3 -Strome längere Zeit fort (6 Stdn.) und geht

auf höhere Temp. (1500°), so werden Cl und O vollständig entfernt, und es hinterbleibt reines *Titanitrid*, TiN; bronzefarben; D.¹⁹ 5,10; läßt sich durch Einw. von Cl nicht in Titanstickstoffchlorid überführen. — Um zum Nitrid, Ti₃N₄, zu gelangen, arbeiteten Vf. sodann nach der Methode der Extraktion von Titan-tetrachlorid mit fl. NH₃; nach 50-maligem Ausziehen unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit resultierte ein Prod. mit noch ganz erheblichem Cl-Gehalt (Titanchloramid); ist mehr Feuchtigkeit vorhanden, so tritt O an Stelle von Cl. Bei vorsichtigem Erhitzen im Vakuum (bis ca. 270–300°) entweicht NH₃ und ein Teil des Cl, und es hinterbleibt ein durch TiN, Titanoxynitrid und Titandioxyd verunreinigtes Titanstickstoffchlorid, TiNCl. Wird über 300° erhitzt, so beginnt die Substanz unter Abspaltung von N in TiCl₄ und TiN zu zerfallen:



Erheblich günstigere Verhältnisse ergaben sich beim Titan-tetrabromid, da es gelang, dieses mit fl. NH₃ umzusetzen und zu extrahieren, ohne es an die Luft zu bringen. Die Endprod. waren dementsprechend fast O-frei; die nach dem Auslaugen hinterbleibende braunrote Substanz (von der ungefähren Zus. TiNBr + 3NH₃) liefert im Vakuum bei ca. 270° nahezu reines Titanstickstoffbromid, TiNBr, das bei weiterem Erhitzen analog dem Chlorid zerfällt.

Das Auslaugen der gelben Titan-tetrachloridammoniakverb., TiCl₄·6NH₃, mit fl. NH₃ geschieht im Filtrierschießrohr (STOCK, BLIX), nachdem das NH₃ einige Tage eingewirkt hat. Die Analysen des durch Erhitzen bis 150° zur Gewichtskonstanz gebrachten Reaktionsprod. zeigen, daß nach dieser Methode ein Titanamid nicht zu erhalten ist. Wird das Erhitzen im Vakuum vorgenommen (bis 300°), so tritt ein Gewichtsverlust (gegenüber der Ausgangssubstanz) von 29,3% ein, u. es hinterbleibt *Titanstickstoffchlorid*, TiNCl (unrein); schmutzig-dunkelgrünes Pulver; l. in w., verd. HCl und H₂SO₄, namentlich in Ggw. von HF; ll. in konz. HNO₃ u. H₂SO₄. Gegen Feuchtigkeit ist der Körper außerordentlich empfindlich; er reagiert mit wenig W. unter Aufflammen und Erglühen. Dabei hinterbleibt Titandioxyd, und es geht NH₄Cl in Lsg., während sich wohl N und H₂O bilden. Verwendet man mehr k. W., so erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit weniger hohe Beträge, und es erfolgt nur eine teilweise Zers. — Die Zers. des Titanstickstoffchlorids in Titanstickstoff, Titan-tetrachlorid und N geschah in einem S-förmigen Rohr unter allmählicher Steigerung der Temp. auf ca. 700°; die entwickelten Gase wurden mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe nach einer durch fl. Luft gekühlten Vorlage und einem mit festem NaOH beschickten Rohr abgesogen und dort kondensiert, bzw. festgehalten, oder durch die Pumpe weggeführt und in Gasmeßröhren aufgefangen.

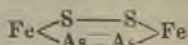
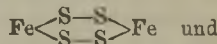
Titan-tetrabromid wurde gewonnen durch Überleiten von Br-Dampf im CO₂-Strom über erhitztes Titan, bzw. Titancarbid in schwer schmelzbarem, etwas geneigt gelagerten Jenaer Glasrohr; zur Reinigung genügt eine zweimalige Fraktionierung; Kp. 230°; F. 39°. — Die Ammoniakverb. erhält man durch Einw. von trockenem NH₃ unter Kühlung mit festem CO₂ + A.; gelbes, krystallinisches Prod. (Atomverhältnis: Ti:4Br:8,8NH₃). — Extrahiert man nach mehrtägigem Stehen in der üblichen Weise im Filtrierschießrohr und evakuiert dann bei Zimmertemp. bis zum Konstantwerden des Druckes, oder erhitzt bei Atmosphärendruck auf 100°, so bleibt ein gelbes, etwa 3 Mol. NH₃ enthaltendes Titanstickstoffbromid zurück. Dieses färbt sich im Vakuum bei ca. 130° erst rot und enthält dann noch 2 Mol. NH₃; beim Erhitzen bis etwa 190° (ca. 4 mm Druck) wird es bei einem Gehalt von etwa 1 Mol. NH₃ allmählich braun und über 200° schließlich schwarz. Geht man mit dem Erhitzen nicht über 270° hinaus (Gesamtverlust an NH₃ ca. 25%), so hinterbleibt reines Titanstickstoffbromid, das bei weiterer Temperatursteigerung Titan-tetrabromid abspaltet. — Das *Titanstickstoffbromid*, TiNBr, ist ein schwarzes, schwach

ins Blaue schimmerndes, krystallinisches Pulver, das gleichfalls mit W. überaus heftig reagiert; bei Verwendung von sehr wenig W. bildet sich dabei allein Titan-dioxyd und NH_4Br , bei Verwendung von mehr W. löst sich ein Teil, und man erhält eine blaue, beim Erwärmen unter Ausscheidung von Titansäure sich zersetzende Lsg. Ähnlich ist das Verhalten gegenüber verd. HNO_3 und gegenüber verd. HCl und H_2SO_4 ; in letzteren erfolgt beim Erwärmen leicht völlige Lsg. Mit wss. NH_3 entsteht gleichfalls schwache Blaufärbung, die jedoch rasch wieder verschwindet; in Lsg. geht nur wenig. Durch Erhitzen im Vakuum bis ca. 550° gingen 81% des ursprünglichen Titanstickstoffbromids in Titanstickstoff über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2250—64. 11/7. [15/6.] Danzig. Anorg. u. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochsch.)

JOST.

N. Kurnakow und N. Konstantinow, *Antimonide des Eisens und des Cadmiums*. Bestimmte Verbb. des P, As, Sb u. Bi mit verschiedenen Metallen zeigen eine unzweifelhafte Analogie mit den Typen der entsprechenden Wasserstoffverb. So sind z. B. die Antimonide der Metalle der I-, II- u. III-en Gruppe des periodischen Systems alle nach den Typen der Wasserstoffverb. SbH_3 und SbH_2 zusammengesetzt. Mit Schwermetallen der VII- u. VIII-en Gruppe des periodischen Systems bildet Sb Verbb. anderer Typen $\text{Sb}_2\text{M}''$, SbM_3'' u. $\text{Sb}_2\text{M}_5''$, die außerordentlich stabil u. auch in der Natur in Form verschiedener Mineralien verbreitet sind. Um die Natur und Mannigfaltigkeit dieser letzteren Antimonide aufzuklären, hatten Vf. die Legierungen des Sb mit Fe und Cd thermometrisch und mkr. eingehender untersucht und dabei die B. der Verbb. FeSb_2 , Fe_3Sb_2 , Cd_3Sb_2 u. CdSb festgestellt.

Ihrer Zus. nach entsprechen diese Antimonide teilweise der noch unbekanntem Wasserstoffverb. Sb_2H_4 . Hieraus folgern die Vf., daß auch die Mineralien des Kiestypus, wie z. B. der Pyrit, FeS_2 , und der Arsenkies, FeSAs , in analoger Weise als Derivate des Wasserstoffbisulfids, H_2S_2 , aufzufassen sind u. danach die Struktur:



besitzen müssen, wie dies bereits von anderen Forschern vorgeschlagen wurde.

Die Erstarrungstemperaturen der genannten Legierungen hatten die Verfasser mit dem selbst-

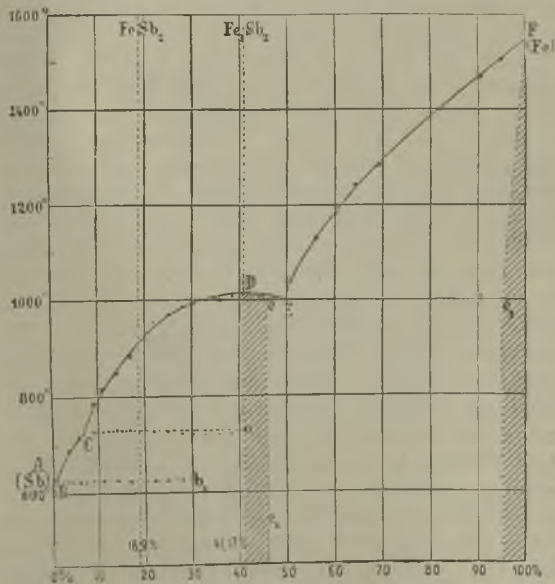


Fig. 13.

registrierenden Pyrometer von KURNAKOW aufgenommen. Für FeSb -Legierungen erhielten sie das in Fig. 13 abgebildete Erstarrungsdiagramm, das aus vier einzelnen Zweigen AB , BC , CDE u. EF besteht, welche auf das Auftreten folgender fester

Phasen: Sb , $FeSb_2$, Fe_3Sb_2 u. Fe hinweisen. Die charakteristischen Punkte dieses Diagramms entsprechen: das Eutektikum B — dem Gehalt von 3,2 At.-% Fe u. 628° , der Umwandlungspunkt C — 13,9 At.-% Fe u. 732° , das Dystektikum D , F der Verb. Fe_3Sb_2 — 60,6 At.-% Fe u. 1014° , schließlich das Eutektikum E — 67,8 At.-% Fe u. 1002° . Das Fehlen eutektischer Punkte in den Konzentrationsintervallen 95—100 Gew.-% Fe u. 41,2—46,0 Gew.-% Fe , sowie die mkr. Struktur dieser Legierungen deuten auf B. fester Legg. der Verb. Fe_3Sb_2 mit überschüssigem Fe . Die sich bei 732° zers. Verb. $FeSb_2$ kommt öfters in schön ausgebildeten Krystallen in dem sogen. „Rohantimon“ vor. Nach den Messungen von W. Isküll gehören die Krystalle dieses Diantimonids dem rhombischen System; Achsenverhältnis: $a:b:c = 0,549:1:1,1212$; Habitus prismatisch; Härte 3; Strich dunkelgrau.

Das in Fig. 14 abgebildete Erstarrungsdiagramm der $CdSb$ -Legierungen bestand aus vier stabilen Zweigen: FE , ED , DCB und BA , welche den festen Phasen: Cd , Cd_3Sb_2 , $CdSb$ u. Sb entsprachen und außerdem aus einem labilen Teil $DLKB$.

Die charakteristischen Punkte dieses Diagramms entsprechen: das Eutektikum E — 7,05 At.-% Sb und 290° , der Umwandlungspunkt D — 33,5 At.-% Sb und 409° , das Dystektikum C , F der Verb. $CdSb$ — 50,36 At.-% Sb und 455° , das Eutektikum E — 58,41 At.-% Sb u. 445° , ferner das labile Dystektikum L , F der Verb. Cd_3Sb_2 — 40,41 At.-% Sb und 423° und das labile Eutektikum K — 50,87 At.-% Sb u. 402° . Bei diesen Legierungen traten sehr starke Verzögerungen des Krystallisationsprozesses auf, wodurch die Best. des labilen Kurventeiles $DLKB$ — ermöglicht wurde.

Von den beiden Antimoniden besaß Cd_3Sb_2 eine große Krystallisationsfähigkeit. Es trat in glänzenden, spröden Lamellen auf, die nach W. Iskülls Messungen dem rhombischen System gehören; Achsenverhältnis: $a:b:c = 0,7591:1:0,9687$; Habitus kurzprismatisch u. blättrig; Härte 3; Strich dunkelgrau. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 227—49. 10/6.; Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 1—22. Petersburg. Lab. d. Polytechnikums.)

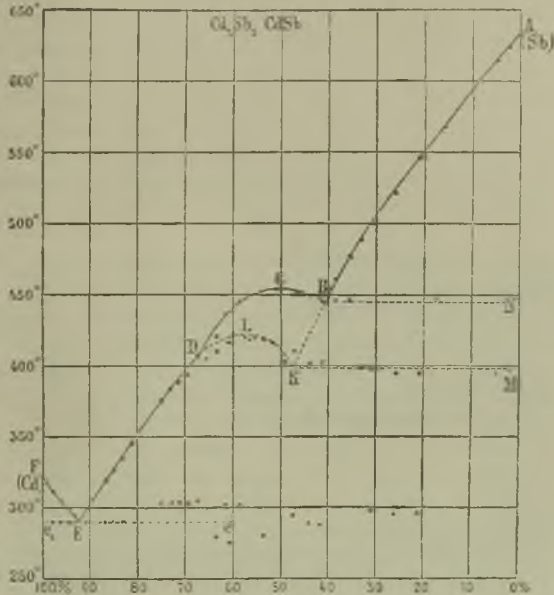


Fig. 14.

N. Podkopajew, Über die Legierungen des Platins mit Zinn. Die Angaben von DEBRAY, ST. CLAIRE-DEVILLE, LEVY, BOURGEOIS u. a. über die Existenz von Atomverb. des Platins mit Zinn (Sn_4Pt , Sn_3Pt_2 , Sn_2Pt_3) hatten den Vf. veranlaßt, die Legierungen dieser beiden Metalle einer eingehenden thermometrischen u. mkr. Unters. zu unterwerfen. Durch diese Unters. wurde von ihm die Existenz folgen-

der *Atomverb.* Sn_4Pt , Sn_3Pt_2 , SnPt u. SnPt_2 festgestellt, also die Ergebnisse einer gleichzeitigen Studie von DOEBINKEL (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 379; C. 1907. II. 785) bis auf die Existenz der Verb. Sn_3Pt_2 , vollkommen bestätigt.

Vf. hatte die Erstarrungstemp. der fraglichen Legierungen mit dem selbstregistrierenden Pyrometer von KUBNAKOW aufgenommen und dabei das in Fig. 15

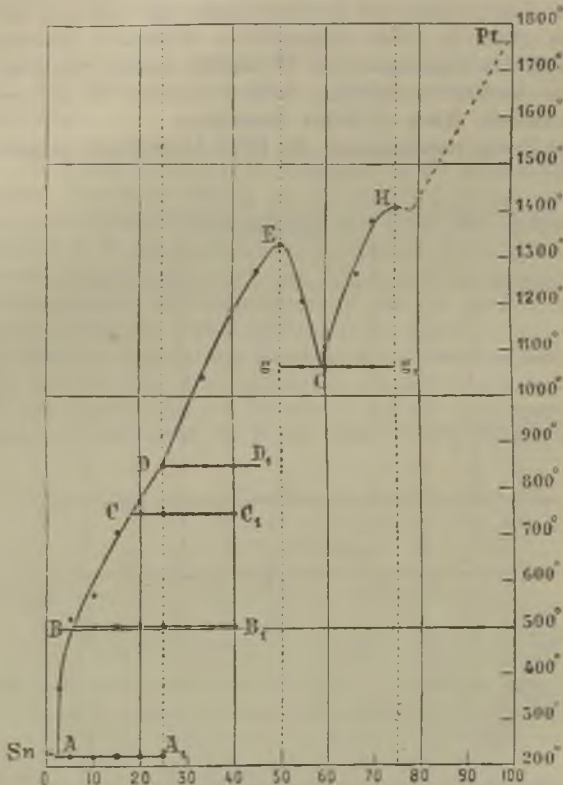


Fig. 15.

Dystektikum H , F . der Verb. SnPt_2 — 1266°. Von den beobachteten Atomverb. war SnPt sehr spröde u. kristallisierte in hexagonalen Krystallen, dagegen Sn_4Pt bildete lange, blattartige Krystalle. B . von Mischkrystallen wurde bei diesen Legierungen nicht beobachtet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 249—60. 10/6. Petersburg. Lab. d. Berginstituts.)

V. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

Aladar Skita, *Farbe und Konstitution organischer Verbindungen*. Vor dem Osterr. Ingenieur- und Architektenverein gehaltener, leicht verständlicher Vortrag über Geschichte, Entwicklung u. den gegenwärtigen Stand der Kenntnis von diesen Beziehungen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 148—49. 1/6. [17/2.*] Karlsruhe-Wien.)

BLOCH.

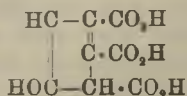
G. Schroeter und Walther Sondag, *Neue Methoden zur Darstellung von Diamyläther und Äthern höher molekularer Alkohole*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3389; C. 1905. II. 1524 und KRAFFT und ROOS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2255; C. 92. II. 357.) Bei der Unters. der *Einwirkung der Methionsäure auf Alkohole* hat sich diese als ein vorzügliches Mittel zur Ätherifizierung derselben erwiesen. Beim Erhitzen von Methionsäure mit Methylalkohol in Druckapparaten auf 120° entsteht *Dimethyläther* in großen Mengen; läßt man zu einem auf 140° erhitzten Gemisch von Äthylalkohol und Methionsäure kontinuierlich A. fließen, so destilliert andauernd *Diäthyläther* u. W. ab; die Methionsäure bleibt in beiden Fällen unverändert. Auch die höher molekularen Äther, etwa vom Diisomyläther an entstehen glatt aus den entsprechenden Alkoholen, wenn diese mit kleinen Mengen Methionsäure (ca. $\frac{1}{10}$ oder weniger des Alkoholgewichts), die dabei unverändert bleibt, in offenen Gefäßen auf geeignete Temp. erhitzt werden. Vf. beschreibt die sich daraus ergebende Darst. von *Diamyläther*, $C_{10}H_{22}O$, aus gewöhnlichem Amylalkohol; die Ausbeute betrug unter Aufrechnung des zurückgewonnenen Alkohols 90–95%; nebenher entstand außer etwas Amylen ein Vorlauf von Propyl- und Isobutyläther(?). D_{20}^{25} des von $168–172^{\circ}$ sd. Äthers 0,773; Kp_{760} des mittels Na von Alkohol befreiten Äthers $169,9–170,6^{\circ}$; Kp_{10} $59,5–60^{\circ}$; α_D des angewandten Amylalkohols = $-1,03^{\circ}$, des gewonnenen Äthers = $+0,187^{\circ}$. Messungen des ursprünglichen u. des regenerierten Amylalkohols u. des Diamyläthers zeigten, daß die Verschiebungen im Verhältnis von inaktivem zu aktivem Material durch die Verätherung bei Anwendung des gewöhnlichen, schwach drehenden Handelsprod. nur gering sind.

Weitere Unterss. zeigten, daß *Benzolsulfosäure* und auch *Schwefelsäure* ähnlich wie die Methionsäure wirkt. Ein Vers. mit 96%ig. H_2SO_4 gab eine befriedigende Ausbeute an Diamyläther, so daß dies Verf. im Großbetrieb in erster Linie Anwendung finden wird. Die B. des Diamyläthers aus Amylalkohol mit wenig H_2SO_4 ist deshalb bemerkenswert, weil bei dem gewöhnlichen Verf. mit überschüssiger H_2SO_4 Verkohlung mit B. von Amylen eintritt [NORTON und PRESCOTT, Americ. Chem. Journ. 6. 244 (1885)]. Die Angabe von MAMONTOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 29. 230; C. 97. II. 408), daß primäre und sekundäre Alkohole mit geringen Mengen H_2SO_4 keine Äther geben, ist also zu berichtigen. — Isobutylalkohol konnte auf die angegebene Weise nicht ätherifiziert werden. Wesentlich ist nämlich, daß der Kp. des Äthers höher liegt als der des entsprechenden Alkohols oder jedenfalls hoch genug, um in dem offenen Gefäß die Temp. von $130–140^{\circ}$ erreichen zu können, und ferner, daß der Alkohol keine zu große Neigung für intramolekulare Abspaltung von W. hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1921–25. 13/6. [21/5.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Rud. Wegscheider, *Notiz zu der Abhandlung: „Theorie der Verseifung der Glycerinester“*. Das Mengenverhältnis der isomeren Mono- u. Diglyceridester, welches bei der Verseifung von Triglyceriden in saurer, homogener, wss. Lsg. auf Grund der wahrscheinlichsten Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Reaktionsstufen zu erwarten ist, ist in der früheren Abhandlung (Monatshefte f. Chemie 29. 83; C. 1908. I. 1159) infolge einer Verwechslung der Indices unrichtig angegeben. Der Vf. teilt das richtige Verhältnis und einige damit zusammenhängende Abänderungen mit. (Monatshefte f. Chemie 29. 233–34. 21/4. [6/2.*]) BLOCH.

Hugo Schrötter, **Richard Weitzenböck** und **Reinhold Witt**, *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins und der Cholalsäure und über ein gemeinsames Abbauprodukt derselben*. (Vgl. SCHRÖTTER, Monatshefte f. Chemie 24. 220; C. 1903. II. 21.) Daß dem Cholesterin und der Cholalsäure eine analoge Struktur zugrunde

liegt, wird meist angenommen, ohne daß ein Beweis dafür vorliegt. Den Vff. ist es jetzt gelungen, durch Einw. von konz. H_2SO_4 und wenig Hg u. darauffolgende Behandlung mit HNO_3 aus Cholesterin wie aus Cholalsäure dasselbe Abbauprod. zu erhalten, eine dreiwertige S., $C_8H_6O_7$, weiße, sternförmig gruppierte Nadeln (aus W.), vom F. 228–230°, welche die Vff. *Rhisocholelsäure* nennen. Die S. ist all. in W., weniger l. in k. W. und in A., wl. in Ä. und Essigester, unl. in Bzl. u. PAe. Das K-Salz ist ll. in W., die Ca- u. Ba-Salze sind in k. W. viel leichter l. als in h. Das hellgelbe Ag-Salz, $Ag_3C_8H_6O_7$, ist wl. in Wasser und beständig. Die Vff.



halten nach der Beständigkeit der S., dem für Citronensäure charakteristischen Verhalten der Kalksalze nebenstehende Formulierung einer der Camphersäure ähnlichen *Cyclopentadienoxytricarbonsäure* für die wahrscheinlichste. Damit glauben die Vff., den Beweis erbracht zu haben, daß dem Cholesterin wie der Cholalsäure eine analoge Konstitution zugrunde liegt, und ein chemisches Argument geliefert zu haben für die *Zusammengehörigkeit dieser Körper mit den Terpenen*. — Bei der *Darst. der Cholalsäure* (glänzend weiße Nadeln, F. 193°) kristallisierten die Vff. besser aus Essigester um als aus A. (Monatshefte f. Chemie 29. 245–54. 21/4. [23/1.°] Chem. Inst. d. Univ. Graz.)

BLOCH.

P. A. W. Self, *Die sauren Glycerophosphate*. (Vgl. CARRÉ, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 805; C. 1904. II. 508.) Die sauren Salze von Ba, Sr und Ca werden hergestellt, indem man H_2SO_4 zu einer neutralen Salzlsg. bis zur schwachsauren Rk. (Methylorange) hinzufügt, etwas frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd zusetzt, filtriert u. aus dem Filtrat durch A. ausfällt. Die übrigen sauren Glycerophosphate, wie die des Zn, Mg, Cu, Na und K, werden durch Umsetzung der sauren Ba-Salze mit dem Sulfat der betreffenden Base erhalten. Ihre allgemeinen Eigenschaften sind folgende: Sie sind ll. in W., mehr noch als die neutralen Salze, und werden durch A. gelatinös gefällt, im Vakuum getrocknet, sind es weiße (Cu blau), glasartige, hygroskopische MM. Die wss. Lsg. wird beim Erwärmen weniger leicht, wie die der neutralen Salze gefällt, beim Kochen bildet sich neutrales Salz. Folgende Rkk. geben die sauren Salze: Ammoniummolybdat: nach längerem Kochen einen Nd. Bleiacetat: weißer, in Essigsäure l. Nd. $BaCl_2$, $AgNO_3$ u. $FeCl_3$: keinen Nd. Gegen Methylorange reagieren sie neutral, gegen Phenolphthalein sauer, letztere Eigenschaft bietet die Möglichkeit der titrimetrischen Best. mittels NaOH. — Das saure Ba-Salz ist 40:100 in W. l. Das K- und Na-Salz enthält W., das sich nur unter Zers. des Salzes entfernen läßt. (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 627–28. 16/5.)

HEIDUSCHKA.

F. L. Nathan und W. Rintoul, *Nitroglycerin und seine Herstellung*. Nach einem geschichtlichen Überblick über Darst. und Anwendung des Nitroglycerins beschreiben Vff. die von ihnen eingeführte Herst. unter Verwendung von rauchender H_2SO_4 . Die theoretischen Unters. betreffen hauptsächlich das in der Rückstandssäure gel. Nitroglycerin. Reine H_2SO_4 , HNO_3 u. event. H_2O wurden gemischt und durch längeres Schütteln mit Nitroglycerin im Thermostaten die Lösungsfähigkeit festgestellt. Nitroglycerin löst sich in Mischsäure zunächst ohne Veränderung; ein Teil des Gel. wird aber zers., wahrscheinlich infolge sekundärer Einw. der H_2SO_4 unter B. von Glycerinschwefelsäureester u. HNO_3 . Die Zers. ist indessen auch bei Ggw. eines großen Überschusses von H_2SO_4 unvollständig. Es handelt sich dabei um eine reversible Rk. Demgemäß bewirkt Zusatz von H_2SO_4 nach Eintritt des Gleichgewichts weitere B. von Sulfoglycerin u. HNO_3 , während Salpetersäurezusatz umgekehrt Wiedernitrierung und B. von HNO_3 hervorruft. — Die Wrkg. der drei

Komponenten der Mischsäure wird durch Diagramme veranschaulicht: 1. Verhältnis $H_2O : HNO_3$ konstant 1,1; H_2SO_4 -Gehalt variiert. — 2. $H_2SO_4 : H_2O = 5,8$; HNO_3 -Gehalt variiert. — 3. $H_2SO_4 : HNO_3 = 10,4$; H_2O -Gehalt variiert. Jedes Diagramm enthält je einen Kurvenzug für gesamtes gel. Nitroglycerin, unzers. gel. und zers. Nitroglycerin. — Das Minimum der Nitroglycerinabsorption ist bei allen drei Versuchsreihen geringer als die von der gewöhnlich angewandten Mischsäure absorbierte Menge. — 100%ige HNO_3 ist mit Nitroglycerin in allen Verhältnissen mischbar; eine derartige 10%ige Lsg. läßt sich ohne Zers. erhitzen. Verd. H_2SO_4 bewirkt für sich bei einem Gehalt von 50–85% Verseifung des Nitroglycerins. — Im Original finden sich dann noch ausführliche Angaben über technische Herst. der Mischsäure, Ausgangsglycerin, Nitrierung, Scheidung, Waschung, Filtration und Nachscheidung, sowie Fabriksanlagen und Vorsichtsmaßregeln. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 193–205. 16/3. [3/2.*]) HÖHN.

Martin Onslow Forster, Hans Eduard Fierz und Walter Philip Joshua, *Die Triazogruppe*. III. Teil. *Bistriazoderivate des Äthans und des Essigesters*. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1070–74. Juni. London. Royal College of Science. — C. 1908. II. 227.) FRANZ.

Henry John Horstman Fenton, *Titanidioxymaleinsäure und der Nachweis des Titans*. Eine k., verd., wss. Lsg. von *Dioxymaleinsäure* gibt mit Verb. des vierwertigen Titans intensiv rötlichbraune Lsgg.; diese Farbkr. des Titans ist 15–20 mal so empfindlich wie die Wasserstoffperoxydrk. Aus konzentrierteren Lsgg. fällt ein schokoladenbrauner Nd. der Zus. $C_4H_4O_6 \cdot 2TiO_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$, der durch sd. W. etwas zersetzt wird, gegen k. konz. SS. sehr beständig ist, aber durch Fluorwasserstoff sofort zersetzt wird. Kalte, wss. Alkalien oder Alkalicarbonate erzeugen fast unl. orangegelbe Salze, aus denen SS. die ursprüngliche Verb. regenerieren. In den braunen Lsgg. tritt durch Alkalizusatz ebenfalls dieser Umschlag ein, weshalb die Verb. als Indicator gebraucht werden könnte. Das Titan der Verb. ist mindestens zum Teil in die alkoh. HO-Gruppen getreten, da der Dioxymaleinsäuredimethylester die Rk. ebenfalls gibt, nicht aber die diacetylierte S. Vanadin zeigt diese Rk. nicht; Molybdate oder Uranylsalze geben rote oder braune Färbungen, die durch SS. aufgehoben werden; Wolframsäure gibt eine braune, schnell in Blau übergehende Färbung; Ferrisalze stören die Rk. durch Oxydation der Dioxymaleinsäure. Die Wrkg. von Fluoriden ist ganz ähnlich wie bei der Wasserstoffperoxydreaktion (STEIGER, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 219; C. 1908. I. 1421), so daß in der *colorimetrischen Best. des Fluors* H_2O , mit Vorteil durch die Dioxymaleinsäure ersetzt werden kann. — *Dioxyweinsäure* bleibt auf Zusatz von Titanlsg. in der Kälte farblos, gibt aber beim Erwärmen auf 70–80° wahrscheinlich denselben Nd. wie die Dioxymaleinsäure; letztere wird in diesem Falle durch Reduktion der Dioxyweinsäure nach: $C_4H_4O_4 + TiO_2 = C_4H_4O_6 + TiO_2 + H_2O$ gebildet. (Proceedings Chem Soc. 24. 133. 30/5; Journ. Chem. Soc. London 93. 1064–69. Juni.) FRANZ.

Alfred Walter Stewart, *Die Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante und chemischen Konstitution*. I. Teil. *Stereoisomere Verbindungen*. Die Best. der DE. einiger stereoisomerer Körper nach DRUDE (Ztschr. f. physik. Ch. 40. 635; C. 1902. II. 1) ergibt, daß die räumliche Anordnung der Atome keinen merklichen Einfluß auf die Größe der Konstanten hat. Bei 20° haben *d-Weinsäureäthylester* u. *r-Weinsäureäthylester* DE. = 4,50; in diesem Falle hatte die aktive Form eine größere Absorption als die racemische. *d-Limonen* 2,36, *Dipenten* 2,30, *d-Pinen* 2,60 (?), *l-Pinen* 2,70, *rac. Pinen* 2,75, *d-Camphen* 2,75, *l-Camphen* 2,75, *rac. Camphen* 2,75 (alle drei Bestst. in fester Form); *d-Cocain* 3,05, *l-Cocain* 3,10 (beide in fester

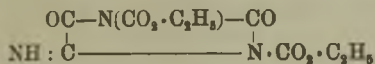
Form bestimmt). (Proceedings Chem. Soc. 24. 124. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1059—61. Juni. London. Univ. College. Org.-Chem. Lab.) FRANZ.

E. Falck, *Theoretische Bestimmung des Dampfdruckes fester und flüssiger Kohlen-säure*. Die NERNSTschen Gleichungen (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. I. C. 1906. II. 397) werden nochmals kurz abgeleitet. Sie gelten um so besser, je geringer die Abweichung der gesättigten Dämpfe von den Gasgesetzen sind. Die Gleichung $\log p = -\frac{\lambda_0}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{\epsilon}{4,571 T} + C$ wird auf fl. und feste CO_2 angewendet, wobei die Werte von ZELNY u. SMITH (Physikal. Ztschr. 7. 667; C. 1906. II. 1486) für fl. u. feste CO_2 und noch nicht publizierte Werte von NERNST für feste CO_2 zur Berechnung der Werte von λ_0 , ϵ und C benutzt werden. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung u. Berechnung ist gut, nur zwischen -100 und -130° berechnen sich zu kleine Zahlen; ähnliches hat sich auch beim Jod ergeben.

Die universelle Konstante C berechnet sich zu 3,17, λ_0 , die Kondensationswärme beim absoluten Nullpunkt berechnet sich für fl. CO_2 zu 4970, für feste zu 6000; aus beiden Werten ergeben sich bei der Messung zugänglichen Temperaturen Zahlen, die mit den gefundenen gut übereinstimmen. Aus den Werten von ϵ und Daten für die spezifische Wärme der gasförmigen CO_2 berechnen sich Formeln für die *Molekularwärme* der festen CO_2 ($3,8 + 0,032 T$) und der fl. CO_2 ($3,8 + 0,032 T$). Bis auf den absoluten Nullpunkt, wo beide Werte zusammenfallen, ist also die spezifische Wärme der (unterkühlten) fl. CO_2 größer als die der festen. Die bei der B. von fl. (unterkühlter) CO_2 aus fester CO_2 geleistete maximale Arbeit und die Wärmetönung des Processes werden für die Temperaturen zwischen -273 u. -56° berechnet. (Physikal. Ztschr. 9. 433—37. 10/7. [Mai] Berlin.) W. A. ROTH-Greifsw.

Otto Diels und Ernst Jacoby, *Über Carboxäthylisocyanat*. (II. Mitteilung.) Die Vff. haben versucht, das von DIELS und WOLF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 689; C. 1906. I. 1005) aus Stickstofftricarbonsäureester u. PCl_5 dargestellte *Carboxäthylisocyanat*, $\text{O} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, durch Einw. von Kaliumcyanat auf Chlorkohlensäureester (vgl. WILM, LIEBIGS Ann. 192. 243; WURTZ, HENNINGER, Bull. Soc. Chim. Paris [2] 44. 26) zu gewinnen versucht. Zweifellos bildet sich bei dieser Rk. neben viel Äthylcarbonat eine geringe Quantität des monomolekularen Carboxäthylisocyanats, dessen Trennung vom Kohlensäureester wegen der fast gleichen Kpp. zu schwierig ist, um das Verf. vorteilhaft erscheinen zu lassen. — Die Vff. beschreiben die Eigenschaften u. einige Umsetzungen des Carboxäthylisocyanats. — Beim Erwärmen von 30 g Kaliumcyanat mit 40 g Chlorkohlensäureester auf dem Wasserbade erhielten die Vff. ein Prod., in dem sich das Carboxäthylisocyanat (3 g) mittels Anilin als Phenylallophansäureester nachweisen ließ. Beim Erhitzen der Isocyanatverb. im Rohr auf 100° , bezw. 200° trat keine Veränderung ein; das von WURTZ und HENNINGER beschriebene Prod. konnte nicht erhalten werden. — Mit konz. H_2SO_4 liefert das Isocyanat das *Urethan*. — Beim Erhitzen mit Aminen (Äthylamin, Anilin, Piperidin, Glykokollester, Hydrazin) entstehen die entsprechenden *Allophansäureester* $\text{NHR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — Abweichend verläuft die Umsetzung mit Anthranilsäure. Diese gibt in äth. Lsg. mit dem Isocyanat eine *Verb.* $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, welche die Zus. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ hat. Krystalle aus A., sintert gegen 200° stark zusammen, schm. bei ca. 225° unter Zers.; swl. in h. W., Aceton und A., fast unl. in Bzl. u. Ä.; gibt ein in Nadeln krystallisierendes K-Salz. — Erhitzt man das Isocyanat mit Acetanhydrid zum Sieden, so erhält man das *Acetylurethan*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Bei der Umsetzung von Carboxäthylisocyanat mit Alkoholen entstehen *Imino-dicarbonsäureester*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2R$; es wurden so der Diäthyl-, der Methyläthyl- und der Äthylamyliminodicarbonsäureester dargestellt. Zur Gewinnung des *Äthylphenyliminodicarbonsäureesters*, $C_{10}H_{11}O_2N$, vermischt man das Isocyanat mit Phenol unter Kühlung; sehr hygroskopisches Öl, $Kp. 136-139^\circ$; ll. in A., Ä., Chlf.; fast unl. in PAe u. k. W. — Beim Erwärmen des Isocyanats mit Isonitrosomethylpropylketon in Ä. entsteht die *Verb.* $C_9H_{11}O_2N_2$; Nadeln aus PAe., F. 44—46° nach vorherigem Sintern; ll. in A., Ä., Aceton, Essigester, Bzl., weniger l. in PAe. — Während wasserfreie Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur auf das Carboxäthylisocyanat nicht einwirkt, verläuft die Rk. in Ggw. von Spuren alkal. wirkender Agenzien, wie KCN, Pyridin oder Soda explosionsartig. Mäßigt man den Verlauf durch Kühlung, so erhält man eine *Verb.* $C_9H_{11}O_2N_2$, der die Zus. $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot N(CO \cdot CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder die der nebenstehenden Formel zukommt; Krystalle aus Aceton + PAe.; F. 125° unter Zers., fast unl. in W. u. Ä., ll. in k. Aceton, Essigester, Eg., A., Bzl.; l. in verd. Alkalien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2392—98. 11/7. [30/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

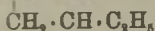
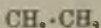


N. Zelinsky und G. Stadnikow, *Ein Beitrag zur Synthese des Alanins und der α -Aminobuttersäure*. Die Synthese von Aminonitrilen nach der Methode der Vf.: Einw. wss. oder wss.-alkoh. äquimolekularer Mengen von NH_4Cl u. KCN auf Aldehyde und Ketone, kann zur Darst. des Alanins u. der α -Aminobuttersäure mit Erfolg benutzt werden. So entstehen aus 13,2 g Acetaldehyd, 18 g NH_4Cl u. 20 g KCN 23% der Theorie an *Aminopropionsäurenitril*, dessen HCl-Salz bei 115—117° schm., und aus der wss. Schicht mit rauchender HCl 40% *Alanin* {Krystalle aus verd. A., F. 264—265° unter Zers. — Cu-Salz, $[CH_3CH(NH_2) \cdot CO_2]_2Cu + 3H_2O$, tiefblaue, kleine Krystalle}, zusammen also 63% der Theorie. Aus 29 g Propionaldehyd, 35 g KCN u. 30 g NH_4Cl entstehen 15 g Aminonitrilchlorhydrat (25% der Theorie) und 15 g α -Aminobuttersäure (29,4%); die S. ist ll. in W., wl. in A., unl. in Ä., F. 285° unter Zers. — $Cu(C_4H_8O_2N_2)_2$; veilchenblaue Krystalle. — Das Hauptmoment bei der obigen Synthese der α -Aminonitrile ist die hydrolytische Spaltung des KCN, und dem W. fällt eine bestimmte und dominierende Rolle zu. So gibt Benzaldehyd, in trockenem Lg. gel., mit fein pulverisiertem KCN und NH_4Cl keine, bei Zusatz von 0,5 ccm W. aber 84% der Theorie an *Phenylaminoessigsäure* (sublimiert bei 256°); ebenso gibt Cyclohexanon bei Abwesenheit von W. kein entsprechendes Aminonitril, dagegen bei Ggw. von 0,5 ccm W. in guter Ausbeute die *Aminocyclohexancarbonsäure*, $\begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array}$, mit dem F. 334°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2061—63. 27/6. [23/5.] Lab. f. org. Chem. d. Univ. Moskau.) BLOCH.

N. Zelinsky und N. Schlesinger, *Über das Verhalten des Trimethylenbromids Zinkstaub und Essigsäure gegenüber*. Zur Best. der relativen Lage der beiden Bromatome eines Dibromids dient die Reduktion mittels Eg. + Zinkstaub, wobei nur aus den $\alpha\beta$ -Dibromiden die ungesättigten Verb. regeneriert, in anderen Fällen aber die Bromatome durch H ersetzt werden. Die Anwendbarkeit dieser Regel wurde an dem einfachsten Fall eines $\alpha\gamma$ -Dibromids geprüft. — Eg. wirkt, wie SS. in Abwesenheit von W. überhaupt, gar nicht auf Zinkstaub ein; auch bei der Verwendung einer 50%ig. Essigsäure ist die H-Entw. schwach. — Beim Zusammenbringen von Trimethylenbromid mit Zn und Eg. wurde ein Gas erhalten, das sich als H erwies. Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 80—90° änderte nichts an dem Ergebnis. — Beim Ersatz des Eg. in obigem Vers. durch 50%ig. Essigsäure wurde

ein C-haltiges Gas erhalten. Dieses ließ sich in fl. Luft zu einem festen, weißen Körper kondensieren; es lag demnach das *Trimethylen* vor; weder Propylen, noch das nach obiger Regel zu erwartende Propan waren gebildet worden. — Der Grund dafür, daß das Propan bei diesem Reduktionsverf. nicht gebildet worden ist, ist nicht darin zu suchen, daß bei der langsamen H-Entw. unter den gewählten Versuchsbedingungen das sich bildende Trimethylen nicht Zeit hatte, reduziert zu werden, ehe es als Gas das Reaktionsgemisch verließ. Denn bei der Reduktion von Trimethylenbromid mit Zinkstaub und Eg. in Ggw. von HCl oder HBr wird H als einziges gasförmiges Prod. erhalten; ein großer Teil des angewandten Bromids wird unverändert wiedergewonnen. — Äthylenbromid entwickelt mit Eg. und Zinkstaub *Äthylen*, dessen B. auf eine einfache Abspaltung von Br durch Zn zurückzuführen ist oder durch die B. einer intermediären, zinkorganischen Verb., $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{ZnBr}$, zu erklären ist. — Auch für den Reaktionslauf bei der Reduktion des Trimethylenbromids nehmen die Vf. die B. einer zinkorganischen Verb., $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{ZnBr}$, an, die dann mit W. zunächst die Verb. $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{ZnBr}$ u. schließlich Trimethylen liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2429—31. 11/7. [19.6.] Moskau. Lab. f. org. u. anal. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

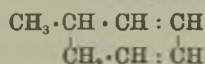
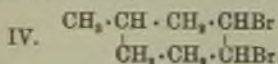
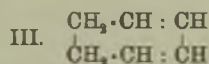
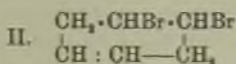
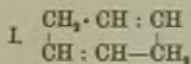
N. Zelinsky und J. Gutt, Über Äthyltetramethylen. Läßt man auf das Amid der Tetramethylen-carbonsäure Methylmagnesiumjodid einwirken, so erhält man das *Acetyl-tetramethylen*, $\text{C}_8\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; Kp.₇₅₀ 136—136,5°; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4322$; D_{20}^{10} 0,9112; D_{20}^{30} 0,902. — *Semicarbazon*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}_2$. Krystalle aus wss. A., F. 148—149° (korr.). — Bei der Reduktions des Ketons in Ä. mittels Na im CO_2 -Strome wird das *Methylcyclobutyl-carbinol*, $\text{C}_6\text{H}_7\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, erhalten; Kp.₇₅₂ 144°; D_{20}^{10} 0,9075; D_{20}^{30} 0,8997; $n_{\text{D}}^{18,5} = 1,14451$. — *Phenylurethan*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Krystalle aus 80%ig. A., F. 87,5 bis 88°. — Löst man das Carbinol in HJ (D. 1,96) und überläßt die Lsg. einige Stdn. sich selbst, so scheidet sich das entsprechende Jodid als Öl ab. Ohne dieses zu isolieren, wird zu dem Gemisch Eg. bis zur Lsg. des Öles u. dann Zinkstaub hinzugefügt, und das Ganze schließlich auf dem Wasserbade erwärmt. Das hierbei erhaltene *Äthyltetramethylen* (s. nebenst. Formel) sd. bei 72,2—72,5° (korr.), D_{20}^{10} 0,754; D_{20}^{30} 0,745; $n_{\text{D}}^{19,5} = 1,408$; reagiert nicht mit Br, konz. H_2SO_4 oder Permanganat in Ggw. von Soda. — Bei der Oxydation mit einem Gemisch von gleichen Gewichtsteilen HNO_3 (D. 1,5) u. HNO_2 (1,4) liefert der KW-stoff Bernsteinsäure. Andere Säuren, insbesondere Glutarsäure, lassen sich unter den Oxydationsprodd. nicht nachweisen. Die Oxydationsverhältnisse des KW-stoffes sprechen für seine Zugehörigkeit zur Cyclobutanreihe, während er hinsichtlich der Refraktion und Siedetemperatur große Ähnlichkeit mit dem Methylpentamethylen besitzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2431—34. 11/7. [20/6.] Moskau. Lab. f. organ. u. analyt. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.



N. Zelinsky und A. Goraky, Zur Kenntnis der isomeren Dihydrobenzole und des optisch-aktiven Dihydrotoluols. Die Vf. teilen ihre Beobachtungen an den beiden Dihydrobenzolen und einem der Dihydrotoluole mit, unter Berücksichtigung der Beziehungen zwischen den optischen Eigenschaften u. der Konstitution dieser Verb. — Bei der Einw. von Chinolin auf *trans-p-Dibromhexamethylen* wird das von v. BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1840; LIEBIGS Ann. 278. 75) beschriebene *Cyclohexadien-(1,4)*, C_6H_8 (I.), erhalten; Kp. 85,5° (korr.); D_{20}^{10} 0,8471; D_{20}^{15} 0,8519; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4729$; Mol.-Befr.: gef. 26,50, ber. 26,83. Für den BAEYER-chen KW-stoff gibt BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1066) die gleiche Mol.-Befr. an. Die Erniedrigung der Mol.-Befr. (0,3) ist dieselbe wie beim Bzl. — Das Dihydrobenzol ist durch die Neigung zur B. eines Tetrabromids (F. 188°) ausgezeichnet. Neben diesen entsteht bei unvollkommener Bromierung in Chlf. ein

Dibromid (II.); Öl, Kp_{15} ca. 105° ; erstarrt in einer Kältemischung zu einer krystallinischen M., die bei gewöhnlicher Temperatur bis auf wenige Krystalle vom F. 95° sich wieder verflüssigt; liefert mit Br das Tetrabromid. — Bei der Einw. von Chinolin auf das o-Dibromhexamethylen (Kp_{15} 96°) wird das *Cyclohexadien*-(1,3) (CROSSLEY, Journ. Chem. Soc. London **83**. 503; C. 1903. I. 1352), C_6H_8 (III.), erhalten; Kp . $80,5^{\circ}$; D_{15}^{25} 0,8423, D_{20}^{25} 0,8376; $n_D^{20} = 1,47$. Mol.-Refr.: gef. 26,66, ber. 26,83. Eine optische Exaltation wird bei diesem KW-stoff trotz der konjugierten Doppelbindungen nicht beobachtet. — Charakteristisch für diesen KW-stoff ist sein Verhalten gegen Br. Nur das erste Brommolekül wird leicht addiert. Es entsteht ein Dibromid, $C_6H_8Br_2$, das aus Lg. in Krystallen vom F. $99-100^{\circ}$ erhalten wird u. wahrscheinlich mit dem Dibromid von CROSSLEY (F. 108—109⁹) identisch ist. — Mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Br gibt der KW-stoff in Lg. neben dem Dibromid ein Tetrabromid, $C_6H_8Br_4$, das aus h. Lg. in prismatischen Polyedern vom F. 140 bis 141° (korr.) erhalten wird. Bei der Einw. von Brom in Chlf. auf das obige Dibromid wird kein Tetrabromid erhalten. — Die beiden oben beschriebenen KW-stoffe weisen ganz bestimmte Unterschiede auf. Für jeden ist nicht nur ein besonderes Tetrabromid, sondern, wie es scheint, auch besondere Dibromide eigentümlich. HARRIES (LIEBIGS ANN. **328**. 93. 105; C. 1903. II. 244) und auch MARKOWNIKOW (LIEBIGS ANN. **302**. 30; C. 98. II. 972) erwähnen ein fl. Tetrabromid, ohne Belege dafür zu geben. Ein solches Tetrabromid haben die Vff. nicht auffinden können. HARRIES sieht in seinen Beobachtungen eine Bestätigung der Ansichten von MARKOWNIKOW bezüglich der Konstitution der beiden Dihydrobenzole. Nach diesem sollte das feste Tetrabromid (F. $184-185^{\circ}$) dem Cyclohexadien-(1,3), das fl.(?) dem Cyclohexadien-(1,4) entsprechen. CROSSLEYS Unters., sowie die der Vff. nötigen, das Umgekehrte anzunehmen; es kommt also dem KW-stoff vom Kp . $85,5^{\circ}$ die Konstitution I. und dem KW-stoff vom Kp . $80,5^{\circ}$ die Formel III. zu, das Tetrabromid vom F. 188° entspricht dem KW-stoff I., das vom F. $140-141^{\circ}$ dem KW-stoff III. — Die Vff. teilen einige colorimetrische Rkk. der beiden Cyclohexadiene mit, auf die hier verwiesen sei.

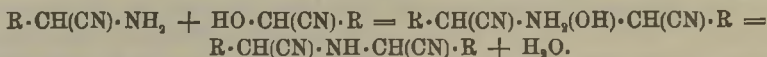
Das *Dibromid des 1-Methylcyclohexens*-(3), $C_7H_{12}Br_2$ (IV.), wird aus dem optisch-aktiven 1-Methylcyclohexen-(3) durch Bromierung erhalten; Kp_{16} $107-108^{\circ}$; $\alpha_D = 33,2$. — Bei der Einw. von Chinolin auf das Dibromid entsteht das *1-Methylcyclohexadien*-(2,4) (optisch-aktives *Dihydrotoluol*) (V.); Kp . $105,5-106^{\circ}$ (korr.), D_{15}^{25} 0,8324;



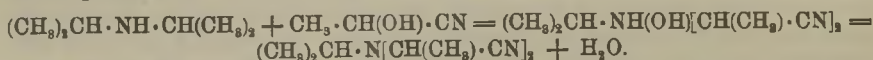
D_{20}^{25} 0,8274, $n_D^{20} = 1,468$; Mol.-Refr. 31,61, ber. 31,43. Derselbe KW-stoff entsteht neben *Methyläthoxycyclohexen* beim Erhitzen des obigen Dibromids mit wss.-alkoh. KOH im Rohr auf 130° ; nach letzterem Verf. gewonnen, zeigt er das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 57,48^{\circ}$. Es ist zu erwarten, durch Abänderung der Reaktionsbedingungen zu einem stärker drehenden KW-stoff zu gelangen. Das Methylcyclohexadien nimmt in Chlf. nur ein Brommolekül auf; ein Tetrabromid konnte nicht erhalten werden. — *Methyläthoxycyclohexen*, $C_6H_8(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$; Kp_{160} 169° ; D_{15}^{25} 0,8762; D_{20}^{25} 0,8746; $n_D^{25} = 1,448$, $\alpha_D = 18,56^{\circ}$. — Für eins der Dihydrotoluole, das von HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1166; C. 1902. I. 1007) untersucht worden ist, hat dieser Autor (S. 58) neuerdings korrigierte Konstanten mitgeteilt und nachgewiesen, daß der von ihm erhaltene KW-stoff hauptsächlich aus 1-Methylcyclohexadien-(1,3) und 25% eines Isomeren mit nicht konjugierten Doppelbindungen besteht. Indem HARRIES aus seinen Zahlen für die

Mol.-Refr. ein Inkrement von 0,29 berechnet, meint er, daß das reine 1-Methylcyclohexadien-(1,3) ein bedeutend größeres Inkrement besitzen muß. — Die Vf. schreiben nun auf Grund seiner Bildungsweisen dem von ihnen erhaltenen KW-stoff die Konstitution des 1-Methylcyclohexadiens-(2,4) (V.) zu; dieser KW-stoff besitzt konjugierte Doppelbindungen und ist trotzdem optisch normal; an ihm wird kein Inkrement beobachtet. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß Cyclohexadien-(1,3) u. 1-Methylcyclohexadien-(2,4) in Anbetracht ihrer schwach ausgeprägten Fähigkeit, Tetrabromide zu bilden, und der verhältnismäßig trägen Oxydierbarkeit auch bicyclische Struktur besitzen können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2479—87. 11/7. [29/6.] Moskau. Organ.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

G. Stadnikow, *Über die Bildung von Imino- und Nitrilosäuren.* Den Mechanismus der B. von Iminodicarbonsäuren hat man sich derart vorzustellen, daß zunächst durch Anlagerung des Oxynitrils an das Aminonitril eine Verb. vom Ammoniumtypus entsteht. Sie ist unbeständig und zerfällt alsbald in W. u. Iminonitril:



Die B. des Nitrilpropionitrils u. analoger Verb. kann man sich derart denken, daß wiederum als Zwischenprod. eine Verb. vom Ammoniumtypus entsteht, die leicht W. abspaltet:



(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 140—41. 11/3. 1908. [Dez. 1907.] Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

G. Stadnikow, *Über die Synthese der Propioiminocycloheptancarbonsäure.* 21 g salzsaurer Cycloheptaminocarbonsäureäthylester werden unter Kühlung im Kältemischung mit 7 g KCN und 5 g Acetaldehyd versetzt. Das Gemisch wird dann 10 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Das Reaktionsprod. versetzt man hierauf mit rauchender Salzsäure, erhitzt u. destilliert dann im Wasserdampfstrom; es geht ein Gemisch von Kondensationsprod. des *Suberons* u. *Suberols* über, wie auch die Analyse der bei der Hydrolyse entstehenden Gase beweist. Die zurückbleibende wss. Lsg. wird eingedampft; man extrahiert die Salze der organischen SS. mit A., verdampft denselben und behandelt die wss. Lsg. des Rückstandes der Reihe nach mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$ und H_2S . Man erhält in den einzelnen Fraktionen beim Krystallisieren *Cycloheptaminocarbonsäure*, *Alanin* u. einen amorphen Rückstand von *Iminodipropionsäure*. — Das bei der Rk. zu erwartende Produkt, $\text{C}_7\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{C}_7\text{H}_{13} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_3$, war also bei der Einw. der Salzsäure aufgespalten worden.

Ein zweiter Vers. wurde in ähnlicher Weise angestellt, wie der erste, nur wurde 18 Stdn. geschüttelt und dann mit Ä. behandelt. Nach dem Sättigen der äth. Lsg. mit HCl erhält man das *Chlorhydrat des Nitriloesters der Propioiminocycloheptancarbonsäure*, $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC} \cdot \text{C}_7\text{H}_{13} \cdot \text{NH}(\text{HCl}) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_3$, als feinkrystallinisches, in W. und h. A. ll. Pulver vom F. 141—143° (Zers.). — Beim Kochen mit konz. Salzsäure liefert die Verb. *Cycloheptaminocarbonsäure*, aber kein Alanin. — Die nach dem Extrahieren mit Ä. verbleibende wss. Lsg. des anfänglichen Reaktionsprod. (zweiter Vers.) wird gleichfalls mit Salzsäure am Rückflußkühler behandelt. Die entweichenden Gase erwiesen sich als CO_2 und CO. Der wss. Rückstand wird im Wasserdampfstrom von den flüchtigen Prodd. befreit und enthält *Cycloheptaminocarbonsäure*, *Alanin* und *Iminodipropionsäure*. Die im Wasserdampfstrom übergehenden Prodd. besitzen zum Teil Alkoholcharakter; jedoch gelang es nicht, sie näher zu unter-

suchen oder zu trennen. — Der zweite Vers. zeigt also, daß 1. als primäres Hauptprod. der Rk. der Nitriloester einer Iminosäure entsteht, 2. dieser bei der Hydrolyse in eine Amino- u. eine Oxysäure zerfällt. Die letztere kann noch weiter aufgespalten werden.

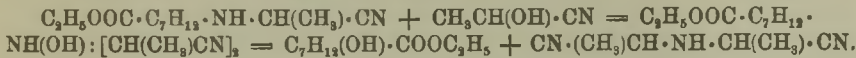
Die experimentellen Daten führen mithin zu den folgenden Vorstellungen. Zunächst entsteht in normaler Weise das Derivat einer Iminodicarbonsäure:

1. $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{KCN} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{KCl} + \text{HCN}$;
2. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCN} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$;
3. $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CN} = \text{H}_5\text{C}_2\text{COO} \cdot \text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$.

Bei der Einw. von Salzsäure wird nicht nur die Nitrilgruppe verseift, sondern es tritt auch Spaltung des Moleküls ein:

1. $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC} \cdot \text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HOOC} \cdot \text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$;
2. $\text{HOOC} \cdot \text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HOOC} \cdot \text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{NH}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$;
3. $\text{HOOC} \cdot \text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_{12}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$;
4. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$;
5. $\text{C}_7\text{H}_{12}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} = \text{C}_7\text{H}_{12}\text{OH} + \text{CO}_2$;
6. $\text{C}_7\text{H}_{12}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} = \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$.

Was die B. der Iminodipropionsäure anbelangt, so hält der Vf. den folgenden Reaktionsgang für den wahrscheinlichsten:



(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 142—50. 11/3. 1908. [Dez. 1907.] Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

Philip Wilfred Robertson, *Die Schmelzpunkte der Anilide, p-Toluidide und α -Naphthalide der normalen Fettsäuren*. Die Reihe der FF. der Fettsäureamide läßt keine Regelmäßigkeit erkennen, auch wenn man die Glieder mit gerader oder ungerader Kohlenstoffzahl gesondert betrachtet. Ebenso verhalten sich die Anilide und p-Toluide; doch liegen die Abweichungen der Schmelzpunktskurven in diesen beiden Reihen stets in entgegengesetzten Richtungen. Nimmt man nun die mittleren FF. der zusammengehörigen Amide und Anilide und die der Amide u. p-Toluide, so wird der störende Faktor, es scheint dies das Fehlen der Symmetrie zu sein, zum großen Teil eliminiert, so daß schließlich die Kurve des Mittels der beiden abgeleiteten Reihen einen stetigen Verlauf mit dem Minimum bei der Caprinsäure zeigt. Bei den α -Naphthaliden verschwinden diese Unregelmäßigkeiten; die geraden Glieder haben das Minimum bei der Caprylsäure, die ungeraden bei der Pelargon-säure. — Eine Reihe von Aniliden, p-Toluididen und α -Naphthaliden wurde durch Erhitzen der Fettsäuren mit 1 Mol. des Amins im Rohr auf 160—190° während 8 bis 12 Stdn. neu dargestellt u. durch Krystallisieren aus verd. A. oder Ä. gereinigt. — *n. Caprylanilid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ON}$, F. 57°. — *Pelargonanilid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ON}$, F. 57°. — *Caprinsäureanilid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ON}$, F. 61°. — *n. Undecanilid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{ON}$, F. 64°. — *Laurinilid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{ON}$, F. 68°. — *n. Butyr-p-toluidid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$, F. 74°. — *n. Valer-p-toluidid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}$, F. 72°. — *n. Capron-p-toluidid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}$, F. 75°. — *n. Heptyl-p-toluidid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ON}$, F. 80°. — *n. Capryl-p-toluidid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ON}$, F. 67°. — *Pelargon-p-toluidid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ON}$, F. 81°. — *Caprin-p-toluidid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{ON}$, F. 80°. — *n. Undecan-p-toluidid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{ON}$, F. 67°. — *Laurin-p-toluidid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{ON}$, F. 81°. — *Myristin-p-toluidid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{ON}$, F. 93°. — *Palmitin-p-toluidid*, $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{ON}$, F. 96°. — *Stearin-p-toluidid*,

$C_{25}H_{45}ON$, F. 98°. — *Propion- α -naphthalid*, $C_{18}H_{19}ON$, F. 116°. — *n. Butyr- α -naphthalid*, $C_{14}H_{15}ON$, F. 120°. — *n. Valer- α -naphthalid*, $C_{15}H_{17}ON$, F. 111°. — *n. Capron- α -naphthalid*, $C_{16}H_{19}ON$, F. 112°. — *n. Heptyl- α -naphthalid*, $C_{17}H_{21}ON$, F. 106°. — *n. Capryl- α -naphthalid*, $C_{18}H_{23}ON$, F. 95°. — *Pelargon- α -naphthalid*, $C_{19}H_{25}ON$, F. 91°. — *Caprin- α -naphthalid*, $C_{20}H_{27}ON$, F. 99°. — *n. Undecan- α -naphthalid*, $C_{21}H_{29}ON$, F. 92°. — *Laurin- α -naphthalid*, $C_{22}H_{31}ON$, F. 100°. — *Myristin- α -naphthalid*, $C_{24}H_{35}ON$, F. 105°. — *Palmitin- α -naphthalid*, $C_{26}H_{39}ON$, F. 106°. — *Stearin- α -naphthalid*, $C_{28}H_{43}ON$, F. 110°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 120. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1033—37. Juni. Oxford. Trinity College.) FRANZ.

Hugo Milrath. *Zur Kenntnis der Bildungsbedingungen von Phenylsemicarbasid und von Acetylphenylhydrazin.* Bei dem Vers., aus einem sekundären asymm. Hydrazin das entsprechende Semicarbasid nach JAFFÉ (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 22. 536; C. 97. I. 503) durch Erwärmen mit Harnstoff in essigsaurer Lsg. darzustellen, erhielt Vf. nicht das erwartete Semicarbasid, sondern das Monoacetylprod. des sekundären Hydrazins. Bei der Wiederholung der entsprechenden Verss. von JAFFÉ und der Feststellung der Bildungsbedingungen von Phenylsemicarbasid und von Acetylphenylhydrazin beim Erwärmen von *Phenylhydrazin* mit Harnstoff in essigsaurer Lsg. erhielt Vf. folgende Resultate: Für die B. des Phenylsemicarbasids ist die Umsetzung des Harnstoffs in Ammoniumcyanat nötig. Das vorhandene Phenylhydrazin kann dann entweder mit diesem oder mit der Essigsäure reagieren; man erhält also je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen entweder nur Acetylphenylhydrazin oder nur Phenylsemicarbasid oder ein Gemisch beider Körper. Die B. von Phenylsemicarbasid wird in wss. Harnstofflsgg. durch Erhöhung der Temp., durch längere Erwärmungsdauer und durch eine größere Harnstoffkonzentration bedingt. Arbeitet man nach JAFFÉs Vorschrift, so erhält man entweder Acetylphenylhydrazin oder ein Gemisch von Phenylsemicarbasid u. Acetylphenylhydrazin, doch sind die Ausbeuten nicht so groß, wie die von jenem erhaltenen. — Die Acetylierung des Phenylhydrazins wird nach 3-stdg. Erwärmungsdauer auf dem Wasserbade partiell noch erreicht, wenn die Essigsäure 7%ig. und in der dem Phenylhydrazin äquivalenten Menge vorhanden ist.

Harnstoffreicher *Hunde- und Katzenharn* liefert erst nach 4—5-stdg. Erwärmen mit Phenylhydrazin und Essigsäure sicher Phenylsemicarbasid; auch aus normalem *Menschenharn* kann man Semicarbasid erhalten, wenn man mindestens 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. (Monatshefte f. Chemie 29. 337—50. 25/5. [5/3.*] Prag. Chem. Lab. der K. K. Deutsch. Univ.) BUSCH.

Guido Goldschmiedt, *Bemerkungen zu K. Michaelis' Abhandlung: Über einige Bildungsweisen von Triazanen.* (Vgl. MICHAELIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1427; C. 1908. I. 2092.) Vf. führt aus, daß die durch Erhitzen von Benzylphenylhydrazin mit Harnstoff von MINUNNI (Gaz. chim. ital. 27. II. 242; C. 97. II. 899, bei MICHAELIS falsch zitiert) dargestellte Substanz, und auch die sämtlichen von MICHAELIS aus *as-Benzylphenylhydrazin* erhaltenen u. für *Diphenylämbenzyltriazan* gehaltenen Präparate nichts anderes sind als *Benzalbenzylphenylhydrason*, das rein bei 111° schm. (MINUNNI, Gaz. chim. ital. 22. II. 223; C. 92. II. 909) und das in käuflichen, als rein bezogenen Präparaten von *as-Benzylphenylhydrazin* als Verunreinigung vorkommt (vgl. OFNER, Monatshefte f. Chemie 25. 593 und 26. 1169; C. 1904. II. 1293 und 1905. II. 1668). — Das von MICHAELIS als *Triphenylämbenzyltriazan* beschriebene Prod. hält Vf. für *Benzaldiphenylhydrason*. — Auch die mitgeteilten Verss. zur Darst. des Benzylphenylsemicarbasids stimmen nicht mit den Erfahrungen des Vf. überein; über diesberügliche, von OFNER (l. c.) begonnene

Unterss. berichtet MILRATH in nachstehender Mitteilung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1862—64. 13/6. [16/5.] Prag. Chem. Lab. der K. K. Deutsch. Univ.) BUSCH.

Hugo Milrath, *Über die Einwirkung von as. Benzylphenylhydrazin auf Harnstoff*. Vf. hat beim Erhitzen von 1 Mol. frisch dargestelltem, reinem as. Benzylphenylhydrazin mit 1 Mol. Harnstoff auf 175° das Benzylphenylsemicarbazid, $C_{14}H_{15}N_3O$, erhalten; F. 139—140° (MICHAELIS gibt 103° an, vergl. vorstehendes Referat); Ausbeute ca. 75% der Theorie; dasselbe wurde auch aus as. Benzylphenylhydrazin und Kaliumcyanat erhalten; es ist am besten durch Lösen in wenig Chlf. und Ausfällen mit Ä. zu reinigen; durch Umkrystallisieren aus Bzl. wird es nicht leicht rein erhalten; das nach den Angaben von MICHAELIS dargestellte Prod. schmolz zuerst gegen 92°; der F. stieg aber auf 136—138° nach der Reinigung auf die angegebene Methode. Das Benzylphenylsemicarbazid zeigt mit konz. H_2SO_4 u. etwas $FeCl_3$ eine himbeerrote Färbung; es ist ll. in A., Bzl., Pyridin, Aceton, Essigester, unl. in Lg. u. W. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht unter Zers. Diacetylbenzylphenylhydrazin, $C_{17}H_{16}O_2N_2$; dies entsteht auch durch $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen von Essigsäureanhydrid mit as. Benzylphenylhydrazin. F. 128°, glänzende Nadeln; ll. in A. und Bzl., fast unl. in Lg.

Beim Erhitzen von 1 Mol. Harnstoff mit 2 Mol. reinem as. Benzylphenylhydrazin auf 175° oder beim Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Phenylbenzylsemicarbazid und freiem as. Benzylphenylhydrazin bei einer Temp. bis zu 180° erhielt Vf. das Diphenyldibenzylcarbazid, $C_{27}H_{28}ON_4 = (C_6H_5)(C_6H_7)N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N(C_6H_7)(C_6H_5)$, F. 169° (MICHAELIS schreibt seinem entsprechenden Körper die Konstitution eines Diphenyldibenzyldiaminobiurets zu); l. in A., Bzl., h. Eg.; wl. in Ä., unl. in Lg., W. und KOH, zeigt mit konz. H_2SO_4 und $FeCl_3$ eine himbeerrote Färbung und bleibt nach $\frac{1}{3}$ -stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert. — Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches von as. Benzylphenylhydrazin u. Harnstoff bis auf 270° resultierte unabhängig von den molekularen Mengenverhältnissen innerhalb der Grenzen 2:1 und 1:2 eine Verb. $C_{14}H_{11}N_3O$, die auch beim Erhitzen von Benzylphenylsemicarbazid oder Dibenzyldiphenylcarbazid für sich entsteht; aus Ä. umkrystallisiert, dann durch Lösen in Bzl. und Fällen mit Lg. gereinigt, schm. sie bei 167—168°; sie ist ll. in A., Bzl. und w. Ä.; l. in h. W. und h., verd. SS., ll. in k., verd. KOH; sie ist nicht identisch mit dem vorbergehend beschriebenen Körper. Bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit der 8—10-fachen Menge Essigsäureanhydrid liefert sie ein Monoacetylprod., Krystalle aus Bzl. oder A., F. 81—82°, beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lsg. ein Monobenzoylderivat, breite, glasglänzende Nadeln aus A., F. 82°, mit Dimethylsulfat u. Lange ein Methylprod., das durch eine Kältemischung von fester CO_2 und Aceton krystallinisch erhalten wurde, in Bzl., Ä. und Chlf. l. und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1865—69. 13/6. [16 5.] Prag. Chem. Lab. der K. K. Deutschen Univ.) BUSCH.

Julius Troeger und Bernhard Lindner, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der arylsulfonierten Acetonitrile*. I. *Über die Einwirkung von Alkylhalogenen auf arylsulfonierte Äthenylamidoxime und Thioacetamide*. (Vgl. TROEGER mit HILLE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 71. 225; mit VOLKMER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 71. 236; mit VASTERLING, Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 323; C. 1905. I. 1134. 1136; II. 1784.) Dem Radikal RSO_2 kommt nicht nur eine ähnliche Wrkg. zu wie der Gruppe RCO_2 oder BCO , sondern auch wie dem Phenyl, denn die arylsulfonierten Acetonitrile, $RSO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, verhalten sich HNO_3 und aromatischen Aldehyden gegenüber ähnlich dem Benzylcyanid. — Arylsulfonierte Thioacetamide werden wie die Arylsulfonaceto-

nitrile von Alkalilaugen gelöst und aus solchen Lsgg. durch schwächere (CO_2) oder stärkere (HCl) SS. wieder gefällt. In diesen Thioacetamiden sind aber nicht mehr die H-Atome der CH_2 -Gruppe durch Alkali ersetzt und die Alkalilöslichkeit bedingend, sondern es ist Alkalien gegenüber die Pseudoform $\text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{SH})\text{:NH}$ wirksam, in welcher der H der SH-Gruppe durch Alkalimetall austauschbar ist. Das ist bewiesen einesteils durch die Unlöslichkeit von arylsulfonierten Acetamiden, $\text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CONH}_2$, in Alkali, andererseits dadurch, daß die Alkalisalze der Thioamide mit Benzylchlorid unter Spaltung der wahrscheinlich zunächst entstehenden Benzyläther und B. von Benzylsulfid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)₂S, reagieren.

Die Vf. wollten nunmehr die Frage entscheiden, inwieweit die arylsulfonierten Äthenylamidoxime, $\text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\text{:NOH}$, sowie die arylsulfonierten Thioacetamide, $\text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{SH})\text{:NH}$, zur Salz- und Ätherbildung befähigt sind. Die Verss. lehren, daß bei Amidoximen Salzbildung, d. h. Ersatz von H durch Na, nur dann eintritt, wenn der basische Charakter der NH_2 -Gruppe durch den Eintritt eines elektronegativen Substituenten in den Benzolkern der Arylsulfogruppe abgeschwächt wird. Andernfalls tritt wohl Salzbildung ein, führt aber nicht zu einem einheitlichen Na-Salz, sondern infolge von hydrolytischer Spaltung zu einem Gemisch von solchem u. freiem Amidoxim. So entsteht ein Salz von *p*-Brombenzolsulfonäthenylamidoxim, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{:NONa}$, analysenrein, nicht aber ein solches von *p*-Tolylsulfonäthenylamidoxim, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{:NOH}$. Der basische Charakter dieser Amidoxime tritt zutage durch die Löslichkeit in Mineralsäuren (der Eintritt eines stark elektronegativen Substituenten in den Benzolkern scheint die Löslichkeit in HCl zu erschweren) und B. von Acetylverb. (auch bei den Äthern). Im Gegensatz zu der nur vereinzelt B. von Na-Salzen läßt sich der H der NOH-Gruppe in allen geprüften Amidoximen durch Alkyl ersetzen. Umgekehrt gelingt es bei den Thioacetamiden leicht, Na-Salze zu bereiten, dagegen erfolgt beim Ersatz des Na durch Alkyle eine Spaltung unter B. von Alkylsulfid, das einzuführende Radikal entzieht dem Thioacetamid den Schwefel.

Experimenteller Teil. *p*-Bromphenylsulfonäthenylamidoxim, Na-Salz; aus der absol. alkoh. Lsg. des Amidoxims, der berechneten Menge NaOC_2H_5 und Ä.; gelblichrotes, voluminöses Salz. — Äther der Amidoxime: *Phenylsulfonäthenylamidoximbenzyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\text{:NOC}_7\text{H}_7$; aus Phenylsulfonäthenylamidoxim (F. 158°) in absol. A., Benzylchlorid und Na-Äthylat; weiße Blättchen (aus Alkohol), F. 114°. — *p*-Chlorphenylsulfonäthenylamidoximbenzyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClO}_3\text{N}_2\text{S} = \text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\text{:NOC}_7\text{H}_7$; aus *p*-Chlorphenylsulfonäthenylamidoxim (F. 202°); weiße Nadeln, F. 114°. — *p*-Bromphenylsulfonäthenylamidoximbenzyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrO}_3\text{N}_2\text{S} = \text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\text{:NOC}_7\text{H}_7$; weiße Nadeln, F. 132–133°; entsteht aus *p*-Bromphenylsulfonäthenylamidoxim (F. 202°). — *p*-Jodphenylsulfonäthenylamidoxim, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{IO}_3\text{N}_2\text{S} = \text{JC}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\text{:NOC}_7\text{H}_7$; weiße, zarte Nadeln (aus A.), F. 165°. — *p*-Tolylsulfonäthenylamidoximbenzyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\text{:NOC}_7\text{H}_7$; aus *p*-Tolylsulfonäthenylamidoxim (F. etwa 198° unter Zers.); weiße Prismen (aus A.), F. 93°. — α -Naphthylsulfonäthenylamidoximmethyläther, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\text{:NOCH}_3$; aus α -Naphthylsulfonäthenylamidoxim (Zersetzungspunkt 206°) mit Methyljodid und Na-Äthylat in absol. alkoh. Lsg.; weiße Krystalle (aus A.), F. 137°. — α -Naphthylsulfonäthenylamidoximbenzyläther, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\text{:NOC}_7\text{H}_7$; weiße, glänzende Blättchen (aus A.), F. 162°. — β -Naphthylsulfonäthenylamidoximmethyläther; aus dem bei 177° unter Zers. schm. β -Naphthylsulfonäthenylamidoxim; sandiges, gelbliches Pulver (aus A.), F. 159° unter Zers. — β -Naphthylsulfonäthenylamidoxim; weiße, glänzende Blättchen (aus A.), F. 129°. — *o*-Anisolsulfonäthenylamidoximbenzyläther, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\text{:NOC}_7\text{H}_7$; aus *o*-Anisolsulfonäthenylamidoxim (F. 160°); weiße, nadelförmige Krystalle (aus A.), F. 94°. —

p-Phenetolsulfonäthénylamidoximbenzyläther, $C_{17}H_{20}O_4N_2S = C_6H_5OC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : NOC_6H_7$; kurze, derbe Nadeln, F. 130°.

Einw. von Essigsäureanhydrid auf arylsulfonierte Äthénylamidoxime sowie deren Benzyläther. Wurden Amidoxime in Chlf. oder CCl_4 mit Chlorkohlensäureester ohne kondensierendes Agens behandelt, so blieb im indifferenten Lösungsmittel das Amidoximchlorhydrat als kristallinischer Nd. suspendiert, während das Kondensationsprod. des Amidoxims mit Chlorkohlensäureester sich in Chlf. oder CCl_4 gelöst befindet. Derartige Salze werden schon beim Erhitzen mit W. in Amidoxim und S. gespalten. — *Acetylverb. des p-Phenetolsulfonäthénylamidoximbenzyläthers*, $C_{19}H_{24}O_5N_2S = C_6H_5OC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NHCOCH_3)(NOC_6H_7)$; weiße, büschelförmig gruppierte Nadeln (aus wenig A.), F. 115°, sl. in A., unl. in W. — *Acetylverb. des p-Bromphenylsulfonäthénylamidoxims*, $C_{10}H_{11}O_4N_2BrS = BrC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NHCOCH_3)(NOH)$; kleine, quadratische Krystalle (aus Essigester), F. 193° unter Zers. — *Acetylverbindung des p-Tolylsulfonäthénylamidoxims*, $C_{11}H_{10}O_4N_2S = CH_3C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NHCOCH_3)(NOH)$; weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus A.), F. 186°, zwl. in A., beim Umkrystallisieren aus A. erfolgt eine geringe Abspaltung von Essigsäure. — *Na-Salz des Phenylsulfonthioacetamids*, $C_8H_8O_2NS_2Na = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(SNa) : NH$; aus dem Thioacetamid in absol. A. u. Na-Äthylat u. Ä.; weiße, sich bald gelbbraun färbende, voluminöse Fällung; l. in W. und h. A. unter Spaltung. — Ferner stellten die Vf. in analoger Weise her das *Na-Salz des p-Tolylsulfonthioacetamids*, $C_9H_{10}O_2NS_2Na$, u. das *Na-Salz des β-Naphthylsulfonthioacetamids*, $C_{11}H_{10}O_2NS_2Na$, welche den Phenylverb. in ihren Eigenschaften gleichen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 1—20. 1/6. Pharm.-chem. Lab. d. herzogl. techn. Hochschule Braunschweig.)

BLOCH.

Marcel Guerbet, *Über drei neue primäre Alkohole, entstanden durch Kondensation des Natriumbenzylats mit Propyl-, Butyl- und Isoamylalkohol*. Der durch Erhitzen von Natriumbenzylat mit Propylalkohol auf 220° entstehende Alkohol $C_{10}H_{14}O$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 298; C. 1908. II. 1388) ist der *Methylbenzyläthylalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$, farblose, ölige Fl. von schwach fliederähnlichem Geruch, Kp. 244—246° (korr.), D.²⁰ 0,9841, liefert bei der Oxydation Methylbenzylelessigsäure. *Phenylurethan*, farblose Nadeln aus A., F. 62—63°. *Acetat*, farblose Fl., Kp. 260—262° (korr.). — *Äthylbenzyläthylalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2OH$, aus Natriumbenzylat und Butylalkohol bei 220°, farblose, ölige Fl., Kp. 258—261° (korr.), D.²⁰ 0,9780, gleicht im Geruch dem vorhergehenden Alkohol, liefert bei der Oxydation Äthylbenzylelessigsäure. *Acetat*, Kp. 275—276° (korr.). — *Benzylamylalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_{10}OH$, aus Natriumbenzylat und Isoamylalkohol, farblose, ölige Fl., Kp. 272—274° (korr.), D.²⁰ 0,9687, ist seiner Konstitution nach höchst wahrscheinlich der *Isopropylbenzyläthylalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_7) \cdot CH_2OH$. *Acetat*, Kp. 279—281° (korr.). Liefert bei der Oxydation mittels KOH bei 230° *Benzylvaleriansäure*, $C_{12}H_{16}O_3$, farblose, ölige, baldrianartig riechende Fl., Kp. 305—308° (korr.). Das K-Salz bildet farblose, schwer von der Mutterlauge zu trennende Nadeln. ($C_{12}H_{16}O_3$)₂Ba, Nadeln aus 80% ig. A., sl. in W. $C_{12}H_{16}O_3Ag$, lichtempfindlicher Nd., fast unl. in W. *Äthylester*, Fl. von starkem Fruchtgeruch, Kp. 274—276° (korr.). *Chlorid*, farblose Fl., Kp.₂₃ 156—158° (korr.). *Amid*, farblose Nadeln aus W., F. 94—95°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1405—7. [29/6.*])

DÜSTERBEHN.

Hans Schmidt, *Über Anisalchlorid*. Die Mitteilung von HOEBING und BAUM (S. 162) veranlaßt den Vf., über Darst. und Eigenschaften des *Anisalchlorids*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2$, zu berichten. Es wird erhalten wenn man 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd in absol. Ä. mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_5 oder 1 Mol.-Gew. des Aldehyds mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid in Bzl. kocht. Das Dichlorid ist

ein Öl von aromatischem Geruch; erstarrt in einer Kältemischung, schm bei ca. 20°; Kp_{18} 130—132°; Kp_{14} 134°; zers. sich beim Stehen; wird durch W., sowie durch alkoh. KOH unter B. von Anisaldehyd verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2331 bis 2332. 11/7. [25/6.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Thomas Stewart Patterson und Andrew Mc Millan, *Die polarimetrische Untersuchung intramolekularer Umwandlungen von inaktiven Substanzen.* (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2564; C. 1907. II. 437.) Die polarimetrische Unters. der Umwandlung des Piperonal-syn-oxims in Weinsäureäthylester ergibt, daß die Geschwindigkeit der Rk. von der Reinheit des aktiven Indicators abhängt, und zwar in einem häufiger destillierten Ester geringer ist als in einem weniger oft destillierten. In sehr reinem Ester kann die Geschwindigkeit so klein werden, daß die Messungen zu lange Zeit beanspruchen. Hieraus folgt aber, daß die Umwandlungsgeschwindigkeiten einer Substanz in verschiedenen Medien nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können, und daß man vergleichbare Werte für verschiedene Substanzen nur in derselben Probe eines Esters erhält. Die Geschwindigkeit nimmt ferner mit der Temperatur in Übereinstimmung mit der VAN'T HOFF'schen Formel stark zu. — Für *p*-Jodbenz-syn-aldoxim in Weinsäure-n-propylester wurde $1000 k^{20} = 0,363$ gefunden. — Die Geschwindigkeit der Umwandlung des ω -Isonitrotoluols (Phenylisonitromethan) in Weinsäure-n-propylester ist $1000 k^{10.5} = 2,59$. — Schließlich wird gezeigt, daß man auch die Isomerisation von Ammoniumthiocyanat und Thioharnstoff und die von Ammoniumcyanat und Harnstoff polarimetrisch verfolgen kann. (Proceedings Chem. Soc. 24. 135. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1041 bis 1051. Juni. Glasgow. Univ.) FRANZ.

Mech, *Über die Kondensationsprodukte der o- und p-Nitrobenzylchloride mit Acetylaceton.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 751; C. 1907. I. 245.) Semicarbazon des *p*-Nitrophenylbutanon, weißes Pulver, F. 198,5°, unl. in W., swl. in A., l. in den SS. — *p*-Aminophenylbutanon, gelbe, sehr hygroskopische Krystallmasse, F. 195° unter Zers., l. in den SS., sl. in A. u. Ä. Semicarbazon, farblose Krystalle, F. 153° unter Zers., unl. in W., wl. in A., l. in den SS. — Bei der Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf Acetylaceton entsteht neben dem Di-o-nitrobenzylacetylaceton ein fl. Harz, in welchem o-Nitrophenylbutanon enthalten ist, da es bei der Einw. von Hydroxylamin und Semicarbazid das entsprechende Oxim, bzw. Semicarbazon liefert. Oxim des o-Nitrophenylbutanon, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, farblose Krystalle, F. 97°, ll. in A., l. in HCl. Semicarbazon, $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, weißes Pulver, F. 169—170°, unl. in W. u. A. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1409—11. [29/6.*]) DÜSTERBEHN.

H. Cousin und H. Hérissey, *Oxydation des Eugenols durch das oxydierende Enzym der Pilze und durch Eisenchlorid; Bildung von Dehydrodieugenol.* Zur Oxydation des Eugenols löst man 5 g des letzteren in 20 ccm A., gießt die Lsg. in 10 l W., schüttelt kräftig, filtriert, versetzt das Filtrat mit 10 ccm eines Glycerinauszuges von *Russula delica* (2 Teile Glycerin auf 1 Teil frischen Pilz) und leitet durch die Fl. einen kräftigen Luftstrom. Nach 2—3 Tagen ist die Oxydation beendet. — Das gleiche Prod., das Dehydrodieugenol, $C_{20}H_{32}O_4$, erhält man innerhalb 24 Stunden, wenn man den Pilzauszug durch 20 ccm officineller Eisenchloridlsg., D. 1,26, ersetzt; das Hindurchleiten von Luft ist hier natürlich überflüssig. Das Rohprod. wird in beiden Fällen durch Auflösen in 95% ig. A., Fällen der Lsg. mit W. u. Umkrystallisieren des Nd. aus 50% ig. A. gereinigt. Ausbeute 20—25% des Eugenols. Farblose, mkr. Tafeln von charakteristischem Aussehen, F. 105—106° (korr.), unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg. und verd. Alkalilauge; die alkoh.

Lsg. wird durch FeCl_3 blau gefärbt. — *Diacetylderivat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6$, kleine, weiße Prismen, F. 91—92°, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., reduziert wss. KMnO_4 -Lsg. in der Kälte, wird in alkoh. Lsg. durch FeCl_3 nicht gefärbt. — *Dibenzoylderivat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6$, farblose, mk. Nadeln, F. 170—171° (korr.), unl. in W., swl. in k. A., l. in Ä., Bzl. und Chlf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1413—15. [29/6*]; Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 49—54. 16/7.) DÜSTERBEHN.

William Henry Perkin, jun. und William Jackson Pope, Versuche zur Synthese der 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.; C. 1906. II. 236.) Zur Darst. von 1-Methylcyclohexyl-4-carbinol läßt man die Lsg. von 30 g 1-Methylcyclohexan-4-carbonsäureäthylester in 150 ccm A. zu 30 g Natrium in erbsengroßen Stücken fließen, das auf 80° erwärmt ist; man steigert die Temperatur auf 130°, löst noch vorhandenes Na in A., verdünnt mit W. und zieht mit Ä. aus; $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$, Fl., Kp.₇₆₈ 197—198°. — 1-Methylcyclohexyl-4-carbinylbromid entsteht aus dem Carbinol, wenn man dessen Lsg. im doppelten Volumen einer bei 0° gesättigten Lsg. von HBr in Eg. erst 2 Stdn. auf 100° und dann 1 Stde. auf 120° erhitzt; man verdünnt dann mit W. und zieht mit Ä. aus; $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Br}$, Öl, Kp.₁₅₀ 135—137°, destilliert auch unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt. — 1-Methylcyclohexyl-4-essigsäure kann aus dem Bromid über das Cyanid oder durch Einw. von Magnesium u. CO_2 erhalten werden; am besten aber reduziert man β -Brom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure (s. unten), in A. gel., mit Essigsäure und Mg-Spänen unterhalb 35°, destilliert das Prod. mit Dampf, neutralisiert das Destillat mit Na_2CO_3 , oxydiert mit KMnO_4 bis zur bleibenden Rotfärbung, filtriert, engt ein und säuert an; $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ bildet farblose Tafeln aus verd. Ameisensäure, F. 73—74°, ll. in organischen Mitteln, fast unl. in k. W. Silbersalz, $\text{Ag}\cdot\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2$, weißer, schnell krystallinisch werdender Nd. — Zur Bromierung vermischt man 3,5 g der S. im Einschlußrohr mit 5 g PCl_5 , fügt nach beendeter Rk. 4 g Brom hinzu und erhitzt das nun geschlossene Rohr 10 Stdn. in sd. W.; das Prod. wird mit 3 Volumina Ameisensäure (D. 1,22) 1 Stde. lang erhitzt u. die α -Brom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$, mit W. gefällt; Blättchen aus Ameisensäure, F. 78°. — α -Brom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Br}$, entsteht bei 3-tägigem Stehen der Lsg. der S. in 10⁰/₁₀ig. alkoh. H_2SO_4 ; fast farbloses Öl. — β -Brom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$, erhält man beim Auflösen der β -Oxymethylcyclohexylessigsäure in rauchender HBr oder nach WALLACH (LIEBIGS Ann. 353. 284; C. 1907. II. 236) aus Methylcyclohexylidenessigsäure und HBr, Prismen aus PAe., F. 87°. — α -Oxy-1-methylcyclohexylessigsäure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$, aus der α -Bromsäure bei $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit wss. Na_2CO_3 oder KOH, farblose Tafeln aus Ä., F. 148°, wl. in k. W., etwas l. in sd. W.; wird durch konz. H_2SO_4 bei 40° unter CO-Entw., bei 60—70° unter SO_2 -Entw. zers. Silbersalz $\text{Ag}\cdot\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2$, weißer Nd. — 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$, entsteht bei 3-stünd. Digerieren von 25 g α -Brommethylcyclohexylessigester mit 70 g Diäthylanilin; man löst das Prod. in Ä. und wäscht die Lsg. mit HCl; farbloses Öl, Kp.₁₀₀ 156—158°; bei der Hydrolyse mit methylalkoh. KOH erhält man 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure (?), $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$, Krystalle aus Ameisensäure, F. ca. 70°, erweicht schon bei ca. 63°, ll., in Bzl., PAe., fast unl. in k. W.; enthält, auf diesem Wege dargestellt, stets 1-Methylcyclohexyl-4-essigsäure. (Proceedings Chem. Soc. 24. 145. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1075—85. Juni. Manchester. Univ.) FRANZ.

F. Rochussen, Campher, ätherische Öle und Riechstoffe. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1501—6. 10/7. 1547—56. 17/7. [8/5].) BLOCH.

A. E. Tschitschibabin, *Über das p-Benzhydryltetraphenylmethan*. Wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4709; C. 1905. I. 366) vor einiger Zeit gezeigt hat, ist der von ULLMANN u. BORSUM, sowie von GOMBERG als Hexaphenylmethan beschriebene KW-stoff als *Benzhydryltetraphenylmethan*, $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$, aufzufassen. Für die gegenseitige Stellung der Triphenylmethyl- und der Benzhydrylgruppe wurde in Analogie mit bekannten Kondensationsrkk. die p-Stellung angenommen. Durch Synthese des KW-stoffes weist der Vf. die Richtigkeit seiner Voraussetzung nach. Das aus Benzoylchlorid und Triphenylmethan gewonnene *p-Benzoyltriphenylmethan* gibt mit Phenylmagnesiumbromid das *p-Benzhydryltriphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. Aus diesem oder dem entsprechenden Chlorid wird mittels Anilinhydrochlorid in essigsaurer Lsg. das salzsaure *Amino-p-benzhydryltetraphenylmethan*, $(C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, HCl erhalten, aus dem sich durch Diazotieren und Reduktion der Diazoverb. der obige KW-stoff gewinnen läßt.

Wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3969; C. 1907. II. 1844) kurz mitgeteilt hat, wird das *p-Benzoyltriphenylmethan*, $(C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Benzoylchlorid und Triphenylmethan in CS_2 in Ggw. von $AlCl_3$ erhalten. Auf die jetzt mitgeteilte ausführliche Darstellungsvorschrift für dieses Keton muß hier verwiesen werden. Das Keton wurde aus Bzl. in farblosen Krystallen vom F. 164° erhalten, die sich an der Luft gelblich färben. Aus h. Eg. schieden sich bisweilen Krystalle aus, die bei 150° zunächst schm., dann wieder erstarren und schließlich den F. 164° zeigten; in ihnen scheint eine zweite Modifikation vorzuliegen. — Kocht man eine äth. Lsg. von Phenylmagnesiumbromid mit p-Benzoyltriphenylmethan, so erhält man das *p-Benzhydryltriphenylcarbinol*. Das rohe Carbinol scheidet sich aus Bzl. in benzolhaltigen Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus CS_2 bei 92 bis 93° schm., bei höherer Temp. das Krystallbenzol unter Orangefärbung verlieren. Es ist ll. in h. Bzl., Essigester und A. Aus letzterem wird es in farblosen, benzolfreien Krystallen vom F. 135 — 137° erhalten. — *Äthyläther*, $C_4H_{10}O$, aus dem Carbinol und A. in Ggw. von Acetylchlorid; Krystallpulver aus Essigsäureamylester oder Bzl., prismatische Krystalle aus Essigester, F. 186° ; ll. in h. Bzl. und Essigsäureamylester, zll. in k. Bzl., h. Essigester und h. Eg. — Beim Durchleiten von HCl durch die Eg.-Lsg. des Äthers oder des Carbinols, sowie bei der Einw. von Acetylchlorid auf den Äther oder das Carbinol wird das Chlorid $(C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_4 \cdot CCl(C_6H_5)_2$ erhalten. Farbloses Krystallpulver, F. ca. 142° unter Zers. l. in h. Eg., gibt mit W. das Carbinol. — *Bromid*, $C_{23}H_{28}Br$, aus dem Äther durch HBr in Eg. Krystallpulver, F. ca. 140° , wl. in Essigsäure.

Kocht man eine Eg.-Lsg. des Chlorids mit salzsaurem Anilin, so erhält man das *Amino-p-benzhydryltetraphenylmethan*, das über das saure Sulfat gereinigt wird; Krystallpulver aus Essigester + PAe., F. 195 — 198° unter Zers., sl. in Bzl., Eg., Essigester. — HCl-Salz, in W. swl. — $C_{23}H_{28}N \cdot H_2SO_4$. Nadeln aus h. Eg. + wenig H_2SO_4 , F. 194 — 196° unter Zers. — Das aus dem sauren Sulfat in Eg. + konz. H_2SO_4 durch Amylnitrit erhaltene Diazoniumsulfat ist nicht explosiv, zers. sich bei 120° und gibt mit Dimethylamin und β -Naphthol rote Farbstoffe. — Beim Kochen des Diazoniumsulfats mit A. wurde neben einer Verb. von 184° das *p-Benzhydryltetraphenylmethan* erhalten; Krystalle aus Essigsäureamylester, F. 227° ; ll. in Bzl. und Essigsäureamylester. Der KW-stoff erwies sich nach seinen Eigenschaften und denjenigen seiner Derivate (Bromid, Carbinol) als identisch mit dem KW-stoff von ULLMANN und BORSUM. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2421—28. 11/7. [22/6.])

SCHMIDT.

Ladislaus von Szathmáry de Szachmár, *Die Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse des Diphenylaminblaus und Triphenylpararosanilinchlorhydrats*. Es wurde die Löslichkeit der genannten beiden Farbstoffe in Methyl-, Äthyl-, u. Amyl-

alkohol und in Aceton und Anilin bestimmt. *Diphenylaminblau* löst sich bei 23° in CH_3OH zu 0,385%, in Äthylalkohol zu 0,23%, in Amylalkohol zu 0,049%, in Aceton zu 0,177%, in Anilin zu 0,395%. *Triphenylparosanilinchlorhydrat* löst sich bei 23° in CH_3OH zu 0,447%, in Äthylalkohol zu 0,285%, in Amylalkohol zu 0,11%, in Aceton zu 0,19%, in Anilin zu 0,518%. (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 215. 1/7. Budapest.) HENLE.

H. Duval, *Untersuchungen über die Bisazokörper*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1222; C. 1907. II. 406.) Die o-Diaminoderivate der Diphenylmethan-p,p-dicarbonssäure, des Diphenylmethan-p,p-dinitrils und des p,p-Diacetyldiphenylmethans bilden wie der o,o-Diaminodiphenylmethan-p,p-dicarbonssäureäthylester bei der Einw. von HNO_3 ausschließlich Bisazokörper, während aus HNO_3 u. den o-Diaminoderivaten des Diphenylmethans und Diacetyldiaminodiphenylmethans ein Gemisch von Phenol u. Bisazoverb. von wechselnder Zus. entsteht. — *Bisazodiphenyl-*

methandicarbonssäure, $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$, in krystallinischer Form erhalten durch Auflösen des Reaktionsprod. in Pyridin und Trocknen des resultierenden, in Pyridin swl., in W. l. Pyridinsalzes bei 120°, F. oberhalb 300°, unl. in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin. — *Bisazo-*

diphenylmethandinitril, $\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$, Krystalle aus Pridin, F. oberhalb 350°, unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, swl. in Pyridin. —

Bisazodiacetyldiphenylmethan, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, lebhaft gelbe Krystalle aus Pyridin, zers. sich gegen 300°, wl. in Eg., Pyridin und Xylol, unl. in Alkohol und Äther. — *Bisazodiacetyldiaminodiphenylmethan*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot$

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, rote Krystalle aus Pyridin, F. oberhalb 300°, swl. in Eg. und Pyridin, unl. in Ä. u. Chlf. — Der Eintritt elektronegativer Gruppen in den Diphenylmethanring scheint demnach die B. der Bisazokörper zu begünstigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1407—9. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

Latham Clarke und **C. Loring Jackson**, *Rosocyanin*. SCHLUMBERGER (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 5. 194) hat zuerst Darst. und Eigenschaften der bei der Einw. von Borsäure und einer starken S. auf Curcumin in alkoh. Lsg. entstehende Verb. beschrieben und hat diese wegen der zinnoberroten Färbung ihrer Lsg. und der blauen Färbung ihrer Salze *Rosocyanin* genannt. SCHLUMBERGER sowohl wie IVANOW-GAJEWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 194) haben festgestellt, daß die Verb. kein B enthält. SCHLUMBERGER hat das Rosocyanin nicht analysiert, IVANOW-GAJEWSKI konnte aus den erhaltenen Zahlen (weil von sehr unreinem Curcumin ausgegangen wurde) keine befriedigende Formel berechnen.

Vff. haben durch Erhitzen von reinem Curcumin mit Bor- und Schwefelsäure in alkoh. Lsg. Rosocyanin dargestellt. Die Angabe der früheren Autoren, daß Rosocyanin kein B enthält, wurde bestätigt gefunden. Die Zus. der Verb. entspricht der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Rosocyanin ist demnach isomer mit dem Curcumin (vgl. JACKSON u. CLARKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1712; 39. 2269; C. 1905. II. 1096; 1906. II. 432). Während Curcumin zwei Reihen von Salzen, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{M}$ und $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{M}_2$, bildet, konnte beim Rosocyanin nur ein Alkalisalz, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{M}$, erhalten werden. Daraus ist zu schließen, daß eine der beiden OH-Gruppen des Curcumins an der Rosocyaninbildung teilnimmt. Daß dies die schwächer saure OH-Gruppe ist, geht daraus hervor, daß auch der Monomethyläther, der aus dem mit K_2CO_3 erhaltenen K-Salz des Curcumins entsteht, die Rosocyaninrk. gibt. Dieses *Monomethylroso-*

cyanin bildet, wie zu erwarten, keine Salze. Daß das stärker saure OH des Curcumins sich am Benzolring befindet, d. h. das Vanillinhydroxyl ist, ist daraus zu schließen, daß bei der Oxydation von Monomethylcurcumin *Veratrinsäure*, $C_8H_8(OCH_3)_2CO_2H$, gebildet wird. Das schwächere, an der Rosocyaninrk. beteiligte OH muß sich in der Seitenkette befinden, eine Anschauung, die dadurch gestützt wird, daß der *Dimethyläther des Curcumins*, $C_{14}H_{16}O_4(CH_3)_2$, kein Rosocyanin gibt, wohl aber *Protocurcumin*, $C_8H_8(OH)_2C_7H_7O_2$. Bei der B. des Rosocyanins wird wahrscheinlich die eine OH-Gruppe in die Oxydform übergeführt. *Dihydrocurcumin*, $C_{14}H_{16}O_4$, gibt die Rosocyaninrk. nicht. Beim Stehen mit wss. KOH wird Rosocyanin in kurzer Zeit wieder in Curcumin zurückverwandelt, und unter gleichen Bedingungen geht Monomethylrosocyanin in Monomethylcurcumin über. Hydroxylamin wirkt auf Rosocyanin nicht ein. Eine Strukturformel des Rosocyanins beabsichtigen Vff. erst aufzustellen, wenn weitere Unterss. über Curcumin eine sichere Basis dafür bieten.

Um die Frage zu beantworten, warum nur Borsäure die Rosocyaninrk. gibt, versuchten Vff., die Zwischenprodd. zu isolieren, die bei der B. des Rosocyanins aus Curcumin entstehen. Durch Einw. von Borsäure u. A. (ohne H_2SO_4) auf Curcumin hat SCHLUMBERGER (l. c.) eine rote Substanz erhalten. Vff. fanden, daß zwei rote Prodd. bei dieser Rk. entstehen. Die beständigere erhält man durch Fällen mit W. Sie ist tief zinnoberrot gefärbt u. enthält kein B. Ihre Zus. entspricht der Formel $C_{14}H_{14}O_4$. Daß kein Gemisch von Curcumin und Rosocyanin vorliegt, geht daraus hervor, daß die Verb. in A. leichter l. ist, als die genannten Verb., und daß sie ein von den Acetylderivaten des Curcumins und Rosocyanins verschiedenes Acetylderivat gibt. Vff. nennen diese Verb. *Rubrocurcumin*. Ein anderes Reaktionsprod. erhält man, wenn man die alkoh. Lsg. von Borsäure und Curcumin, nach Eintritt der Rk., nicht mit W., sondern mit Ä. fällt. Es ist dunkler gefärbt als Rubrocurcumin, aber äußerlich kaum von diesem zu unterscheiden. Wahrscheinlich ist es ein *Additionsprod. von Borsäure und Curcumin*, doch konnte es noch nicht analysenrein erhalten werden. Daß kein Gemisch von Borsäure mit Curcumin, Rubrocurcumin oder Rosocyanin vorliegt, geht daraus hervor, daß die Verb. beim Stehen in eine wachsartige M. übergeht, eine Eigenschaft, die keine der drei Substanzen zeigt. Durch W. wird sie sofort in Borsäure und Rubrocurcumin zerlegt. Es ist zweifellos, daß beim Übergang von Curcumin in Rosocyanin zuerst dieses Additionsprod. gebildet wird. Doch steht es noch nicht fest, ob das letztere direkt oder über das Rubrocurcumin in Rosocyanin übergeht.

Die Ggw. von W. wirkt sowohl auf die B. von Rubrocurcumin, als auch auf die B. von Rosocyanin ungünstig ein. Rosocyanin entsteht auch, wenn A. durch reines Aceton oder Eg. ersetzt wird. Eg. kann auch die Stelle von H_2SO_4 (oder HCl) vertreten. Ebenso entsteht Rosocyanin, wenn statt einer starken S. Mannit oder Glycerin zugegen ist. Die Borsäure, verstärkt durch den mehrwertigen A., wirkt dann als starke S.

Die Angabe von EMICH (LIEBIGS Ann. 351. 429; C. 1907. I. 1071), daß die zum Nachweis der Borsäure notwendige Blaufärbung durch Alkalien nur bei Papier, Baumwolle oder Leinenfaser, dagegen nicht bei Schafwolle, Seide oder Schießwolle eintrete, und daß deshalb die Curcumark. eine Rk. der Cellulose zu sein scheine, fand bei Verss. der Vff. keine Bestätigung. Die Rosocyaninrk. konnte ohne Schwierigkeit auch bei Verwendung von Wollgeweben erhalten werden.

Experimentelles. *Rosocyanin*, $C_{14}H_{14}O_4$. Darst. 4 g H_2SO_4 (D. 1,84) gießt man in 80 ccm A., fügt 4 g krystallisierte Borsäure und 4 g Curcumin (aus A. gereinigt, F. 178°) hinzu und kocht unter Rückfluß bis zur völligen Lsg. Die tief zinnoberrote Lsg. gießt man noch h. in 400 ccm W., wäscht den Nd. mit W. säurefrei und extrahiert nach dem Trocknen unverändertes Curcumin mit Ä. Die alkoh.

Lsg. des Rückstandes fällt man nochmals durch Eingießen in 2%ig. NaCl-Lsg. und extrahiert den ausgewaschenen und getrockneten Nd. mit Ä., bis das Filtrat farblos abläuft. Ausbeute 80% des angewandten Curcumins, sie kann bei Verwendung von absol. A. bis auf 95% gesteigert werden. Purpurrotes Pulver mit metallischem, gelblichgrünem Schimmer. In Form von Nadeln, wie sie SCHLUMBERGER beschreibt, konnte die Verbindung nicht erhalten werden. Schmilzt nicht. Bei ca. 230° wandelt sie sich in eine grünschwarze Masse um, die in A. unl. ist, sich aber in wss. NaOH mit dunkelblauer, beim Stehen gelbbraun werdender Farbe löst. Beim Erhitzen über 230° verkohlt sie unter B. eines flüchtigen roten, stechend riechenden Öles. L. in A., wl. in Methylalkohol, Aceton, Eg., swl. in Essigester, unl. in Ä., Bzl., Chlf., CCl₄ wird, entgegen der Angabe SCHLUMBERGERS, durch A. nicht zers. In konz. H₂SO₄ löst es sich mit roter Farbe und wird beim Verdünnen mit W. scheinbar unverändert wieder gefällt. Auch konz. HNO₃ gibt rote Lsg., konz. HCl ist ohne Einw. Versetzt man festes Rosocyanin mit wss. NaOH, so entsteht eine bläulich purpurrote Lsg., während die Färbung einer Lsg., die man durch Zusatz von NaOH zur alkoh. Lsg. erhält, der Färbung einer Lsg. von Preußischblau in Oxalsäure gleicht. NH₃ gibt, auch bei Abwesenheit von A., eine preußischblaue Lsg. NH₄·C₁₄H₁₈O₄ entsteht als blauer Nd. beim Einleiten von trockenem NH₃ in alkoh. Rosocyaninlsg. K·C₁₄H₁₈O₄ fällt als Nd. aus, wenn man eine konz. Lsg. von Rosocyanin in 25 ccm absol. A. mit einer alkoh. Lsg. von 0,2 g KOH und nach einigen Sekunden 5–6 Tropfen Ä. versetzt. Ist in trockenem Zustande beständig, löst sich leicht in W. mit der charakteristischen Blaufärbung der Rosocyaninsalze. Ba·(C₁₄H₁₈O₄)₂ entsteht als blauer, flockiger Nd. beim tropfenweisen Zusatz von wss. Ba(OH)₂-Lsg. zu alkoh. Rosocyaninlsg., swl. in W., unl. in A. Eine wss. Lsg. des K-Salzes des Rosocyanins gibt mit CaCl₂, BaCl₂, MgSO₄ dunkelblaue Ndd., mit ZnSO₄ blauschwarzen, mit NiNO₃ dunkelpurpurfarbigen, mit FeCl₃, Al₂(SO₄)₃ und Cr₂(SO₄)₃ dunkelrote, mit HgCl₂ purpurfarbigen, mit Pb(C₂H₃O₂)₂ dunkelblauen, mit AgNO₃ dunkelpurpurfarbigen Nd.

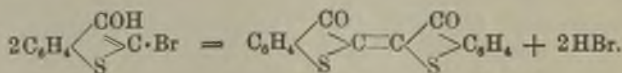
Acetrosocyanin, C₁₄H₁₈(C₂H₃O)₂O₄. B. 2 g Rosocyanin erhitzt man 8 Stdn. lang mit 30 g Essigsäureanhydrid auf 60°. Amorphes, schwarzbraunes Pulver, schm. nicht, wandelt sich aber bei 250° in eine braunrote, in A. unl. Substanz um, die von Alkalien nicht beeinflusst wird. Sil. in Chlf., l. in A., wl. in Aceton, fast unl. in Ä., Bzl., Lg. Konz. H₂SO₄ löst teilweise mit hellroter Farbe, konz. HNO₃ gibt langsam eine gelbe Lsg. Alkoh. KOH zers. schnell, wss. NaOH langsam unter B. einer grünen, bald gelb werdenden Lsg. — *Rubrocurcumin*, C₁₄H₁₄O₄. B. Ein Gemisch aus 2 g Curcumin, 2 g Borsäure u. 20 g 95%ig. A. läßt man über Nacht bei Zimmertemp. in verschlossener Flasche stehen, gießt die entstandene rote Lsg. in 100 ccm W., wäscht den Nd. mit W. borsäurefrei und trocknet im Exsiccator. Zinnoberrotes Pulver. Geht bei 200–240°, sehr schnell beim Erwärmen mit verd. H₂SO₄, in Rosocyanin über. Bei mehrwöchentlichem Stehen bei Zimmertemp., schnell beim Kochen mit W., wird es in Curcumin zurückverwandelt. Gibt mit wss. Alkalien purpurfarbige, im Ton rötere Lsgg. als Rosocyanin. Die Lsgg. werden bald braun, wahrscheinlich infolge der Umwandlung in Curcumin. Bei 8-stdg. Stehen mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid bei Zimmertemp. entsteht *Acetrubrocurcumin*, C₁₄H₁₈(C₂H₃O)₂O₄. Orangegelbe, prismatische Nadeln (aus A.), F. 245°, ll. in Aceton, Chlf., etwas l. in Methylalkohol, Ä., Eg., wl. in k. A., Bzl., unl. in Lg. Wss. NaOH wirkt in der Kälte nicht ein und versetzt beim Erwärmen, wahrscheinlich unter Umwandlung in Curcumin. — *Monomethylcurcumin*, C₆H₅(OCH₃)₂C₇H₇O₃. B. 5 g K₂CO₃ und 5 g Curcumin kocht man 1/2 Stde. lang mit 100 ccm 99%ig. A. u. versetzt die filtrierte tiefrote Lsg. allmählich mit 300 ccm Ä. 3 g des so erhaltenen Monokaliums Salzes löst man in 10 ccm absol. Methylalkohol, fügt 10 g CH₃J hinzu u. schüttelt 2 Tage lang in einer Schüttelmaschine.

Nach 2-tägigem Stehen in der Kälte filtriert man, verdampft das Filtrat im Vakuum, wäscht den Rückstand nach 2-tägigem Stehen mit W. J-frei, löst in reinem Ä., verdampft im Vakuum und tropft eine alkoh. Lsg. des Rückstandes in 20%ig. NaCl-Lsg. ein. Kleine, orangegelbe Nadeln, F. 145°, l. in Ä., Chlf., Aceton, Bzl., Eg., etwas l. in Ä., fast unl. in Lg., CCl₄. Löst sich in wss. NaOH, aber nicht in Sodalslg. Löst man 1 g Monomethylcurcumin in einem Gemisch aus 10 g absol. Ä., 0,5 g konz. H₂SO₄ und 0,5 g Borsäure und fällt nach 1/2-stdg. Erwärmen durch Eingießen in viel W., so erhält man *Monomethylrosocyanin*, C₁₅H₁₀O₄. Dem Rosocyanin sehr ähnliches, purpurfarbiges Pulver mit metallischem, gelblichgrünem Schimmer, l. in Ä., Aceton, Eg. mit zinnoberroter Farbe, fast unl. in Ä., unl. in Bzl., Lg., W. Konz. H₂SO₄ löst mit roter, allmählich braun werdender Farbe, konz. HNO₃ mit gelbbrauner, konz. HCl langsam mit roter Farbe. Alkalien wirken zunächst nicht ein, lösen aber bei längerem Stehen, wahrscheinlich unter B. eines Salzes des Monomethylcurcumins.

Protocurcumin, C₆H₃(OH)₂C₇H₇O₃, eine Verb., die durch Entfernung einer CH₃-Gruppe aus dem Curcumin entsteht, und zum Curcumin in derselben Beziehung steht, wie Protocatechusäure zur Vanillinsäure (wird später genau beschrieben), gibt mit Borsäure, H₂SO₄ und Ä. gleichfalls eine zinnoberrote, durch Alkalien blau werdende Lsg., der Dimethyläther des Curcumins und Dihydrocurcumins geben dagegen keine merkbare Rk. beim Erwärmen mit Borsäure, H₂SO₄ und Ä. (Amer. Chem. Journ. 39. 696—719. Juni. [2/1.] Cambridge. Chem. Lab. of HARVARD Univ.)
ALEXANDER.

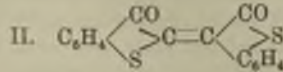
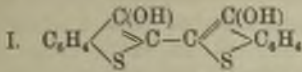
P. Friedlaender, *Über indigoide Farbstoffe*. (I. Mitteilung.) Theoretisches siehe vorläufige Mitteilung Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 772; C. 1908. I. 1462. Die bisher dargestellten indigoide Farbstoffe sind sämtlich aromatischer Natur und gehören der Thionaphthen-, Thionaphthenindol-, Acenaphthenindol-, Acenaphthenthionaphthen-, Naphthalinindol- und Benzolindolreihe an. Sie sind durchgängig wl. in den gebräuchlichen, niedrig siedenden Lösungsmitteln, lassen sich aus hochsiedenden (Nitroblz., Solventnaphtha etc.) in schönen, meist metallglänzenden Krystallen erhalten und bei höherem Erhitzen, selbst bei gewöhnlichem Druck, unter nur geringer Zers. sublimieren. Die Farbe des Dampfes ist stets rot, bezw. gelbstichiger als die der Lsg. Die Lsgg. zeigen ein dem Indigblau verwandtes Absorptionsspektrum. Mit alkal. Reduktionsmitteln, wie Na-Hydrosulfit u. Soda, bezw. NaOH, geben sie alkalil. Leukokörper, welche in Berührung mit Luft wieder die ursprünglichen Farbstoffe regenerieren und Textilfasern in der Küpe färben. Die Nuancen dieser Küpenfärbungen variieren stark. Es liegt bereits eine ganze Farbenskala vor, von Orangegeb und Braun durch Scharlachrot, Blaurot, Violett, Blau, Grünblau bis Grün-schwarz. — Verhalten gegen Alkalien s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1035; C. 1908. I. 1785.

2,2-Bisthionaphthenindigo (*Thioindigo*) läßt sich außer durch Oxydation von Oxythionaphthen durch Mischen einer Lsg. von Bromoxythionaphthen in verd. Ä. mit einer konz. Lsg. von Na-Acetat darstellen. Ebenso wie Acetat wirken verschiedene basische Salze oder HBr-bindende Substanzen, wie Pyridin etc.:



Die Rk. läßt sich auch auf die Naphthalinreihe ausdehnen. 2,4-Dibrom- α -naphthol gibt mit Acetat in w. alkoh. Lsg. *Bis-4-brom-2-naphthalinindigo*. Ferner entsteht Thioindigo durch Erhitzen von 2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen in trockenem Zustand oder in Nitroblz. etc. auf 140—150° unter Br-Abspaltung, weiter durch Einleiten von H₂S in eine Eg.-Lsg. von Thionaphthenchinonanilid. — Die

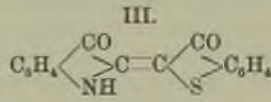
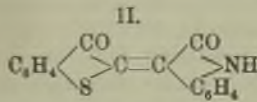
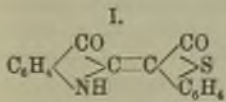
Oxydation von Oxythionaphthen in alkal. Lsg. verläuft in zwei Phasen; intermediär entsteht *Thioindigoweiß* (I.), das aus k. wss. Oxythionaphthenlsg. mit FeCl_3 oder durch Reduktion von Thioindigo mit alkal. Hydrosulfit und Ansäuern der schwach gelben Küpe darstellbar ist; fast unl. in W., zll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.



mitteln. Ll. in verd. NaOH ; die Lsg. bedeckt sich an der Luft mit einer roten Blume. Konz. NaOH fällt aus ihr ein im Überschuß zwl. Na -Salz. — Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht *Diacetylthioindigoweiß*, $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_3\text{S}_2(\text{COCH}_3)_2$, das sich auch durch Kochen von Thionaphthenindigo mit der 15–20-fachen Menge eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Eg. unter allmählichem Zusatz von Zinkstaub bis zur Entfärbung darstellen läßt; farblose, diamantglänzende Nadeln (aus sd. Xylol), F. 240° ; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2,3-Bisthionaphthenindigo (*Thioindirubin*), $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$ (II.), entsteht aus gleichen Teilen Oxythionaphthen und Thionaphthenchinon in w. Eg. mit etwas HCl ; feine, rote Nadeln (aus ca. 30 Tln. sd. Xylol), F. $205\text{--}207^\circ$; sublimiert in orangeroten Dämpfen. Unzers. l. in konz. H_2SO_4 mit gelblicher Farbe. (Monatshefte f. Chemie 29. 359–74. 25/5. [19/3.*].) HÖHN.

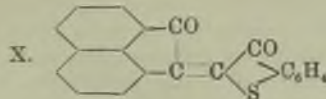
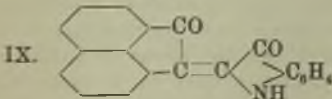
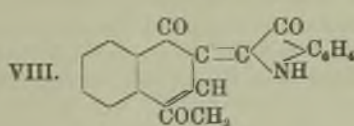
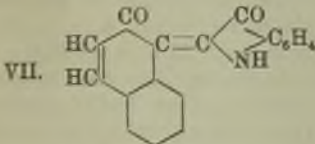
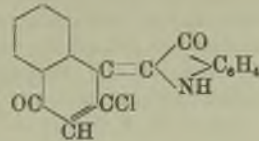
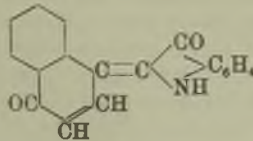
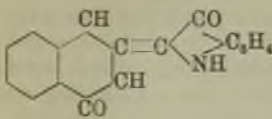
A. Bezdrík und P. Friedlaender, *Über indigoide Farbstoffe*. II. Mitteilung. (Vgl. vorstehendes Ref.) An Stelle des schwer zu reinigenden *Indoxyls* wurde eine technische Indoxylätznatronschmelze (aus Phenylglycin, NaOH u. NaNH_2) von bestimmtem Indoxylgehalt angewandt. — Durch Versetzen einer filtrierten Lsg. von 13,3 g einer 20,5%ig. Indoxylschmelze in 50 ccm 50%ig. Essigsäure mit einer Lsg. von 3,5 g Thionaphthenchinon in 50 ccm Eg. und etwas HCl entsteht *3-Thionaphthen-2-indolindigo*, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{NS}$ = I.; violett-schwarze, metallglänzende, breite



IV.

V.

VI.



Nadeln (aus Xylol), F. $247\text{--}250^\circ$; sublimiert bei höherem Erhitzen fast unzerst. Wl. in A., Ä., Bzl., etwas leichter in h. Xylol, Eg. und Chlf. Konz. H_2SO_4 löst

schmutziggrün ohne Veränderung, mit rauchender H_2SO_4 entsteht unter Rotviolett-färbung eine in W. l. Sulfosäure; die wss. Lsg. derselben wird von Soda entfärbt; beim Ansäuern kehrt die Farbe zurück. Der Farbstoff selbst wird von Alkalien leicht angegriffen; mit NaOH entsteht zunächst ohne Zers. eine grüne Lsg., aus der sich beim Erwärmen unter Entfärbung das weiße, krystallinische Na-Salz des 2-Oxythionaphthaldehyds abscheidet. — Oxythionaphthen und Isatin kondensieren sich sehr leicht bei der Einw. von verd. Alkalien oder SS., am besten in Eg. mit etwas HCl zu 2-Thionaphthen-2-indolindigo, $C_{16}H_9O_3NS$ = II. (als Thioindigoscharlach im Handel). Lange, rote Nadeln (aus h. Nitroblz.), schm. noch nicht bei 270° ; verwandelt sich bei starkem Erhitzen fast ohne Zers. in einen orangegelben Dampf und sublimiert in Nadeln. Fast unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in sd. Die Lsgg. sind gelbstichig rosa; das Spektrum zeigt einen Streifen im Blaugrün. H_2SO_4 löst ohne Veränderung mit violettstichig brauner Farbe; mit rauchender H_2SO_4 entsteht eine in W. l. Sulfosäure. Alkal. Hydrosulfit gibt eine schwach gelbliche Küpe.

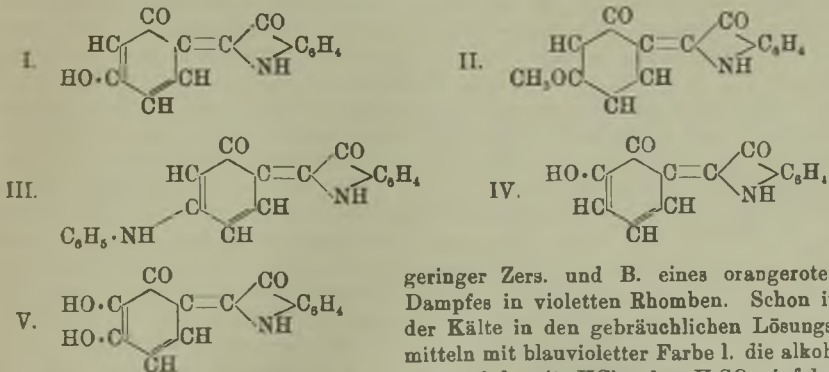
2-Thionaphthen-2-indolindigo, $C_{16}H_9O_3NS$ = III., entsteht nach Versuchen von J. Klaber, besser als nach der früheren Methode, aus Isatinchlorid und Oxythionaphthen in Bzl. Es empfiehlt sich hier und in ähnlichen Fällen (s. u.), die durch Erhitzen von Isatin und PCl_5 erhaltene Lsg. direkt zu benutzen; das im Bzl. gel. $POCl_3$ wirkt als Kondensationsmittel. Ferner erhält man III. aus Oxythionaphthen und α -Isatinanilid beim Erhitzen in Petroleum oder Kochen mit Essigsäureanhydrid. — 2-Naphthalin-2-indolindigo, $C_{18}H_{11}O_2N$ = IV., entsteht wie aus α -Naphthol und Isatinanilid in Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Bei der Einw. von Isatinchlorid auf α -Naphthol in Bzl. entsteht gleichzeitig der isomere Farbstoff V., der von IV. mittels h. verd. Sodalg., worin er schwach grün l. ist, getrennt werden kann; V. bildet dem $KMnO_4$ ähnliche Prismen (aus Eg.) in indifferenten Lösungsmitteln (Bzl.-KW-stoffe, Chlf., Ä.) etwas schwerer als das indigoide Isomere mit carminroter, in Eg. mit violetter Farbe l. Zers. sich mit sd. NaOH unter Gelbfärbung. Mit h. Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat entsteht eine Acetylverb.; braungelbe Nadeln (aus Eg.), wird durch h. alkoh. HCl leicht zum ursprünglichen Farbstoff verseift. — Ein ähnlicher *p*-chinoider Farbstoff, $C_{18}H_{11}O_2NCl$ = VI., entsteht aus Isatin und 2-Chlor- α -naphthol; dunkle, messingglänzende Prismen (aus Eg.).

1-Naphthalin-2-indolindigo, $C_{18}H_{11}O_2N$ = VII., aus Isatinchlorid u. β -Naphthol; schwarzviolette glänzende Nadeln (aus h. Xylol), gut l. in h. organischen Lösungsmitteln mit trüb grünstichig blauer Farbe. Konz., k. H_2SO_4 löst zunächst unverändert mit grünstichig blauer Farbe; rauchende H_2SO_4 zerstört den Farbstoff, ebenso h. verd. SS. und Alkalien. Gelbstichig grün l. in w. Sodalg. und daraus durch Säuren wieder fällbar. Das Spektrum zeigt einen breiten Absorptionsstreifen von Orange bis Gelbgrün. — 4-Methoxy-2-naphthalin-2-indolindigo, $C_{19}H_{13}O_3N$ = VIII., aus α -Isatinanilid und Monomethyl-1,4-dioxynaphthalin in $2\frac{1}{2}$ Thn. w. Essigsäureanhydrid; blauschwarze Nadeln (aus Solvent Naphtha), swl. in Lg., A. u. Ä., etwas leichter in h. Eg., Chlf. in Bzl.-KW-stoffen. Unverändert l. in k., konz. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe; Sulfurierung tritt auch beim Erwärmen nicht ein. Beständig gegen k., konz. und h. verd. NaOH; wird erst durch h., konz. NaOH gespalten. — Durch Vereinigen der h. Eg.-Lsgg. von Indoxyl u. Acenaphthenchinon entsteht Acenaphthenindolindigo, $C_{20}H_{11}O_3N$ = IX.; feine, kupferglänzende Nadeln (aus h. Xylol oder Eg.); schm. beim Erhitzen und geht dann unter geringer Zers. in einen rötlich orange gefärbten Dampf über. Swl. in Ä., A., Lg., besser in h. Chlf., Eg., Bzl.-KW-stoffen mit rotvioletter Farbe. Gelbstichig grün l. in k., konz. H_2SO_4 ; beim Erwärmen entsteht unter Blaufärbung eine in verd. H_2SO_4 wl., in W. rotviolett l. Sulfosäure. Mit NaOH in Alkohol entsteht eine gelbe Verb., mit alkal. Reduktionsmitteln eine schwach gefärbte Küpe. — Acenaphthenthionaphthenindigo,

$C_{30}H_{14}O_2S = X$, aus Acenaphthenchinon u. Oxythionaphthen in h. Eg. mit etwas HCl; lange, glänzende, ziegelrote Nadeln (aus Nitroblz.), verwandelt sich bei starkem Erhitzen in einen gelbstichig orangeroten Dampf. Fast unl. in k. Ä., A., Bzl., Chlf., Eg., wl. in h. Xylol. Unverändert l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe. Mit alkal. Reduktionsmitteln entsteht eine gelbliche, Textilfasern rot färbende Küpe. (Monatshefte f. Chemie 29. 375—86. 25/5. [19/3.*]) HÖHN.

P. Friedlaender u. B. Schuloff, *Über indigoide Farbstoffe*. III. Mitteilung. (Vgl. die vorstehenden Ref.) Isatinchlorid (aus 5 g Isatin, 7,2 g PCl_5 in 50 cem Bzl., s. o.) kondensiert sich mit Resorcin in schwach w. Bzl. zu 4-Oxybenzol-2-indolindigo, $C_{14}H_8O_3N$ (I); bronzeglänzende, dunkelvioletten Nadelchen (aus h. A.), zll. in A., Eg., Essigester u. Ä. mit violetter Farbe, rotviolett in Bzl.-KW-stoffen. Unl. in W. u. Lg., ll. in h. Nitrobenzol. Zers. sich beim Erhitzen fast vollständig. Violett l. in k., konz. H_2SO_4 ; beim Erwärmen entsteht eine in W. l. Sulfosäure. Soda, schwieriger Na-Acetat, l. blauviolett, ebenso sehr wenig verd. NaOH. Bei Zusatz von etwas mehr NaOH schlägt die Farbe nach hell Grünlichgelb um, kehrt aber bei starkem Verdünnen mit W., besser bei Zusatz von $NaHCO_3$ wieder, u. SS. fallen den unveränderten Farbstoff in rotvioletten Flocken wieder aus. Mit w., 10%ig. NaOH erfolgt schnell unter Braunfärbung völlige Zers. — 4-Methoxybenzol-2-indolindigo, $C_{18}H_{11}O_3N$ (II), aus Isatinchlorid und Resorcinmonomethyläther in k. Bzl.; braunviolette Nadelchen (aus A.), F. 162°; verwandelt sich bei höherem Erhitzen fast unzers. in einen orangeroten Dampf; zll. in h. A. und Bzl.-KW-stoffen mit rotvioletter Farbe. Violett l. in konz. H_2SO_4 ; beim Erwärmen entsteht unter Rotfärbung eine Sulfosäure; unl. in Sodalsg., gibt mit Sodalsg. u. Hydrosulfit eine gelbe Küpe. Unzers. l. in verd. NaOH mit hellgelber Farbe; beim Erwärmen der Lsg. erfolgt Zers. unter B. von p-Methoxy-o-oxybenzaldehyd, dessen F. entgegen den Angaben von TIEMANN und PARISIUS bei 41° liegt. Die B. dieses Aldehyds ist ein Beweis für die indigoide Struktur des Farbstoffs; käme dem Körper die entsprechende p-chinoide Formel zu, so müßte sich mit NaOH p-Oxy-o-methoxybenzaldehyd gebildet haben. Farbstoff I. läßt sich durch Schütteln mit Dimethylsulfat methylieren u. liefert dann mit NaOH gleichfalls den p-Methoxy-o-oxybenzaldehyd. Dieses Verhalten macht es sehr wahrscheinlich, daß auch die folgenden Farbstoffe als indigoid aufzufassen sind.

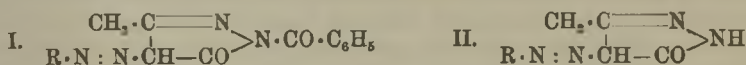
4-Diphenylamin-2-indolindigo, $C_{30}H_{14}O_2N_2$ (III), aus Isatinchlorid und m-Oxydiphenylamin in Bzl.; violette Nadelchen (aus w. A.), sublimiert beim Erhitzen unter



geringer Zers. und B. eines orangeroten Dampfes in violetten Rhomben. Schon in der Kälte in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit blauvioletter Farbe l. die alkoh. Lsg. wird mit HCl oder H_2SO_4 infolge Salzbildung blau. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist kirschrot, wird mit W. blau und läßt bei weiterem Verdünnen den Farbstoff in violetten Flocken fallen. Gegen

Alkalien ist die Verb. beständiger als die Oxyderivate. Hydrosulfit liefert eine gelbliche KÙpe. — *3-Oxybenzol-2-indolindigo*, $C_{14}H_9O_3N$ (IV.), aus Isatin u. Brenzcatechin in Bzl.; violetschwarze Nadeln (aus sd. Eg. oder A.), F. ca. 248° unter Zers. Fast unl. in k. Lg. und Bzl.-KW-stoffen, wl. in sd. Xylol mit carminroter Farbe, etwas leichter l. in sd. Eg. und A. mit violettblauer Farbe. Violett l. in konz. H_2SO_4 ; die blaue Lsg. in Sodalsg. wird mit NaOH grünlichgelb. Eisen- u. chromgebeizte Baumwolle wird kräftig grünblau angefärbt. — *3,4-Dioxybenzol-2-indolindigo*, $C_{14}H_7O_5N$ (V.), aus Pyrogallol und Isatinchlorid; schwarzviolette Nadelchen (aus A.), sublimiert beim Erhitzen in Nadelchen unter Entw. eines orangeroten Dampfes; wl. in Bzl.-KW-stoffen und Chlf., ll. in w. A. und Eg. mit rotvioletter Farbe. Rotviolett l. in verd. Sodalsg. und wenig k., verd. NaOH; mit mehr NaOH wird die Lsg. hell bräunlichgelb. Rotviolett l. in k., konz. H_2SO_4 ; beim Erhitzen entsteht eine in W. l. Sulfosäure. (Monatshefte f. Chemie 29. 387—93. 25/5. [13/3.*]) HÖHN.

Carl Bülow und Friedr. Schaub, *Über Arylazoacetessigesteracylhydrazone und ihre Umwandlung in Abkömmlinge des 3-Methyl-4-arylazo-5-pyrazolons mit einem am primären Stickstoffatom hängenden Säurerest*. In Fortführung der Unterss. von BÜLOW und LOBECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 708; C. 1907. I. 944) und von BÜLOW und SCHAUB (S. 172) haben die Vff. mit Hilfe des Benzoylhydrazins eine Reihe von 1,2-Azoacylhydrazonen des Acetessigesters, $CH_3 \cdot C[: N \cdot NH \cdot CO \cdot R] \cdot CH[: N : N \cdot R'] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, dargestellt, um zu versuchen, sie in 1-Acyl-3-methyl-4-arylazo-5-pyrazolone überzuführen. Es wurden aus den Benzoylhydrazonen der obigen allgemeinen Formel Azopyrazolone (I.) erhalten, in welchen am primären N-Atom des heterocyclischen Ringes der Benzoylrest hängt. Diese Benzoylverb. lassen sich in Benzoesäure und 3-Methyl-4-arylazo-5-pyrazolone (II.) spalten; letztere können aus Arylazoacetessigester und Hydrazin synthetisiert werden.



Aus Anilinazoacetessigester u. Benzoylhydrazin in Eg. wird das *Anilinazoacetessigesterbenzoylhydrazon*, $C_{19}H_{20}O_3N_4$, erhalten; gelbe Nadeln aus A., F. 156°, l. in A., Methylalkohol, Aceton, Bzl., wl. in Lg., unl. in W.; wird von verd. NaOH in der Kälte unverändert gel., in der Wärme in Benzoesäure und das nachfolgend beschriebene Pyrazolon gespalten. — Beim Erwärmen des Hydrazons mit 2%ig. NaOH auf dem Wasserbade entsteht das *3-Methyl-4-anilinazo-5-pyrazolon*, $C_{10}H_{10}ON_4$ (Formel II., $R = C_6H_5$); orangerote Blättchen aus sd. A., F. 199,5—200°. Statt mit NaOH kann die Spaltung auch mittels Na-Acetatlg. erfolgen, doch vollzieht sich der Prozeß langsamer. — Aus *o*-Toluoldiazoniumchloridlg. und Acetessigester wird bei 5° in Ggw. von Na-Acetat u. A. der *o*-Toluidinazoacetessigester, $C_{13}H_{11}O_3N_3$, erhalten; gelbe Nadeln aus verd. A., F. 67°. — Die Azoverb. gibt mit Benzoylhydrazin in Eg. das *o*-Toluidinazoacetessigesterbenzoylhydrazon, $C_{20}H_{22}O_3N_4$; gelbe Nadeln aus A., F. 145—149° unter Zers.; geht beim Umkrystallisieren teilweise in das nachfolgend beschriebene Benzoylpyrazolon über. — Beim Kochen des obigen Hydrazons in alkoh. Lsg. entsteht das *1-Benzoyl-3-methyl-4-o-toluidinazo-5-pyrazolon*, $C_{18}H_{16}O_3N_4$ (Formel I., $R = C_7H_7$). Orangefarbene Schuppen aus A., F. 209°; l. in ca. 250° T. A. — Die Benzoylverb. liefert beim Erwärmen mit NaOH auf dem Wasserbade neben Benzoesäure das *3-Methyl-4-o-toluidinazopyrazolon*, $C_{11}H_{11}ON_4$ (Formel II., $R = C_7H_7$). Orangefarbene Blätter aus A., F. 224—225°. — Das aus *p*-Toluidinazoacetessigester und Benzoylhydrazin in Eg. erhaltene *p*-Toluidinazo-

acetessigesterbenzoylhydrazon, $C_{10}H_{13}O_3N_4$, krystallisiert aus A. in gelben Nadeln vom F. 165°. — Beim Erwärmen mit NaOH geht das Hydrazon in das 3-Methyl-4-p-toluidinazo-5-pyrazolon, $C_{11}H_{13}ON_4$, über; orangefarbene Blätter, F. 196°. — m-Xylidinazoacetessigester, $C_{14}H_{18}O_3N_4$, analog der entsprechenden o-Toluidinverb. aus m-Xylidin dargestellt. Nadeln aus A., F. 121°; l. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — Das aus der Xylidinverb. und Benzoylhydrazin in essigsaurer Lsg. gewonnene m-Xylidinazoacetessigesterbenzoylhydrazon, $C_{11}H_{13}O_3N_4$, wird aus Bzl. durch Lg. krystallinisch gefällt; schm. bei 145–149° unter Umsetzung, wird beim Umkrystallisieren aus A. teilweise unter Pyrazolonbildung zers. — 1-Benzoyl-3-methyl-4-m-xylidinazo-5-pyrazolon, $C_{10}H_{13}O_3N_4$, aus dem Benzoylhydrazon in sd. A.; rotgelbe Nadeln aus A., F. 171–172°. — 3-Methyl-4-m-xylidinazo-5-pyrazolon, $C_{11}H_{14}ON_4$, aus der vorhergehenden Benzoylverb. in sd. ätzalkal. Lsg., Krystalle aus A., F. 190–191°.

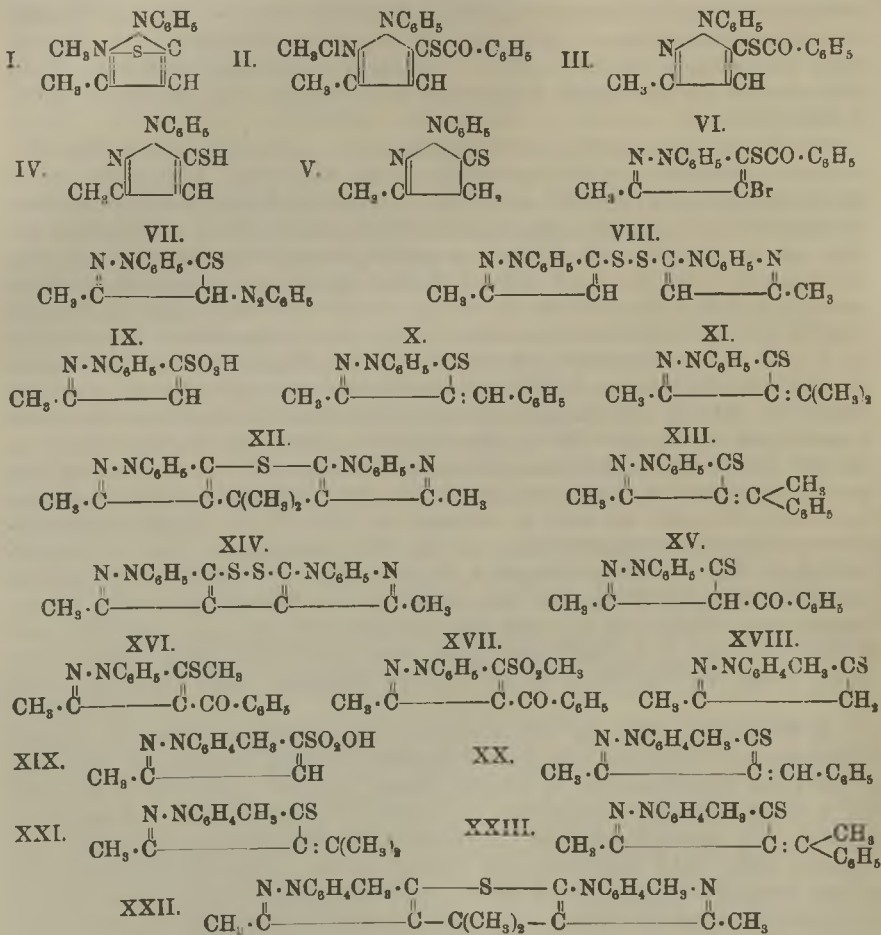
α -Naphthylaminazoacetessigesterbenzoylhydrazon, $C_{23}H_{23}O_3N_4$; aus α -Naphthylaminazoacetessigester und Benzoylhydrazin in Eg. dargestellt. Braungelbe, fadenförmige Krystalle, F. 165–167° unter Zers. — 1-Benzoyl-3-methyl-4- α -naphthylaminazo-5-pyrazolon, $C_{21}H_{16}O_3N_4$; aus dem Benzoylhydrazon in sd. A. Gelblichrote Nadeln aus A., F. 212°. — 3-Methyl-4- α -naphthylaminazo-5-pyrazolon, $C_{14}H_{11}ON_4$. Rotbraune Krystalle aus A., F. 247°. — β -Naphthylaminazoacetessigesterbenzoylhydrazon, $C_{23}H_{21}O_3N_4$. Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 160–164° unter Zers. — 1-Benzoyl-3-methyl-4- β -naphthylaminazo-5-pyrazolon, $C_{21}H_{16}O_3N_4$. Orangefarbene Krystalle aus A., F. 224°. — Beim Erwärmen der Benzoylverb. mit 2%ig. NaOH auf dem Wasserbade wird das Na-Salz des 3-Methyl-4- β -naphthylaminazo-5-pyrazolons u. aus diesem durch Zers. mit CO_2 oder Kochen mit A. die freie Base, $C_{14}H_{11}ON_4$, erhalten; rote Krystalle aus A., F. 237–238°. — Na- $C_{14}H_{11}ON_4$. Krystalle aus verd. NaOH. — Die aus Anthranilsäure gewonnene Diazoniumchloridlsg. gibt mit einer alkoh. Lsg. von Acetessigester in Ggw. von Na-Acetat den Anthranilsäureazoacetessigester, $C_{15}H_{11}O_5N_3$; Krystalle aus verd. A., erweicht bei 154°, F. 162–163°. — Anthranilsäureazoacetessigesterbenzoylhydrazon, aus der eben beschriebenen Verb. u. Benzoylhydrazin in Eg.; gelbe Krystalle aus A., F. 244–245°. — 3-Methyl-4-anthranilsäureazo-5-pyrazolon, $C_{11}H_{10}O_3N_4$, aus dem entsprechenden Benzoylhydrazon in sd. A.; orangefarbene Nadeln aus A., zers. sich oberhalb 280°; wl. in Ä. und Chlf., unl. in Bzl. und Lg.; l. in verd. NaOH und konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2355–66. 11/7. [25/6.] Tübingen. Chem. Lab. der Univ.)

SCHMIDT.

A. Michaelis, Über die Thiopyrazolone. Die bisherigen Verss., die Muttersubstanzen der Thiopyrine und Pseudothiopyrine (LIEBIGS Ann. 331. 197; C. 1905. I. 1161), die Thiopyrazolone, zu isolieren, waren erfolglos. Jetzt ist es gelungen, das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon (IV. oder V.) so darzustellen, daß aus Thiopyrin (I.) und Benzoylchlorid das Chlormethylat des Benzoylthiopyrazolons (II.) und letzteres selbst (III.) dargestellt und verseift wurde. Entsprechend wurde das p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon erhalten. 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon und die entsprechende Tolyverb. konnten auch nach der kürzlich von STÖRMER u. JOHANNSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3701; C. 1907. II. 1628) aufgefundenen Methode mit Phosphorpentasulfid dargestellt werden. Schließlich konnte Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiopyrazolon direkt aus Phenylmethylbenzoyl-5-chlorpyrazol mit Alkalisulfhydrat gewonnen werden. Die Thiopyrazolone verhalten sich ganz wie Thiophenole. Sie bilden Mercaptide, mit Oxydationsmitteln Disulfide, bezw. Sulfosäuren. Wie Jodmethyl bilden sie Pseudothiopyrine. Sie kondensieren sich mit Benzaldehyd und Ketonen. Die Benzalverb. sind im Gegensatz zur Pyrazolonreihe farblos. Die Ketobithiopyrazolone verlieren leicht H_2S unter B. ringförmiger Verbindungen.

Experimenteller Teil. Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon.

(Bearbeitet von Robert Pander.) 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon, $C_{10}H_{10}N_2S$ (V.). 20 g Thiopyrin werden mit 14 g Benzoylchlorid im Vakuum destilliert. Die Fraktion vom Kp_{16} 170–260° wird sofort nochmals destilliert und das Benzoylthiopyrazolon (Kp_{16} 220°) mit Salzsäure 3–4 Stdn. auf 120° erhitzt. Oder 20 g Phenylmethylpyrazolon in 200 g Xylol werden mit 10 g P_2S_5 u. 40 g reinem Sand 1 Stde. gekocht. Farblose monokline Krystalle (von rhombischem Habitus). F. 109–110°; Kp_{760} 294°; swl. in W., ll. in A., sl. in Chlf., wl. in Ä. Verändert sich bei langem Kochen mit A., l. in konz. Salzsäure und in Alkalien. Wird leicht zum Disulfid



oxydiert und entfärbt dabei Permanganat etc. — $C_{10}H_{10}N_2S, HCl$. Durchsichtige Krystalle. F. 145°; l. in konz. HCl . Verliert leicht HCl und wird durch W. gespalten. — $(C_{10}H_9N_2S, HCl)_4PtCl_4$. Gelbes Pulver aus A. + W. Erweicht bei 115°. F. 175°; sl. in A. — $C_{10}H_9N_2S, Ag$. Weißer Nd. mit der berechneten Menge $AgNO_3$. — $C_{10}H_9N_2S, AgNO_3, H_2O$. Weißer Niederschlag mit überschüssigem $AgNO_3$. — $2C_{10}H_9N_2S, AgNO_3, H_2O$. Nd. in ammoniakalischer Lsg. — $(C_{10}H_9N_2S)_2Hg$. Aus dem Thiopyrazolon in Toluol beim Kochen mit gelbem HgO . Krystallinisch. Wird bei 57° durchsichtig. F. 70°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln außer

Lg. — $C_{10}H_9N_3SHgCl$. Entsteht mit $HgCl_2$ in A. Weiße Krystalle aus Toluol. F. 196°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazolon*, $C_{10}H_9N_3SCH_3$. Aus dem Thiopyrazolon in A. mit CH_3J unter Selbsterwärmung. Weiße Krystalle aus A. + Ä. F. 174—175°. Identisch mit Pseudothiopyrinjodhydrat. — *1-Phenyl-3-methyl-5-benzoylthiopyrazolon*, $C_{10}H_9N_3S \cdot CO \cdot C_6H_5$ (II.). Aus Thiopyrin und Benzoylchlorid durch Dest. im Vakuum. Kp.₁₆ 220°. Weiße Nadeln aus Lg. F. 93°; unl. in W. und Alkali, ll. in Ä., Chlf., A. — *1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-benzoylthiopyrazolon* (VI.). Aus vorstehender Verb. und Brom in Eg. Weiße Nadeln aus Alkohol. F. 116°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-benzolsulfothiopyrazolon*, $C_{10}H_9N_3S \cdot SO_2C_6H_5$. Beim Schütteln der alkal. Lsg. des Thiopyrazolons mit Benzolsulfochlorid. Gelbes Öl. — *1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-thiopyrazolon* (VII.). Aus dem Thiopyrazolon in alkoh. Lsg. u. Benzoldiazoniumchlorid. Rote Nadeln aus A.; F. 97°. Mit salpetriger S. bildet das Thiopyrazolon eine Nitrosoverb., die sich aber sofort wieder unter B. des Disulfids zers. — *Disulfid des Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolons*, $C_{10}H_{18}N_4S_2$ (VIII.). Aus dem Thiopyrazolon mit Jodjodkaliumlg. oder einem anderen Oxydationsmittel. Dickes, gelbes Öl; unl. in W. und Alkalien, ll. in organischen Lösungsmitteln, l. in konz. HCl. Liefert mit überschüssigem Jod ein weißes, krystallinisches Monojodderivat. — *1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-sulfosäure* (IX.). Aus dem Thiopyrazolon in verd. alkal. Lsg. mit H_2O_2 . Derbe Krystalle aus Ä., ll. in W. und A.; F. 235°. (Bildet mit Brom eine krystallinische Verb. vom F. 225°) — $C_{10}H_9N_3SO_3Na$. Derbe Prismen aus W. — $(C_{10}H_9N_3SO_3)_2Ba + H_2O$. Krystalle aus W. — *Sulfochlorid*, $C_{10}H_9N_3SO_2Cl$. Aus der Sulfosäure und PCl_5 . Weiße Nadeln; F. 101°; ll. in Ä. und Chlf. — *Sulfamid*, $C_{10}H_9N_3 \cdot SO_2NH_2$. Kleine Prismen aus A.; F. 243°; l. in NaOH. — *Anilid*, $C_{10}H_9N_3SO_2NHC_6H_5$. Nadeln aus A.; F. 127°; ll. in A., Ä., Chlf. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzal-5-thiopyrazolon* (X.). Aus dem Thiopyrazolon u. Benzaldehyd (100° 6 Stdn.). Weiße Nadeln aus A.; F. 183—184°; wl. in Ä., zll. in A., ll. in Chlf. — *1-Phenyl-3-methyl-4-isopropylen-5-thiopyrazolon* (XI.). Aus dem Thiopyrazolon mit 5 Tln. Aceton bei 100° (12 Stdn.). Farblose Nadeln aus A. (wl. in A.); F. 204°; wl. in A. und Ä., zll. in Chlf. Daneben entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{12}N_4S$ (XII.) (ll. in A.). Dicke, kurze Prismen aus A.; F. 176°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-phenylisopropylen-5-thiopyrazolon* (XIII.). Aus dem Thiopyrazolon mit Acetophenon bei 100° (12 Stdn.). Farblose oder gelbliche Nadeln aus A., F. 135 bis 136°, zwl. in A. — *Bis-1-phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon* (XIV.). Aus Phenylmethyl-4-brom-5-benzoylthiopyrazolon beim Erhitzen mit Alkali oder konz. HCl oder aus dem Disulfid durch Dest. im Vakuum. Weiße Nadelchen aus viel A. oder aus Chlf. + A.; F. 198°; wl. in A., Ä., ll. in Chlf. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{18}N_4S_2 \cdot CH_3J$. Weiße Nadelchen aus viel W.; F. 198° unter Abspaltung von CH_3J ; swl. in W. und A.

Über das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-thiopyrazolon u. dessen Derivate. (Bearbeitet von **Erich Lehmann**) *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-thiopyrazolon* (XV.). Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol in A. mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Natriumsulfohydrat. Dunkelgelbe, rötlich schimmernde Nadeln; F. 112°; l. in A., Ä., Bzl. u. Alkalien, unl. in W. — Chlorhydrat. Farblose Nadeln. Verliert leicht HCl. — $(C_{17}H_{13}ON_3S)_2Hg$. Entsteht mit Quecksilberoxyd in h. Toluol; F. 201°. — $C_{17}H_{13}ON_3SHgCl$. Entsteht mit Quecksilberchlorid in A. Weiße Nadeln aus A.; F. 223°; unl. in W. und Ä. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiopyrazolon-disulfid*, $C_{17}H_{13}ON_3S-SN_2OH_{13}C_{17}$. Aus dem Benzoylthiopyrazolon in alkal. Lsg. mit der berechneten Menge Jod oder Permanganat. Gelbe Tafeln aus A.; F. 156°; wl. in k. A., zll. in Ä., ll. in Bzl., Chlf. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiomethylpyrazol* (*4-Benzoylpseudothiopyrin*) (XVI.). Aus 4-Benzoylthiopyrazolon in alkal. Lsg. beim Schütteln mit CH_3J . Weiße Nadeln aus A.; F. 78°; unl. in W., ll. in A. und Ä. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolmethylsulfon* (XVII.). Aus vorstehender Verb.

in Eg. mit KMnO_4 . Farblose Tafeln aus A.; F. 167°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthioäthylpyrazol*, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{SC}_2\text{H}_5$. Analog der Thiomethylverb. dargestellt oder aus *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol* mit Mercaptan. Farblose Tafeln aus verd. A.; F. 98°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazoläthylsulfon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OSO}_2$. Durch Oxydation der Thioäthylverb. Farblose Nadeln; F. 122°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiophenylpyrazol*, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{SC}_6\text{H}_5$. Aus dem Benzoylchlorpyrazol mit Thiophenol. Farblose Nadeln aus verd. A.; F. 104°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolphenylsulfon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OSO}_2$. Farblose Nadeln; F. 125°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-benzylthiopyrazol*, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus dem Benzylthiopyrazolon u. Benzylchlorid. Feine Nadeln; F. 116°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-benzylthiopyrazolon*, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{SCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus dem Benzylthiopyrazolon in alkal. Lag. mit Benzoylchlorid. Verfilzte Nadeln aus A.; F. 107°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-thioglykolsäurepyrazolon*, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{COC}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\cdot\text{SCH}_2\cdot\text{COOH}$. Aus dem Benzylthiopyrazolon mit Monochloressigsäure. Farblose Krystalle aus A.; F. 124°; ll. in A., zwl. in Ä., unl. in W.

Über das *1-p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon* und dessen Derivate. (Bearbeitet von Erich Dulk.) *1-p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}$ (XVIII.). Aus *p-Tolylthiopyrin* und Benzoylchlorid durch Dest. und Verseifung der Fraktion vom Kp_{15} 190–200° mit alkah. KOH. Oder aus Tolylmethylpyrazolon mit P_2S_5 . Rhombische Krystalle; F. 135°; ll. in Chlf., zll. in A., wl. in Ä., unl. in W. — $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}\cdot\text{HCl}$. Farblose Tafeln; F. 183°. Wird von W. zers. — $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S})_2\text{Hg}$. Weiße Nadeln aus Toluol; F. 142°. — $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SHgCl}$. Weiße Prismen; F. 208°. — (*p-Tolylmethylpyrazolon* wird aus Acetessigesther mit der berechneten Menge *p-Tolylhydrazin* beim Mischen erhalten.) — *1-p-Tolyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SCH}_3$. Aus Tolylmethylthiopyrazolon mit CH_3J . Öl. — Jodhydrat. Krystalle aus A. u. Ä.; F. 175°. — *1-p-Tolyl-3-methyl-5-benzoylthiopyrazolon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus *p-Tolylthiopyrin* durch Dest. mit Benzoylchlorid. Weiße Nadeln aus Lg. oder Alkohol; F. 114°. — *1-p-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-benzoylthiopyrazolon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SBrCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus vorstehender Verb. mit Brom in Eg. Durchsichtige Prismen aus A.; F. 104°. — *Disulfid des p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolons*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}\cdot\text{SN}_2\text{H}_{11}\text{C}_{11}$. Aus Tolylmethylthiopyrazolon mit Jodjodkalium. Gelbgrünliche M.; F. 74°; ll. in Ä. und A. — *1-p-Tolyl-3-methylpyrazolon-5-sulfosäure* (XIX.). Entsteht analog der entsprechenden Phenylverbindung. Weiße Prismen aus A.; F. 246°. — $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SO}_3)_2\text{Ba}$. Prismen aus Wasser; l. in A. — *Sulfchlorid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SO}_3\text{Cl}$. Weiße Nadeln; F. 77°. — *Sulfamid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SO}_3\text{NH}_2$. Prismen aus A.; F. 227°. — *Sulfanilid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SO}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$. Nadeln aus A.; F. 118°. — *1-p-Tolyl-3-methyl-4-benzal-5-thiopyrazolon* (XX.). Aus 3 g Thiopyrazolon und 10 g Benzaldehyd bei 100° (6 Stdn.) und kurzes Erhitzen bis zum Sieden. Weiße Nadelchen aus Chlf. + A.; F. 212°; wl. in A. — *1-p-Tolyl-3-methyl-4-isopropyl-5-thiopyrazolon* (XXI.). Aus *p-Tolylmethylthiopyrazolon* und Aceton mit wenig A. bei 100° (12 Stdn.). Farblose Nadeln aus A. Erweicht bei 196°; F. 206°; ll. in Chlf., wl. in A. — *Verb.* $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$ (XXII.). Aus Tolylmethylthiopyrazolon mit überschüssigem Aceton beim Erhitzen. Farblose Nadeln; F. 186°; zll. in A., unl. in W. — *1-p-Tolyl-3-methyl-4-phenylisopropyl-5-thiopyrazolon* (XXIII.). Aus Tolylmethylthiopyrazolon mit Acetophenon bei 100° (12 Stdn.). Farblose Nadeln aus A.; F. 106°. (LIEBIG Ann. 361. 251–301. 19/6. [4/3.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

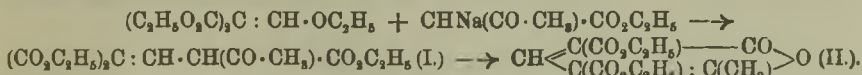
George Young und Albert Ernest Dunstan, *Beiträge zur Chemie der Amidine*. II. Teil. *Anilinbenzoxazol* und das vermeintliche *Anilodihydrobenzoxazol*. (I. Teil: Journ. Chem. Soc. London 89. 59; C. 1906. I. 1027.) Das von KALCKHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1825) aus 1-Mercaptobenzoxazol u. Anilin erhaltene 1-Anilino-benzoxazol und das von CHELMICKI (Journ. f. prakt. Ch. [2] 42. 440) aus 1-Keto-

1,2-dihydrobenzoxazol und Anilin vermeintlich dargestellte 1-Anilo-1,2-dihydrobenzoxazol müßten ein Paar selbständig existierender Tautomeren sein. Die Nachprüfung der Angaben dieser Autoren bestätigte aber nur die Angaben KALCKHOFFS, während das Produkt CHELMICKIS als s. Diphenylharnstoff erkannt wurde, der nach der Gleichung: $C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} NH \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle CO + 2C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5(NH_2)OH + CO(NHC_6H_5)$, entsteht. Analog wurde s. Di-p-tolylharnstoff erhalten. Demnach sind auch die Prodd. der Einw. von Chlorkalk, die CHELMICKI erhielt, Derivate des Harnstoffes. Diese Rk. führt zu Gemischen von Mono-, Di- und Trichlor-s.-diphenylharnstoff; die isolierte Trichlorverb. ist wahrscheinlich 2,4,4'-Trichlor-s.-diphenylharnstoff, da sie auch aus Di-p-chlor-s.-diphenylharnstoff dargestellt werden konnte.

Experimentelles. 1-Anilinobenzoxazol gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 1-Acetylanilinobenzoxazol, $C_{15}H_{13}O_2N_2$, weiße Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 91°; beim Kochen mit verd. HCl wird die Acetylgruppe abgespalten, während konz. HCl weiter in Anilin und 1-Keto-1,2-dihydrobenzoxazol, $C_7H_5O_2N$, spaltet; letzteres, nach SANDMEYER dargestellt, bildet Tafeln mit 1H₂O aus sehr verd. HCl, F. 97—98°, wasserfrei, F. ca. 137°. — Trichlor-s.-diphenylharnstoff, $C_{18}H_9ON_2Cl_3 = C_6H_4Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$, entsteht beim Eingießen einer Lsg. von s. Diphenylharnstoff in h. Eg. in eine Lsg. von Chlorkalk in verd. Essigsäure, Nadeln aus Essigester, F. 262° (in geschlossener Capillare), ist im offenen Rohr flüchtig, ohne zu schm. — p-Chlorphenylharnstoff, $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, entsteht auf Zusatz einer wss. Lsg. von Kaliumcyanat zur Lsg. von p-Chloranilin in verd. Essigsäure, Nadeln aus W., F. 212°, l. in Ä. u. konz. SS.; beim Erhitzen für sich über F. oder beim Kochen mit p-Chloranilin entsteht Di-p-chlor-s.-diphenylharnstoff, $C_{18}H_{10}ON_2Cl_2$, Nadeln aus Essigester, F. 289° (in geschlossener Capillare). — s.-Di-p-tolylharnstoff, $C_{15}H_{16}ON_2$, aus 1-Keto-1,2-dihydrobenzoxazol u. p-Toluidin bei 250°, Krystalle aus h. A., F. 265°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 136. 30/5; Journ. Chem. Soc. London 93. 1052—59. Juni. Royal Inst. DAVY-FARADAY Lab. East Ham. Techn. College.)

FRANZ.

John Lionel Simonsen, 6-Methyl-2-pyron-3,5-dicarbon säureäthylester und seine Derivate. Die Kondensation von Äthoxymethylenmalonsäureester mit Natriumacetessigester führt nicht zu dem erwarteten α -Acetylisoaconsäureäthylester (I.), sondern unter Abspaltung einer weiteren Molekel C_2H_4O zum 6-Methyl-2-pyron-3,5-dicarbon säureäthylester:



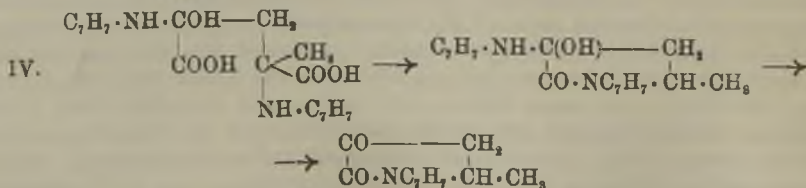
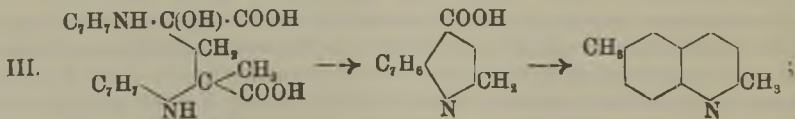
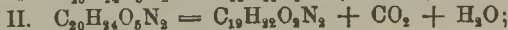
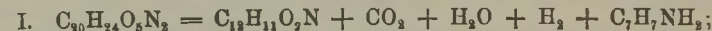
Derselbe Ester entsteht bei der Kondensation von Äthoxymethylenacetessigester und Natriummalonester, von Äthoxymethylenacetessigester u. Natriumcyanessigester und von Äthoxymethylencyanessigester mit Natriumacetessigester. Bei den beiden letzteren Kondensationen entsteht wahrscheinlich aus der Cyangruppe intermediär die unbeständige Ketoimgruppe. Zur Darst. des Esters setzt man zur gekühlten Lsg. von 2,3 g Natrium in A. 11,3 g Cyanessigester und nach Abscheidung der Na-Verb. 18,6 g Äthoxymethylenacetessigester; nach 2—3 Min. fügt man Eis hinzu u. macht mit verd. HCl sauer; $C_{11}H_{14}O_6$ bildet farblose Nadeln aus PAe., F. 79,5°, Kp.₂₃ 230—250°, ll. in organ. Mitteln, unl. in W.; gibt mit alkoh. $FeCl_3$ Violettfärbung. Durch Hydrolyse mit Ba(OH)₂ oder KOH wird der Ester in eine zweibasische Säure, $C_7H_6O_4$ (1-Methyl- $\Delta^{1,3}$ -cyclobutadien-2,4-dicarbon säure?), farblose Tafeln aus W., welche bei 268° sintern u. sich bei 300° zers., ll. in h. W., Essigester, Eg., wl. in Bzl., PAe., übergeführt; Methylester, $C_9H_{10}O_4$, farblose Nadeln aus PAe., F. 106°; Äthylester, $C_{11}H_{14}O_4$, Nadeln aus PAe., F. 48°.

Wss. NH_3 verwandelt den Pyridincarbonsäureester unter Wärmeentw. in das Ammoniumsalz des sauren 6-Oxy-2-methylpyridin-3,5-dicarbonsäureäthylesters, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{NH}_4$, gelbes Pulver aus W., F. 263—265°, das durch verd. HCl zers. wird; hierbei entsteht die neutrale Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$, gelbe Nadeln aus A., F. 223°, unl. in W., wl. in Ä., PAe., die offenbar das innere Salz des sauren Esters ist, das durch konz. wss. NH_3 in das NH_4 -Salz zurückverwandelt wird. Die wss. Lsg. des NH_4 -Salzes gibt mit AgNO_3 einen Nd. des Ag -Salzes, $\text{Ag}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}$. — Beim Kochen mit alkoh. KOH liefert das NH_4 -Salz 6-Oxy-2-methylpyridin-3,5-dicarbonsäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$ (vgl. ERRERA, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2969; C. 1900. II. 1200), farblose Nadeln aus W. mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, die sich bei schnellem Erhitzen bei 302° zers., ll. in W., A., wl. in Ä., Bzl.; bildet krystallisierende Salze; $\text{Ba}\cdot\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_5\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$, Nadeln. Das nach ERRERA aus der Dicarbonsäure beim Erhitzen mit konz. HCl auf 140—150° entstehende 6-Oxy- α -picolin, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}$, Krystalle aus Bzl., F. 159°, Nadeln aus W. mit Krystallwasser, bildet ein Chlorhydrat, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, farblose Tafeln aus Chlf. + A., F. 117—118°, das beim Trocknen HCl verliert.

Bei 3-stdg. Erhitzen mit Anilin auf dem Wasserbade geht der Pyridincarbonsäureester in das Anilid des α -Acetylisoaconitsäureäthylesters, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N} = \text{CO}\cdot\text{C}_8\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, Blättchen aus A., F. 188°, ll. in Chlf., Aceton, h. A., wl. in Bzl., Ä., über, unl. in Na_2CO_3 ; gibt mit FeCl_3 Braunfärbung. Kurzes Kochen mit alkoh. KOH verwandelt das Anilid in 1-Phenyl-6-methyl-2-pyridon-3,5-dicarbonsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N} = \text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) - \text{CO} \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \right\rangle \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, farblose Nadeln aus A., F. 265—267° (Zers.), ll. in h. A., Bzl., wl. in W., Ä. Silbersalz, $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$, Krystallpulver. (Proceedings Chem. Soc. 24. 136. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1022—32. Juni. Manchester. Univ. The SCHUNCK Lab.)

FRANZ.

L. J. Simon, Über den Mechanismus der Synthese der Stickstoffringe. (Vergl. SIMON und CONDUCHÉ, Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 5; C. 1907. II. 1187; SIMON und MAUGUIN, Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 361; C. 1908. I. 1465.) Aus äquimolekularen Mengen *p*-Toluidin und Brenztraubensäure entsteht bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. von Chlf. in der Hauptsache ein wenig beständiges Übergangsprod. von der nebenstehenden Zus., aber keine Toluylbrenztraubensäure, wie Vf. früher angenommen hat. Durch k. W. wird die Substanz langsam, durch sd. W. rasch im Sinne der Gleichungen I. und II. zers. Durch



wiederholte Einw. von sd. W. wird der Reaktionsmasse *p*-Toluidin u. eine Chinolin-carbonsäure entzogen. Die zurückbleibende, braunschwarze M. gibt an Chlf. ein

Harz ab und läßt ein neutrales Nebenprod. zurück, 100 g des Prod. $C_{20}H_{24}O_6N_2$, liefern hierbei 40—45 g der Chinolinsäure nach Gleichung I. u. 6—7 g des neutralen Prod. nach Gleichung II. Diese Chinolinsäure ist identisch mit der 2,6-Dimethylchinolincarbonensäure, swl. in k. A., zers. sich bei 265°, leichter beim Erhitzen mit überschüssigem Natronkalk in CO_2 und 2,6-Dimethylchinolin vom F. 55°, bildet bei der Einw. von A. und HCl einen Ester vom F. 74°. Die Bildungsweise und Konstitution der S. ist daher die folgende (III.). Das bei der Einw. von sd. W. auf die Verb. $C_{20}H_{24}O_6N_2$ entstehende neutrale Prod. $C_{19}H_{22}O_6N_2$ geht unter dem Einfluß von A. und HCl-Gas in p-Toluidin und ein Methyltolylketopyrrolidon vom F. 110° über. Die B. und Umwandlung dieses neutralen Nebenprod. geht also im Sinne der Gleichung IV. vor sich. — Die gleiche Umwandlung des Produkts $C_{20}H_{24}O_6N_2$ in ein Gemisch cyclischer N-Verbb. vollzieht sich auch in Ggw. von A. und, wenn auch weit langsamer, in Ggw. von Ä. oder Chlf. — 1 kg Brenztraubensäure liefert 650 g Chinolinsäure, bezw. 325 g 2,6-Dimethylchinolin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1400—2. [29,6.*].) DÜSTERBEHN.

J. Biberfeld, *Synthetisches Suprarenin*. (S. nachst. Ref.) Entgegen der Behauptung DIXONS (vgl. GUNN und HARRISON, *Pharmaceutical Journ.* [4] 26. 513; C. 1908. I. 2045), daß synthetisches Suprarenin nur halb so wirksam sei, wie natürliches, stellt Vf. durch Tierverss. fest, daß zum mindesten die Steigerung des Blutdruckes für beide Prodd. die gleiche ist. Auch die optische Aktivität hat nach Verss. der Höchster Farbenwerke wahrscheinlich keinen Einfluß auf die Wirksamkeit. (*Pharmaceutical Journ.* [4] 26. 626. 16/5. Breslau. *Pharmakol. Inst. d. Univ.*)

HEIDUSCHKA.

F. Stolz und Flaecher, *Über synthetisches Suprarenin*. (S. vorst. Ref.) Vf. stellten durch Verss. fest, daß das optisch-inaktive u. das linksdrehende Suprarenin eine vollständig gleiche physiologische Wrkg. haben. Um immer zuverlässige Resultate zu erhalten, ist es nötig, das Suprarenin vor Licht, Wärme und Luft zu schützen und Aufbewahrungsgefäße zu verwenden, die kein freies Alkali abgeben. Verss. haben ferner gezeigt, daß auch Röntgenstrahlen zersetzend einwirken. Bei Beobachtung aller dieser Vorsichtsmaßregeln besitzt das synthetische Suprarenin eine größere Haltbarkeit, als die natürliche Substanz. Zum Schluß berufen sich Vf. noch auf die Untersuchungsergebnisse einer großen Zahl von Klinikern und Pharmakologen, welche beweisen, daß das synthetische Prod. dem natürlichen überlegen ist. (*Pharmaceutical Journ.* [4] 26. 626—27. 16/5.)

HEIDUSCHKA.

Otto Fischer und Fritz Römer, *Zur Synthese der Phenylchinoxaline*. Die Konstitution des α - u. β -Phenylnaphthochinoxalins, die von O. FISCHER u. SCHINDLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 390; C. 1908. I. 862) aus den beiden α, β -Naphthazinen durch Abbau über die Diketoprodd. erhalten wurden, sollte durch Synthese sicher gestellt werden, insbesondere da das von FEIST u. ARNSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3174; C. 96. I. 432) aus β -Naphthochinon u. Phenyläthylendiamin erhaltene und als Phenylnaphthochinoxalin beschriebene Prod. abweichende Eigenschaften zeigt. Letzteres hat sich als ein durch hydro-, resp. chinhydronartige Verbb. verunreinigter Körper erwiesen. Die beiden Chinoxaline entstehen bei der Einw. von α, β -Naphthylendiamin in A. auf das Bromacetophenon jedoch in ungenügender Ausbeute. Bessere Resultate erzielt man, wenn man statt der Bromverb. das Isonitrosoacetophenon mit o-Diaminen kondensiert.

Beim Kochen von Isonitrosoacetophenon mit o-Phenylendiamin in alkoh. Lsg. erhält man das β -Phenylchinoxalin. — Kocht man das Isonitrosoacetophenon mit α, β -Naphthylendiamin in methylalkoh. Lsg., so scheidet sich ein Gemisch der beiden Phenylnaphthochinoxaline aus. Gibt man zu einer konz., alkoh. Lsg. des-

selben konz. HCl, so krystallisiert das *salzsaure Salz der α -Verb.* in gelben Prismen aus. Aus diesem wird durch Zers. mit W. die freie Base, $C_{18}H_{12}N_2$, in fast farblosen Nadeln erhalten. Beim Erwärmen mit W. und Na-Acetat scheidet die Mutterlauge der salzsauren α -Verb. das β -Phenyl-naphthochinoxalin, $C_{18}H_{12}N_2$, aus, das aus A. oder Methylalkohol in fast farblosen Prismen gewonnen wird. — Beide Chinoxaline sind mit Wasserdampf schwer flüchtig und werden mit Zinkstaub u. Essigsäure zunächst rot gefärbt, schließlich entfärbt. — Wendet man bei obigem Verf. A. statt des Methylalkohols an, so entstehen rote, wl. Nebenprodd.; ihre B. unterbleibt, wenn man dem Reaktionsgemisch etwas salzsaures Hydroxylamin zusetzt. — Zur Wiederholung des Vers. von FEIST u. ARNSTEIN wurden β -Naphthochinon und Phenyläthylendiamin in sd. A. zur Rk. gebracht. Aus der hierbei erhaltenen Krystallmasse ließ sich eine einheitliche Verb. nicht gewinnen; durch Kochen mit alkal. Ferricyankaliumlg. und Durchleiten von überhitztem Wasserdampf konnte in geringer Menge ein Gemisch der beiden Phenyl-naphthochinoxaline isoliert werden. — Kocht man Äthylendiaminchlorhydrat und β -Naphthochinon in A. in Ggw. von Soda, so erhält man das *Naphthochinoxalin*; Prismen aus A. — Pikrat, $C_{18}H_{11}O_7N_5$. Gelbe, wl. Nadeln aus A. F. 171°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2350–53. 11/7. [22/6.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Heinrich Biltz, *Über Versuche zur Gewinnung von aliphatisch substituierten Oxytriazinen und Dihydrooxytriazinen.* (Nach Verss. von P. HORMANN.) Vf. hat versucht, aliphatisch substituierte Oxy- und Dihydrooxytriazine zu erhalten, und ist zu dem Ergebnis gekommen, die Erfahrungen von DIELS bestätigend, daß es vor der Hand nicht möglich ist, nach den in der aromatischen Reihe bewährten Methoden dieselben darzustellen (vgl. BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1417 und LIEBIGS Ann. 339. 279; C. 1905. I. 1412 und II. 47).

Zunächst wurden die Verss. von DIELS (DIELS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 347; C. 1902. I. 568; DIELS u. VAN DORP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3183; C. 1903. II. 938; DIELS und JOST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3292; C. 1902. II. 1246; v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1411; C. 88. 783 und SCHULZE, Diss. Kiel 1906) wiederholt; da das *Diacetylmonosemicarbazon* sich in verd. NaOH zu einer gelben Lsg. löst, lag der Gedanke nahe, daß unter Wasserabspaltung das Dimethoxytriazin entstanden sei; doch fiel beim Ansäuern der Lsg. unverändertes Diacetylmonosemicarbazon wieder aus, u. auch das rein dargestellte Na-Salz erwies sich als das Salz dieser Verb.; auch führten andere Verss., aus der gelben alkal. Lsg. Derivate des Dimethoxytriazins zu gewinnen, nicht zum Ziel.

Bei der Einw. von Harnstoff auf Diacetylmonoxim beim längeren Stehen oder 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade ihrer konz. alkoh. Lsgg. mit konz. H_2SO_4 oder HCl entstand ein Gemisch von *Diacetyldioxim*, $C_8H_8O_2N_2$, und *Dimethylacetylendiurein*, $C_8H_{10}O_2N_4$, das sich durch Sublimation im CO_2 -Strom trennen ließ; F. des Diacetyldioxims 245–246° (k. Th.); Diacetat, $C_8H_{13}O_4N_2$, F., aus A. krystallisiert, 115°; ll. in den üblichen Lösungsmitteln außer in Lg.; es zers. sich bei mehrmonatlichem Aufbewahren. Durch die B. des dunkelroten Ni-Salzes des Diacetyldioxims (vgl. TSCHUGAJEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2520; C. 1905. II. 651), das sich beim Erhitzen auf ca. 310° explosionsartig zers., gelingt ein deutlicher *Nachweis von Nickel* noch mit wenigen Tropfen einer Lsg., die 1 g Ni in 100 l W. enthält. — Die Verdrängung einer Oximgruppe durch Harnstoff wurde vom Vf. gelegentlich beim Kochen von *Benzoinoxim* u. *Harnstoff* in Eg.-Lsg. und Eingießen in W., wobei *Diphenylglyoxalon*, F. 324°, ausfiel, beobachtet.

Diacetyloximsemicarbazon, $C_8H_{10}O_2N_4$ (vgl. SCHULZE, Diss. Kiel 1906). B. durch Mischen von Lsgg. von Diacetylmonoxim und Kaliumacetat und Semicarbazidchlorhydrat in W. F. 259–260° (k. Th.) unter Zers.; in den meisten Lösungsmitteln

swl., zl. in Nitrobenzol, Anilin, Amylalkohol und Eg., etwas l. in sd. W. Beim längeren Kochen mit Eg. scheint es sich zu einem Gemisch von Dioxim und Disemicarbazon umzusetzen; beim Verreiben mit konz. H_2SO_4 löst es sich langsam und scheidet sich auf Zusatz von W. unverändert wieder aus. Ein Oxytriazin konnte unter Austritt von Hydroxylamin nicht aus der Verb. erhalten werden. Beim Erwärmen im Rohr auf 110° mit Acetylchlorid zers. es sich völlig. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Monoacetat, $C_7H_{13}O_3N_4$, gebildet; aus A. Nadelbüschel, F. 216° ; ll. in Eg., l. in A. und Anilin, wl. in den übrigen üblichen Lösungsmitteln.

Verss., aus Dimethylketolsemicarbazon, $C_8H_{11}O_3N_3$, F. $194-195^\circ$ (k. Th.), aus 20 Tln. W. umkristallisiert, ein Dimethyldihydrooxytriazin zu erhalten, führten ebenfalls nicht zum Ziel. Beim Erhitzen auf 200° spaltete es zwar W. ab, aber die zurückbleibende M. ließ sich nicht kristallisieren oder reinigen; aus der Lsg. in konz. H_2SO_4 schied W. wahrscheinlich Diacetyldisemicarbazon ab. Beim Kochen von Dimethylketol, Semicarbazidchlorhydrat und Eg. trat Zers. ein. (Ber. Dtach. Chem. Ges. 41. 1880-86. 13/6. [18/5.] Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

Zd. H. Skraup und E. v. Hardt-Stremayr, Über den sogenannten Amidstickstoff der Proteine. (Vgl. Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 91; C. 1908. I. 1709.) Die Vf. bestimmten die Mengen des Amidstickstoffs bei verschiedener Dauer der Hydrolyse und Anwendung von HCl verschiedener Konzentration bei Casein, Edestin, Serumglobulin, kryst. Ovalbumin, Gelatine, sowie bei der Lysalbinsäure u. Protalbinsäure. Dabei stellte sich heraus, daß die Vf. in allen untersuchten Proteinen geringeren Amid-N fanden, als bisher angegeben (nach COHNHEIMS Tabelle Casein, Edestin, Globulin, Ovalbumin und Gelatine 1,8, 1,7, 1,5 u. 0,4, nach den Vf. 1,6, 1,6, 1,0, 1,1 u. 0,0. Bei kürzerer Einw. von konz. und auch verd. SS. sind schon nach 15 Min., in ersterem Falle selbst nach 5 Min. rund $\frac{2}{3}$ und darüber des überhaupt leicht abspaltbaren N ausgetreten, das letzte Drittel tritt von da ab erst bei gesteigerter Einw. aus. Danach dürfte die Hauptmenge des Amid-N bei den ersten Spaltungen des Proteinmoleküls frei werden, bei welchen das Protein zunächst in Albumosen übergeht. Die B. der Albumosen ist demnach kein ausschließlich hydrolytischer Prozeß, sondern begleitet von einer NH_2 -Abspaltung, die entweder mit der Albumosenbildung direkt verknüpft ist oder sekundär aus den Albumosen erfolgen kann. Lysalbinsäure u. Protalbinsäure zeigen in ihrem Verhalten Ähnlichkeit mit den Albumosen. Bei ihrer Hydrolyse durch SS. tritt gleichfalls die Hauptmenge des Amid-N schon anfänglich aus. Daraus kann man schließen, daß die Abspaltung von Amid-N auch vor sich geht, wenn die primären Albumosen weiter abgebaut werden. (Monatshefte f. Chemie 29. 255-62. 21/4. [6/2.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) BLOCHE.

Physiologische Chemie.

I. W. Brandel, Pflanzenfarbstoffe. (Fortsetzung von C. 1908. I. 1978.) Vf. beendet die Aufzählung der auf Blütenfarbstoffe geprüften Pflanzen und beginnt dann eine historische Darlegung der Theorien über Pflanzenfärbung. (Pharmaceut. Review 26. 141-50. Mai.) HELLE.

J. Laborde, Über den Ursprung des roten Farbstoffs der roten Trauben und anderer pflanzlicher Organe. Behandelt man die festen Bestandteile grüner Trauben von weißen oder roten Weinstöcken 30 Minuten mit 2% ig. HCl unter Druck bei 120° , so erhält man eine prächtig weinrote Fl. und einen Rückstand, der an alkohol-

haltiges W. noch eine große Menge Farbstoff abgibt. Die gleiche Rk. wird durch die getrockneten Trester weißer Trauben und die jungen Sprossen weißer oder roter Weinstöcke hervorgerufen. Diese Farbstoffbildung ist auf eine Umwandlung der Tannoide allein — ein Glucosid ist nicht vorhanden — zurückzuführen; es entsteht ein in saurem W. l. roter Farbstoff, ein in reinem W. swl., in alkoholhaltigem W. dagegen ll. roter Farbstoff und ein brauner, in W. und A. unl. Farbstoff, der an den durch tiefgehende Oxydation unl. gemachten Farbstoff der Rotweine erinnert. Der durch verd. HCl erzeugte rote Farbstoff gleicht in seinen Eigenschaften dem normalen Farbstoff der *Rotweine*. Die gleichen chromogenen Eigenschaften kommen auch den Tannoiden des Hopfens, des Kirsch- u. Pflaumenbaumes, des wilden Weines etc., nicht aber denjenigen der gewöhnlichen Eiche zu. Diese Wrkg. der verd. HCl hat mit derjenigen der verd. H_2SO_4 auf gewisse Tannine nichts gemein, vielmehr handelt es sich hier wohl um eine der B. von Gallussäure aus Gallusgerbsäure analoge Rk. und um die Mitwirkung eines Enzyms.

Erhitzt man die 2% KOH enthaltende Lsg. eines dieser *Tannine* einige Augenblicke zum Sieden und setzt die Fl. sodann einer genügenden Lüftung aus, so nimmt sie auch hier noch eine intensive weinrote Färbung an. Bei einer aus den Kernen von weißen oder roten Trauben hergestellten Fl. schlägt die weinrote Farbe bei fortgesetzter Oxydation innerhalb einiger Stunden oder beim Ansäuern in Hellgelb um, kehrt aber mit der Alkalinität wieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1411—13. [29/6.*].)

DÜSTERBEHN.

A. Ssamojlow, *Über den Einfluß der Gerinnung des Blutes auf die Leitfähigkeit desselben*. (Gemeinschaftlich mit Antonina Pheophilaktowa.) Wie die Verss. zeigen, ist ein deutlich ausgesprochener Einfluß der Gerinnung auf die Leitfähigkeit des Blutes nicht zu konstatieren. Das Serum des defibrinierten Blutes leitet (trotz der Beimischung der roten Blutkörperchen), wenn nicht immer, so doch in vielen Fällen besser als das blutkörperchenfreie Serum des koagulierten Blutes. (Biochem. Ztschr. 11. 210—25. 27/6. Kasan. Physiol. Lab. der physik.-mathem. Fakultät d. Univ.)

RONA.

G. Buglia, *Veränderungen der Oberflächenspannung des Blutserums unter dem Einfluß von verschiedenen Elektrolyten*. Vf. untersuchte die Einw. verschiedener Elektrolyte (H_2SO_4 , HCl, $C_2H_4O_2$, $C_2H_2O_4$) auf die Oberflächenspannung des Blutserums. Die Ergebnisse sind in Tabellen und Kurven (cf. Original) niedergelegt. (Biochem. Ztschr. 11. 311—30. 1/7. Neapel. Physiol. Inst. d. K. Univ.)

RONA.

C. A. Pekelharing, *Ein paar Bemerkungen über Fibrinferment*. Aus den Verss. des Vfs. (cf. Original) ergibt sich, daß die Annahme, daß das Blutserum neben dem Fibrinferment noch irgend ein Proferment enthält, nicht begründet ist. Auch die Annahme von Thrombokinasen und Thrombogen ist nicht gerechtfertigt. (Biochem. Ztschr. 11. 1—11. 27/6. Utrecht.)

RONA.

E. Hekma, *Ein Beitrag zur Verwendung von citronensaurem Natrium im Dienste von Untersuchungen über Phagocytose*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 9. 512; C. 1908. I. 2186) Als Hauptresultate seiner Unterss. gibt Vf. die folgenden an: Das Pferdeblut läßt sich während einer für die Leukocytensammlung genügend langen Zeit flüssig erhalten, wenn das Blut aufgefangen wird in einer gleichen Menge einer 0,4%ig. Lsg. von citronensaurem Natrium in physiologischer Kochsalzlsg. Das phagocytäre Vermögen der Pferdeblutleukocyten bleibt ganz intakt, wenn die Leukocyten, nachdem während einer gewissen Zeit eine 0,2%ige Citratkochsalzlsg. auf sie eingewirkt hat, in physiologischer Kochsalzlsg. ausgewaschen werden und

in letzterer Lag. zur Verwendung kommen. (Biochem. Ztschr. 11. 177—85. 27/6. Groningen. Physiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

Swante Arrhenius, Hämolytische Versuche. Eine kürzere Mitteilung der ausführlichen Arbeit in den Meddelanden fr. K. Vetenskapsakademiens Nobelinst. 1. Nr. 10 (C. 1908. I. 1716). (Biochem. Ztschr. 11. 161—71. 27/6.)

RONA.

L. W. Famulener und Thorwald Madsen, Die Abschwächung der Antigene durch Erwärmung (Vibriolysin, Tetanolysin, Ziegenserum-Hämolyysin). Die Abschwächung der in Frage kommenden Lysine mit der Temp. läßt sich durch die monomolekulare Formel ausdrücken. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der

Temp. folgt der ARRHENIUSSchen Gleichung: $\frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{\mu}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}}$; μ war für Vibrio-

lysin 128570, für Tetanolysin 173300, für Ziegenserum 198500. — Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von einer Reihe von „Katalysatoren“ beeinflußt; z. B. von S. und Alkali, die gewöhnlich beschleunigend wirken, ohne die monomolekulare Rk. zu ändern. (Biochem. Ztschr. 11. 186—209. 27/6. Kopenhagen. Statens Serum-institut.)

RONA.

C. Neuberg, Lipolyse, Agglutination und Hämolyse. 4. Mitteilung. Die zur Lösung der Frage, ob die Lipolyse am Zustandekommen der Hämolyse, bezw. Agglutination beteiligt ist, oder ob die Fettspaltung nur eine zufällige Begleiterscheinung ist, angestellten Verss., die eine Trennung beider Wrkgg. bezweckten, verliefen alle negativ. (Biochem. Ztschr. 11. 400—3. 1/7. Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)

RONA.

G. Japelli, Untersuchungen über die Speichelabsonderung. III. Einfluß der Frequenz, Intensität und Dauer der elektrischen Reize auf die physiko-chemischen Eigenschaften des Speichels. Zwischen den Eigenschaften des elektrischen Reizes und den physiko-chemischen Eigenschaften des Speichels bestehen bestimmte und konstante Beziehungen, so daß man durch geeignete Modifikation des Reizes, wenigstens mit einer gewissen Annäherung, einen Speichel von voraussehendem, osmotischem Druck erhalten kann. Den größten Einfluß auf die physiko-chemischen Eigenschaften des Speichels übt die Reizfrequenz aus: Reize von hoher Frequenz erzeugen einen konzentrierteren Speichel und umgekehrt. Ist der Reiz von niederer Frequenz, so sind Änderungen der Intensität wenigstens teilweise imstande, den Mangel an Frequenz zu kompensieren. Bei einer gegebenen Form des Reizes hat die größere Dauer der Reizung stets die Wrkg., daß sie die molekulare Konzentration und die Menge des Sekrets erhöht. — Der durch Reizung des zentralen Stumpfes eines Lingualisastes erhaltene Reflexspeichel ist gewiß viel weniger konzentriert als der durch Reizung der Chorda erhaltene, auch wenn die Reizfrequenz genau die gleiche bleibt. Mit der Zunahme der Frequenz der Reize nimmt die Geschwindigkeit der Absonderung zu, die Latenzzeit wird abgekürzt u. die posthume Phase verlängert. Die Geschwindigkeit der Absonderung schwankt in demselben Sinne wie der osmotische Druck des Speichels. (Ztschr. f. Biologie 51. 127—76. Neapel. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

R. O. Herzog und H. Kasarnowski, Über die Diffusion von Kolloiden II. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 1; C. 1907. II. 661.) Die Verss. zeigen, das mit Hilfe der Diffusionsbest. Gemische ähnlicher Stoffe als solche erkannt werden können. *Trypsin* (GRÜBLER, MERCK, Pankreatin) stellt ein Fermentgemisch dar. — Der Diffusionskoeffizient der Kolloide stellt eine physikalische Konstante

dar, solange die Lsg. stabil ist. Bis jetzt konnte nur bei hydrophilen Kolloiden, nicht bei Suspensionen Diffusion beobachtet werden. — Die mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten berechneten Molekulargewichte stimmen der Größenordnung nach mit den auf anderen Wegen gewonnenen Resultaten überein. Es ergeben sich die Mol.-Gewichte für *Ovalbumin* 17000, *Ovomukoid* 30000, *Pepsin* (Lab) 13000, *Invertin* 54000, *Emulsin* 45000. (Biochem. Ztschr. 11. 172—76. 27/6. Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) RONA.

Jacques Loeb, *Über den Unterschied zwischen isosmotischen und isotonischen Lösungen bei der künstlichen Parthenogenese*. Die hypertonische Lsg. bei der künstlichen Parthenogenese ist nur als ein korrigierendes Mittel zu betrachten und dient nur dazu, gewisse chemische Prozesse, die durch die künstliche Membranbildung angeregt werden, in die richtigen Bahnen zu lenken. Dazu ist es nötig, daß das Ei eine gewisse Zeit in einem Medium bleibt, in dem ihm W. entzogen wird. — Isosmotische Lsgg. sind für die Eizelle im allgemeinen nicht isotonisch. Die Abweichungen der Isotonie von den berechneten Werten lassen sich leicht verstehen, wenn man annimmt, daß das Ei für die Salze, resp. Ionen des Seewassers durchgängig ist, daß aber die Salze erheblich langsamer durch das Protoplasma diffundieren als W., und daß erhebliche Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener gel. Stoffe bestehen. Nach zunehmender Geschwindigkeit geordnet, ist die Reihenfolge der Diffusionsgeschwindigkeiten für das Seeigeli: Rohrzucker, Traubenzucker, CaCl_2 , MgCl_2 , LiCl , Glycerin, NaCl , Harnstoff, wobei Rohrzucker der am langsamsten diffundierende Stoff ist. (Biochem. Ztschr. 11. 144—60. 27/6. Herzstein Research Lab. of the Univ. of California.) RONA.

Lafayette B. Mendel, *Der Einfluß der Nahrung auf die chemische Zusammensetzung des Tierkörpers*. Die Arbeit gibt Analyse ganzer Mäuse, die mit verschiedenartiger Nahrung gefüttert werden. (Cf. Tabelle im Original.) Der Gehalt an W. und an Fett zeigt eine sehr konstante Beziehung; der an N innerhalb enger Grenzen über oder unter 16%. Dies ist ein weiterer Beweis für das Bestreben des tierischen Organismus, die Zus. seiner Proteine konstant zu erhalten. (Biochem. Ztschr. 11. 281—93. 1/7. 1908. Yale Univ. New-Haven. Sheffield Lab. of Physiolog. Chemistry.) RONA.

Rudolf Höber und Felicja Kempner, *Beobachtungen über Farbstoffausscheidung durch die Nieren*. Injiziert man Fröschen intravenös die Lsgg. verschiedener lipoid-unlöslicher Farbstoffe, so findet man, daß solche, die stark kolloidale Eigenschaften haben (Berliner Blau, Violett-schwarz, Benzoazurin etc.) von den Nierenzellen nicht, die weniger stark kolloidalen, bezw. halbkolloidalen (Indigcarmin, Ponceau, Säurefuchsin etc.) leicht aufgenommen werden. Trotz hochkolloidaler Eigenschaften werden Kongorot und Bayerisch Blau leicht aufgenommen. — Es ist zweifelhaft, ob ausgesprochen kolloidale Stoffe direkt von den Zellen der höheren Tiere aufgenommen werden können. (Biochem. Ztschr. 11. 105—20. 27/6. Zürich. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Dodo Rancken und Robert Tigerstedt, *Zur Kenntnis der Temperatur im menschlichen Magen*. Die Temp. des Magens ist konstant um etwa $0,20^\circ$ höher als die des Rectums. Die Magenverdauung verläuft nicht mit einer deutlich nachweisbaren Temperaturerhöhung. (Biochem. Ztschr. 11. 36—46. 21/6. Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

John C. Hemmeter, *Die Wirkung der Totalexstirpation sämtlicher Speicheldrüsen auf die sekretorische Funktion des Magens beim Hunde*. Bei Hunden mit

einfacher Magenfistel bewirkt die Extirpation sämtlicher Speicheldrüsen eine ausgesprochene Verminderung der Magensaftsekretion. Letztere erfährt eine vorübergehende Wiederherstellung durch intravenöse oder peritoneale Injektion (nicht durch Zufuhr per os) von Extrakten, die aus den Speicheldrüsen normaler Hunde hergestellt worden sind, u. zwar auch dann, wenn der Magen vom Zentralnervensystem isoliert ist. (Näheres cf. Original.) (Biochem. Ztschr. 11. 238—59. 27/6. Baltimore. Physiol. Inst. d. Univ. Maryland.) ROMA.

Osw. Polimanti, *Physikalisch-chemische Veränderungen einiger normalen Flüssigkeiten während ihres Fäulnisprozesses.* Der osmotische Druck des menschlichen Harnes während des Fäulnisprozesses zeigt in den ersten 14 Tagen bedeutende Schwankungen, dann steigt die Kurve der molekularen Konzentration rapid und bleibt 3—4 Monate konstant, um dann zu sinken. Die Viscosität der Fl. nimmt in den 1—2 Monaten beständig zu und sinkt nachher allmählich. Zwischen spezifischem Gewicht, Viscosität und molekularem Druck besteht eine enge Beziehung. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch während des Fäulnisprozesses beim *Ochsen- und Hundebblutserum.* Nach anfänglicher Schwankung erhöht sich — während der Fäulnisprozeß sich in voller Entw. befindet — der osmotische Druck. — Für die *menschliche, wie für Ochsen- und Hundebblutserum* konnte gefunden werden, daß bei diesen eine Erhöhung des osmotischen Druckes u. der Viscosimetrie gleichzeitig mit dem Fäulnisprozeß eintritt. (Biochem. Ztschr. 11. 260—71. 27/6. Rom.) ROMA.

E. C. Van Leersum, *Über die Ausscheidung von Aminosäuren während der Schwangerschaft und nach der Entbindung.* Die Unters. der betreffenden Harnportionen erfolgte nach der Methode von PFAUNDLER. Das Filtrat vom Phosphorwolframsäure-Nd. wurde mit 20 ccm 10%ig. KCl-Lsg. gemischt, wodurch der Überschub von Phosphorwolframsäure entfernt wurde. Im allgemeinen sind die Werte für den Aminosäurestickstoff bei Schwangeren sowohl vor als nach der Entbindung im Vergleich mit den Werten bei gesunden Männern größer (ca. 10% gegen 3—7%). Die Toleranz gegen eingeführte Aminosäuren war eine verschiedene. (Biochem. Ztschr. 11. 121—36. 27/6. Leiden.) ROMA.

F. Quade, *Über die Totalsynthese des Eiweißes im tierischen Organismus.* Zusammenfassender Bericht über die hierher gehörenden Arbeiten. (Naturw. Rundsch. 23. 353—55. 9/7. Berlin.) ROMA.

Ernst Weinland, *Über die Bildung von Fett aus eiweißartiger Substanz im Brei der Calliphoralarven. (Weitere Beobachtungen an Calliphora Nr. 5.)* Die Verss., bzgl. deren Einzelheiten auf das ausführliche Original verwiesen werden muß, ergeben, daß die Larven von Calliphora aus *eiweißartiger Substanz* (Wittepepton, gefressenes Fleisch), *Fett*, und zwar höhere, nicht flüchtige Fettsäure zu bilden vermögen. Diese Fettbildung läßt sich sowohl beim intakten Tier, als auch mit dem Brei der Larven (unter Zusatz von Pepton und W.) erhalten, u. zwar ist die Fettbildung bei letzteren stärker. Die Wrkg. kommt dem larvalen Gewebe selbst zu. Bei frisch gelegten Eiern ließ sich das Fettbildungsvermögen nicht beobachten. Das Fettbildungsvermögen ist nicht gleichmäßig während der ganzen Dauer der Larvenzeit, sondern schwankt, bald ist es stark, bald gering: es liegt hier ein Zustandswechsel vor, der wahrscheinlich mit der Häutungsperiode der Larven zusammenhängt. Am stärksten ist die Fettbildung da, wo wenig Fett im Gewebe enthalten ist. — Ggw. von Sauerstoff ist für die B. von Fett aus Eiweiß nicht erforderlich; diese findet anoxybiotisch statt. Ob auch im oxybiotischen Vers. eine Fettbildung stattfindet, läßt sich zurzeit nicht sagen. Steigende Temp. begünstigt

die Fettbildung. Der Chemismus des in Frage kommenden Prozesses wird durch die Annahme einer Desamidierung u. der Abspaltung von CO_2 verständlich. (Ztschr. f. Biologie 51. 197—278. München. Physiol. Inst.) RONA.

L. Sabbatani, *Physikalisch-chemische Betrachtungen über die pharmakologische und toxische Wirkung von Quecksilber*. Vf. zeigt in seiner zusammenfassenden Darst. der pharmakologischen und toxischen Wrkg. des Quecksilbers, daß eine physikalisch-chemische Betrachtung eine vollkommene Erklärung derselben geben kann. (Biochem. Ztschr. 11. 294—310. 1/7. Parma. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

W. Reidemeister, *Über den Einfluß von Säure- etc. Zusatz auf die Festigkeit des Agars*. Zur Aufklärung der bei der Herst. von Nähragar seit langem beobachteten Schwierigkeiten stellte Vf. eine Reihe von Verss. an, in denen das Verhalten des Agars gegen verschiedene SS. , H_2PO_4 , HNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, gegen Chlorammon, Kalisalpeter, Monokaliumphosphat, KOH , Pflaumensaft, ferner gegen Mischungen von Monokaliumphosphat und Kalisalpeter geprüft wurde. Auch wurden verschiedene Lösungsbedingungen in dest. W., Lösung des Agars unter Druck etc. berücksichtigt. Es konnte festgestellt werden, daß saurer Pflaumensaft den Agar mehr oder weniger verändert. Ein Gemisch von Kalisalpeter und Monokaliumphosphat bewirkt Veränderungen, die mit dem Steigen des Monokaliumphosphatgehaltes wachsen. Die beiden Salze allein sind ohne Wrkg. Plötzliche Abkühlung auf $+5^\circ$ bewirkt keine Veränderung. Durch Zusatz von S. nach dem Lösen können die Grenzen, bei denen Agar seine Erstarrungsfähigkeit verliert, bei 1 u. 2% heraufgesetzt werden. Durch Hineindiffundieren von S. in den Agar kann die Acidität bedeutend erhöht werden. Der Agar unterliegt beim Erhitzen ähnlichen Erscheinungen wie die Gelatine. Von Zersetzungsprodd. wurde ein FEHLINGSCHE Lag. reduzierender Körper beobachtet. HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , Oxal- u. Weinsäure spalten den Agar schon im Reagensglase. Die Grenzen, bei denen ein in schräger Schicht erstarrter Agar mit verschiedenen Zusätzen beim Aufrichten des Röhrchens noch seine schräge Schicht bewahrt, sind in einer ausführlichen Tabelle zusammengestellt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 42—52. 23/6. [29/4.] Halle a/S.) BRAHM.

Helene Krzemieniewska, *Zur Ernährung des Azotobacters*. Im Gegensatz zu den Angaben von GERLACH und VOGEL (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 10. 636; C. 1903. II. 679) wird festgestellt, daß in kalifreien Lsgg. von Glucose, MgSO_4 und CaHPO_4 auf Impfung mit Reinkulturen von *Azotobacter* weder Wachstum, noch Stickstoffbindung eintritt. Rubidium vermag das Kalium nicht zu ersetzen; es wirkte in den beobachteten Fällen sogar schädlich. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 445—48. Mai. Krakau.) MEISENHEIMER.

V. Staněk und O. Miškovský, *Kann Betain als Stickstoffnährsubstrat der Hefe betrachtet werden?* (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 583—86. Juli. — C. 1908. I. 146.) BRAHM.

Hugo Fischer, *Zur Geschichte des Gärungsproblems*. Übersicht der Entw. u. der Tatsachen des Gärungsproblems. (Naturw. Rundsch. 23. 313—16. 18/6. Berlin.) RONA.

W. Palladin, *Beteiligung der Reduktase im Prozesse der Alkoholgärung*. Läßt man *Zymin* mit einer 2,5%ig. Lsg. von selenigsaurem Natrium stehen, so scheidet

sich binnen 24 Stdn. ein roter Nd. von metallischem Selen ab; kocht man die Lsg. mit dem Zymen vorher auf, so tritt keine Veränderung ein, ein Beweis für die enzymatische Natur der *Hefereduktase*. Starke Glucosezusätze verzögern die Selenabscheidung erheblich. Glycerin, Milchsucker und Mannit sind ohne Einfluß, Saccharose wirkt schwächer hemmend als Glucose, noch weniger Galaktose. Auch die Entfärbung von Methylenblausgg. durch Zymen wird durch die Ggw. von Glucose verlangsamt. Vf. zieht aus diesen Verss. den Schluß, daß die Reduktase an dem Prozesse der Alkoholgärung beteiligt ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 81—88. 11./6. [23/4.] Petersburg. Pflanzenphysiol. Inst. der Univ.) MEISENHEIMER.

Charles Richet, *Über die Wirkung schwacher Dosen auf physiologische Vorgänge und auf die Gärungen im besonderen*. Metallsalzlsg. (Salze des Silbers, Platins, Thoriums, Bariums, Kobalts, Vanadins, Mangans, Lithiums) zeigten ohne Ausnahme folgende Wrkg. auf den Ablauf der *Milchsäuregärung*. Für sehr starke Dosen (0,0—0,01 g pro l) keine Verzögerung; für starke Dosen (0,001—0,0001 g pro l) eine Verzögerung; für mittlere Dosen (0,00001—0,000001 g pro l) Beschleunigung; für schwache Dosen (0,0000001 g pro l) eine sekundäre Verzögerung; für sehr schwache Dosen (0,00000001—0,000000001 g pro l) eine sekundäre Beschleunigung. Das Thallium allein zeigte die Periode der sekundären Beschleunigung nicht. Diese Beobachtung regt zu einer Hypothese an, nach welcher die Materie bei außerordentlicher Verdünnung als solche verschwinden und sich in elektrische Kräfte (Elektronen) verwandeln würde. Jedenfalls muß die Wrkg. unglaublich schwacher Dosen als festgestellt betrachtet werden. (Biochem. Ztschr. 11. 273 bis 280. Paris.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Otto Fettick, *Über die antibakterische Wirkung des Lysoforms, mit besonderer Berücksichtigung der in der Milchwirtschaft vorkommenden Bakterien*. Das Lysoform im Dienste der hygienischen Milchproduktion. Es sollte die Einw. des Lysoforms auf die die Milch-, Käse- und Butterfehler bedingenden Kleinwesen erforscht und geprüft werden, ob und wie es bei der Milchgewinnung verwendet werden könne. Die Ergebnisse der Unterss. sind, daß dem Lysoform eine starke baktericide Wrkg. zukommt, und daß es sich gut zur Gewinnung einer keimarmen Milch eignet.

Das Lysoform ist eine alkal., ölige Fl., die Seife und 7,2—8% Formaldehyd enthält; es ätzt die Haut nicht und greift Metallgegenstände auch nach längerer Einw. nicht an. Eine 2—5%ige wss. Lysoformlsg. tötet alle untersuchten Kleinwesen ab; Schimmelpilze leisten größeren Widerstand als Bakterien. Wurden Räumlichkeiten damit desinfiziert, so nahm die in diesen befindliche Milch keinen Formaldehyd auf. Bemerkenswert ist die Fähigkeit des Lysoforms, Stallungen u. Räumen, in denen Milch verarbeitet wird, die darin leicht auftretenden üblen Gerüche zu nehmen. Mit Kalk verrieben, dient Lysoform zum Desinfizieren von Wänden, Holzgeräten etc. Werden vor dem Melken die Euter mit 2%ig. Lysoformlsg. abgerieben, so läßt sich eine bedeutend keimärmere Milch als bei einfachen Wasserwaschungen gewinnen. Der Keimgehalt fiel im Durchschnitt von 94197 bei letzteren auf 29075 Keime in 1 g Milch bei Lysoformbehandlung. Die Platten wurden 2 Stunden nach dem Melken gegossen und 3 Tage darauf gezählt. Lysoform ist zu beziehen von Dr. KELETY u. MURÁNYI (Ujpest). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 300—11. Juli. Magyaróvár. Kgl. ung. Milchwirtschaftl. Vers.-Stat. Vorstand: Prof. E. UJHELYI.)

RÖHLE.

C. Edward Sage, *Die keimtötende Wirkung von Liquor cresolis compositus*, XII. 2.

B. P. C. (Vgl. QUANT, *Pharmaceutical Journ.* [4] 25. 778; C. 1908. I. 546.) Vf. hat aus einer großen Zahl verschiedener Handelskresolen je eine Probe Liq. cresolis comp. hergestellt u. diese dann in verschiedener Verdünnung unter denselben Bedingungen auf *B. Typhosus* einwirken lassen, und in gleicher Weise auch reines Phenol. Aus den Resultaten dieser Verss. ergab sich, daß der Liq. cresolis comp. in seiner Wirksamkeit sehr schwankt u. entsprechend der keimtötenden Kraft der zur Herst. verwendeten Kresole, ist er $1\frac{1}{4}$ — $3\frac{3}{4}$ -mal wirksamer als reines Phenol. (*Pharmaceutical Journ.* [4] 26. 730. Mai.) HEIDUSCHKA.

M. Siegfeld, *Milch und Molkereiprodukte*. Bericht über den Stand auf diesem Gebiet im Jahre 1907. (*Chem.-Ztg.* 32. 673—75. 15/7. 686—88. 18/7.) BLOCH.

A. J. J. Vandeveld, *Über Milchzucker zerstörende Enzyme in der Milch*. (Vgl. *Mem. cour. Acad. sciences Belgique* 1907; C. 1908. I. 152.) Der Milchzucker wird in der rohen Kuhmilch zers., und zwar durch Fermente, da die Zerstörung in der gekochten Milch nicht und in der Formolmilch wenig stattfindet. Die Wirkg. der betreffenden Enzyme besteht in keiner gewöhnlichen Inversion zu d-Glucose u. d-Galaktose, wohl aber in einer Umsetzung zu reduzierenden Verb., deren Natur noch der Aufklärung bedarf. (*Biochem. Ztschr.* 11. 61—66. 27/6. Gent.) RONA.

H. G., *Pflanzenmargarine*. Die chemischen Kennzahlen schwanken, je nach der Jahreszeit, in der die Margarine bereitet wird, und zwar wurden für *Sanella* (vgl. *Pharm. Zentralhalle* 48. 16; C. 1907. I. 653) folgende Werte gefunden:

	Refraktometer- zahl	REICHERT-MEISSELsche Zahl	POLENSKESche Zahl	VZ.
Im Sommer bei 40° . .	38,5	7,92	15,6	247,0
Im Winter bei 40° . .	42,0	6,50	11,2	238,76

Tomor scheint das gleiche Präparat zu sein. Eine Probe davon hatte eine VZ. von 250,1, POLENSKESche Zahl 15,88, REICHERT-MEISSELsche Zahl 7,98. Die Literatur weist auch hier, wie bei *Sanella* wechselnde Kennzahlen auf, es fehlt jedoch nie der vorgeschriebene Sesamölgehalt. Der Erstarrungspunkt (nach POLENSKE) lag bei 11° bei 17,6, der F. bei 23,6, somit war die Differenzzahl = 6. Die pflanzliche Margarine ist schwach gefärbt u. gesalzen, an Stelle von tierischer Milch ist Mandelmilch u. Eigelb verwendet. GERLACH fand die Ausnutzung des Nahrungsfettes bei *Sanella* und bei Kuhbutter gleich gut. Die Pflanzenmargarine hat einen nußähnlichen Geschmack u. ist, wie Naturbutter, nicht sehr lange haltbar. (*Pharm. Zentralhalle* 49. 490. 18/6.) HEIDUSCHKA.

G. Possetto, *Die Weinfrage und ihre Lösung*. Vf. stellt folgende Ansprüche und möchte sie als Gesetz empfehlen: Bei Rotwein soll der Alkoholgehalt nicht unter 10 Volumen-% und der Extraktgehalt (ohne Zucker) nicht unter 23 g im l betragen, bei Weißwein der Alkoholgehalt mindestens 8% und der Extraktgehalt (ohne Zucker) 16 g im l. (*Giorn. Farm. Chim.* 57. 193—98. Mai. 241—46. Juni. Turin.) HEIDUSCHKA.

A. Rosenstiel, *Einfluß der Sterilisations- und Gärungstemperatur des Mostes auf die Blume der Weine*. (Vgl. S. 260.) Das beste Verf., aus irgend welcher Traube einen bouquetreichen Wein zu gewinnen, besteht darin, den zuvor mit CO₂ gesättigten und schwach geschwefelten Traubensaft bei 50° zu sterilisieren und ihn unterhalb 20° durch eine anthogene Hefe zu vergären. Man erhält auf diese Weise einen ebenso bouquetreichen und selbst einen bouquetreicheren Wein, als dieselbe

Traubensorte in einem guten Weinjahre und in den besten Lagen liefert. — Diese Beobachtungen bezüglich der Gärungstemperatur lassen sich auch ohne Sterilisation bei der gewöhnlichen Weinbereitung verwerten. Überall dort, wo während der Gärung die Blume in die Keller auströmt, ist die Temp. zu hoch und muß unter 20° erniedrigt werden. Die Erniedrigung der Temp. ist nicht nur kein Nachteil, sondern sogar eine Garantie für die Bouquetentw. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1417—20. [29/6.].) DÜSTERBEHN.

Otto Mezger und Karl Fuchs, *Über die Einwirkung einiger Konservierungsmittel auf Hackfleisch*. Die Verss. erstreckten sich auf die Prüfung wechselnder Mengen von Benzoesäure, Natriumbenzoat, Dinatriumphosphat und von 2 Konservesalzen des Handels, von denen das eine NaCl, Milchzucker, Dinatriumphosphat, Natriumbenzoat und freie Benzoesäure, das andere dieselben Stoffe mit Ausnahme von Milchzucker und freier Benzoesäure enthielt. Es ergab sich, daß diese Stoffe hinsichtlich der Hintanhaltung der Fäulnis, von großen Zusätzen abgesehen, nur eine geringe Wrkg. ausüben, und daß hinsichtlich der Erhaltung der roten Farbe des Fleisches die alkal. reagierenden Salze günstiger als sauer reagierende wirken. Da aber alkalisch reagierende, besonders Dinatriumphosphat und Milchzucker enthaltende Legg. gute Nährböden für Bakterien sind, so kann bei solchen Zusätzen trotz normalen Aussehens des Fleisches seine Zers. bereits weit vorgeschritten sein. (Vgl. auch BEHRE u. SÉGIN, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 12. 461; C. 1906. II. 1688; KICKTON, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 534; C. 1907. II. 89; REINSCH, Bericht d. chem. Untersuchungsamtes Altona 1907, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 491.) (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 715—28. 15/6. Stuttgart. Chem. Lab. d. Stadt.) RÜHLE.

K. Lendrich und B. Murdfield, *Kaffeinfreier Kaffee*. Die Unters. erstreckte sich auf die Best. der Asche und ihrer Alkalität, der Extraktausbeute, sowie des Gehaltes an Fett, Kaffein und Proteinen u. wurde außer auf 14 Proben „kaffeinfreien“ Kaffees auch auf 10 Proben natürlichen gerösteten Kaffees derselben Herkunft wie sie WIMMER (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 436; C. 1908. I. 282) zu seinen Verss. benutzte, ausgedehnt. Die auf Trockensubstanz berechneten Mittelwerte in % (die des natürlichen Kaffees sind in Klammer beigefügt) sind: Asche 4,23 (4,71), wasserlöslicher Anteil der Asche 3,22 (3,77), Alkalität (nach FARNSTEINER), 100 g Trockensubstanz = cem n. HCl: 47,72 (56,43), Extraktausbeute 21,30 (26,17), Fett (PAe.-Extrakt) 17,13 (15,73), Kaffein 0,218 (1,186), Proteine 11,83 (11,75). Die Best. des Kaffeins geschah nach dem Verf. von JUCKENACK u. HILGER der „Ver einbarungen“, doch wurden Abänderungen des Verf. vorgenommen, über die noch zu berichten ist.

Der Kaffeingehalt kaffeinfreien Kaffees ist etwa $\frac{1}{6}$ des Gehaltes natürlichen Kaffees daran; es ist Sache der Physiologen, zu entscheiden, ob solcher Kaffee die Bezeichnung „kaffeinfrei“ verdient; von seiten der Nahrungsmittelkontrolle ist nach dem Beispiel der „alkoholfreien“ Getränke nichts gegen eine solche Bezeichnung einzuwenden. Der Fettgehalt des kaffeinfreien Kaffees ist im allgemeinen höher als der des natürlichen Kaffees. Da eine künstliche Fetzung kaffeinfreien Kaffees durch das eigentliche Verf. nicht bedingt zu sein scheint, so sollte sie, wenn sie erforderlich ist, ebenso wie bei natürlichem Kaffee gekennzeichnet werden. (Vgl. KIBSLING S. 189.) (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 705—15. 15/6. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

F. W. Dafert und Karl Kornauth (unter Mitwirkung von G. Köck), *Experimentelle Beiträge zur Lösung der Frage nach der zweckmäßigsten gesetzlichen Regelung*

des Verkehrs mit Hefe. Wiener Preßhefe, Luft- und Melassehefe verhalten sich bei Backvers. praktisch gleich, Bierhefe und mit Bierhefe versetzte Preßhefe liefern ein Gebäck von schlechterer Form und geringerer Haltbarkeit. Bierhefe ist ferner selbst weniger lange haltbar als Preßhefe; auch mit Bierhefe vermischte Preßhefe verdirbt schneller als reine Preßhefe. Ein Zusatz von Stärkemehl zu Hefe wirkt nicht konservierend, sondern ist lediglich geeignet, namentlich bei größeren Mengen, eine sanitätswidrige Beschaffenheit der Hefe zu verdecken. — Auf die nach den bekannten Methoden ausgeführten *Triebkraftbestimmungen* läßt sich kein sicherer Nachweis von Bierhefe in Preßhefe gründen. Dagegen kann man qualitativ Bierhefe in Preß-, Luft- und Melassehefe mit einer für die Praxis genügenden Sicherheit feststellen nach dem Verf. von BAU mit Hilfe der Melibiose und noch besser nach der Tröpfchenkultur von LINDNER. Quantitative Best. von Bierhefe in Preßhefen sind zurzeit unmöglich. Alle untersuchten österreichischen Preßhefen gehören dem sparrigen Typus an. Die quantitative Best. von Stärke in Preßhefe ist bei Verwendung von Schnellmethoden nur mit einer Fehlergrenze von 5% durchführbar. Daraus folgt, daß sich gegenwärtig der quantitative Deklarationszwang für Bierhefe überhaupt nicht und der für Stärke nur mangelhaft aufrecht erhalten läßt. Die Vf. empfehlen daher als zweckmäßigste Lösung des Preßhefeproblems die Erlassung eines Verbotes der Mischung von Preßhefe sowohl mit Bierhefe, als mit Stärke, und von Bierhefe mit Stärke; Bierhefe dürfte nur unter dieser Bezeichnung verkauft werden. (Archiv f. Chemie und Mikroskopie in ihrer Anwendung auf den öffentlichen Verwaltungsdienst 1908. April. [März.] Sep. von DAFERT. 72 Seiten. Wien. Landwirtschaftl.-chemische Versuchsstation und landwirtschaftl.-bakteriolog. und Pflanzenschutzstation.)

MEISENHEIMER.

Pharmazeutische Chemie.

Eduard Hanausek, *Warenkunde (Pharmakognosie)*. Bericht über Neuheiten im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. 32. 605—6. 24/6. 618—19. 27/6. 647—48. 4/7. Wien.)

BLOCH.

C. Gentsch, *Zur Analyse des Paralysols*. (S. nachfolgendes Ref.) Auf Grund seiner Analysen bestätigt Vf. entgegen ZERNIK (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 4; C. 1908. I. 1202) die Angaben der Lysolfabrik SCHÜLKE & MAYR, Hamburg, und SEELS (Münch. med. Wchschr. 54. Nr. 31), daß das Kresol des Paralysols chemisch reines p-Kresol ist. Den Talkum- u. Bolusgehalt fand Vf. im Höchstfalle zu 3,4%. (Apoth.-Ztg. 23. 397. 3/6. Vohwinkel.)

HEIDUSCHKA.

F. Zernik, *Zur Analyse des Paralysols*. (Vgl. vorst. Ref. u. Apoth.-Ztg. 23. 26.) Die Angaben über das früher untersuchte Paralysol hält Vf. aufrecht. Die Unters. der neu bezogenen Tabletten ergab dagegen eine Bestätigung der Angaben der Lysolfabrik, wie von SEEL und von GENTSCH, wonach Paralysol nur p-Kresol enthält. Der Gehalt an Talkum und Bolus wurde vom Vf. zu über 7% gefunden. (Apoth.-Ztg. 23. 397. 3/6.)

HEIDUSCHKA.

F. Zernik, *Lipotin*. Das Präparat besteht aus 30 ccm Lipotinbalsam und ca. 75 g Salbe. Preis 10 Mark. Der Lipotinbalsam ist ein nach dem Verf. des DRP. Nr. 136323 (C. 1902. II. 1351) durch Kaliseife in Lsg. gebrachtes Reaktionsprod. aus Citronellöl u. Formaldehyd. Die Salbe enthielt Perubalsam u. etwa 2,8% rotes HgO. (Apoth.-Ztg. 23. 505—6. 11/7. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Kephaldol*. Das Kephaldol, ein gelblichweißes, schwach bitter

schmeckendes Pulver, swl. in W., relativ ll. in A., zers. sich oberhalb 185°, erwies sich als ein Gemisch aus ca. 50% Phenacetin, 32% Salicylsäure und 5% Citronensäure, diese letzteren gebunden an Chinin (4%) und Natrium. (Apoth.-Ztg. 23. 506—7. 11/7. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Piorkowski, *Über Jodglidine*. Die 0,5 g schweren Jodglidinepastillen des Handels sollen 0,05 g Jod enthalten. Vf. hat diese Pastillen auf ihren Gehalt an Jod, HJ und freiem Jod untersucht und gefunden, daß sie im Mittel 0,0559 g Jod, sowie Spuren von HJ, aber kein freies Jod enthalten. (Pharmaz. Ztg. 53. 507. 24/6.) DÜSTERBEHN.

N. Kromer, *Zur Kenntnis der Ersatzmittel für Extractum Belladonnae*. Der Alkaloidgehalt, 1. gravimetrisch und 2. titrimetrisch (= Atropin) bestimmt, der aus den krautigen Pflanzenteilen darstellbaren Extrakte beträgt bei Extr. Scopoliae atropoidis 1. 0,66, 2. 0,52%; bei Extr. Phytolaccae decandrae 1. 0,14, 2. 0% und bei dem Folia Scopoliae atropoidis (Handelsware) selbst 1. 0,34, 2. 0,23%. 3 aus namhaften Bezugsquellen erhaltene, als Extr. Belladonnae bezeichnete Muster ergaben einen Alkaloidgehalt von 0,71, 0,43, 0,56% auf Atropin berechnet. Extr. Phytol. dec. unterscheidet sich von dem der Belladonna äußerlich dadurch, daß es in W. mit braunschwarzer Farbe l. ist, körnig ist und beim Stehen zu einem Krystallbrei geseht, es kann also nicht zur Verfälschung des Belladonnaextraktes dienen. Anders verhält es sich aber mit dem Scopoliaextrakt; der Konsistenz wie der Farbe nach besteht kaum ein bemerkbarer Unterschied zwischen diesem u. dem Belladonnaextrakt, nur der Gehalt an Alkaloiden ist geringer. Eine nähere Unters. derselben ergab, daß aus 700 g Extr. Scopol. atrop. 3,6 g durch NaHCO₃ isolierbare, exsiccatorrockne, amorphe, sirupförmige Rohalkaloide und 2,1 g durch K₂CO₃ in Freiheit gesetzte unreine Pflanzenbasen als seidenglänzende, fast farblose Krystalle erhalten werden konnten. Erstere bestanden hauptsächlich aus *Hyoscyamin*, dem kleine Mengen *Atropin* beigemischt sind, letztere im wesentlichen aus *Scopolamin*. Für das Belladonnaextrakt des Arzneibuches wäre daher zur Ermittlung seiner wahren Abstammung eine Best. seines *Hyoscyamin*-, bzgl. *Atropin*gehalts heranzuziehen, die einmal dadurch geschehen könnte, daß die durch NaHCO₃ abgeschiedenen und ausgeschüttelten Alkaloide volumetrisch bestimmt und vom Gesamtalkaloidgehalt abgezogen werden, oder aber, daß die durch K₂CO₃, nach dem vorherigen Entfernen der durch NaHCO₃ frei gemachten Basen, isolierbaren Alkaloide bestimmt u. von der Gesamtmenge der Alkaloide in Abzug gebracht werden. Absolut genaue Resultate sind bei diesen Methoden nicht zu erwarten, doch würden dieselben ihren Zweck erfüllen. (Pharm. Zentralhalle 49. 499—505. 25/6. [Mai.] St. Petersburg.) HEIDUSCHKA.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Cesàro, *Gediegenes Tellur aus den Minen von Balía (Kleinasien)*. Ein 20 mm breiter und 30 mm hoher Krystall bestand aus chemisch reinem Tellur und war von Quarz durchwachsen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 255—57. [7/3.*] Lüttich.) ETZOLD.

T. L. Walker, *Kritische Beurteilung der Mineralien Tungstit und Meymacit*. Was als Wolframocker (Tungstit) und Meymacit bezeichnet wurde, ist nie wirklich analysiert worden. Vf. erlangte in British Columbia ein serpentinarig struiertes Mineralaggregat, in dem dunkle Streifen netzartig ein goldgelbes Mineral durch-

flochten, das in den Maschen mitunter kleine Drusen winzigster Kryställchen bildete. Dieses Mineral rührte augenscheinlich von Wolframit her, war entweder rhombisch oder monoklin, ließ sich durch Ätznatron lösen, wobei sich herausstellte, daß 13,52% der ganzen M. aus Wolframit, Scheelit, Limonit, Quarz und Gold bestanden. Die Bauschanalyse lieferte 86,20 WO_3 , 0,54 CaO , 4,14 Fe_2O_3 , 7,72 H_2O und 1,21 FeO (als FeO wurde das Eisen aufgefaßt, welches mit der entsprechenden Wolframsäuremenge den Wolframit bildet). Der in Lag. gegangene Teil bestand aus $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, war also wasserhaltige Wolframsäure mit 80,08% WO_3 . Vf. möchte diesem vielleicht industrielle Bedeutung besitzenden Oxydhydrat den Namen *Tungsttit* oder *Wolframocker* lassen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 305—8. April. Toronto.) ETZOLD.

Ph. Barbier, *Ein neuer Glimmer der Paragonitgruppe*. Vf. analysierte einen in Mesvres gesammelten Glimmer, nachdem er ihn unter Verlust von 4,60% des erforderlichen feinen Pulvers wegen zu lebhafter Rotglut erhitzt hatte, u. fand in dem so behandelten Material 49,18 SiO_2 , 36,56 Al_2O_3 , 2,19 Fe_2O_3 , 3,12 K_2O , 7,63 Na_2O und 1,26 Li_2O . Da sich Li und Na bei den Feldspäten und Glimmern gewöhnlich ausschließen, ist ihr nachgewiesenes Zusammenvorkommen bemerkenswert. Vf. möchte diese neue Varietät als *Hallerit* bezeichnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1220—21. 9/6.) ETZOLD.

Ph. Barbier, *Analyse des Chlorophyllits des Vizézy*. Das von GONNARD in der Schlucht, in welcher der Vizézy entspringt, einige km von Montbrison (Loire) entfernt, aufgefundene Chlorophyllit lieferte dem Vf. bei der Analyse folgende Werte: SiO_2 : 42,43; 42,66, Al_2O_3 : 33,21; 32,95, FeO : 10,58, MgO : 2,61, K_2O : 4,75. Glühverlust: 6,26, ferner Spuren von Mn und Ca. (Bull. Soc. Chim. de France [4] S. 724—25. 20/6.) DUSTERBEHN.

A. Lacroix, *Ein neues Mineral und seine Begleiter in den turmalinführenden Gesteinen von Madagaskar*. In einem Tal am Berg Bity werden wechsellagernde Marmore, Glimmerschiefer u. Quarzite von Pegmatitgängen durchsetzt, welche bis 30 m mächtig werden, aus Quarz, Albit, lithiumhaltigem Turmalin und Lepidolith bestehen, daneben aber Beryll, Granat, Apatit, Triphan u. viele andere Mineralien führen, die in zahlreiche Drusenräume hineinragen. Die Einzelkrystalle werden mitunter enorm groß, so wog ein Turmalin 5,84 kg. Ein neues Mineral sitzt in Gestalt kleiner hexagonaler, gestreifter Prismen auf Quarz oder rosa Turmalin, weiter ist es mit Turmalinnadeln und Albitplatten den wirr gelagerten Lepidolithflittern eingestreut, endlich findet es sich in neu gebildeten Turmalinnadelbüscheln. Die Kryställchen liefern nach p leicht perlmutterglänzende Spaltblättchen, haben D. 3,05 und Härte 4—5. Auf Grund optischer Anomalien darf dieses Mineral nur als pseudohexagonal gelten. Es schmilzt leicht vor dem Lötrohr, wird von SS . nicht angegriffen und hat nach PISANI die unten stehende Zus., aus welcher die Formel $10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,5(\text{Ca}, \text{Be}, \text{Mg})\text{O} \cdot 1,5(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ folgt. Da das gesamte W. basisch ist, kann man die Formel zu $5\text{SiO}_2, 4\text{Al}_2\text{O}_3, 7(\text{R}_2\text{O} + \text{RO})$ vereinfachen, erhält also Annäherung an ein basisches Orthosilicat. Vf. schlägt für die neue Spezies den Namen *Bityit* vor.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	BeO	MgO	Li_2O	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
31,95	41,75	14,30	2,27	0,13	2,73	0,40	0,16	6,50	100,19.

(C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1367—71. [29/6.*].)

ETZOLD.

Max Bamberger, *Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen*

Tirols. Vf. hat eine Reihe von Mineralquellen Tirols und ihre Sedimente im ENGLERSchen Fontaktoskop (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 1; C. 1907. I. 1219) untersucht und den erhaltenen Spannungsabfall pro Stunde, sowie die Temp. und die Analyse der Wässer in Tabellen mitgeteilt. Die stärkste Aktivität besitzt die Magenquelle in Bad Froy im Villnößtal, nämlich einen Spannungsabfall von 4000 Volt in der Stunde. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß diese Quelle aus dem Tonglimmerschiefer stammt. (Monatshefte f. Chemie 29. 317—32. 25/5. 1908. [12/12.* 1907.] Wien. Anorgan.-chem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

M. Henze, *Bemerkungen zu den Anschauungen Pütters über den Gehalt des Meeres an gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen und deren Bedeutung für den Stoffhaushalt des Meeres.* Nach der Ansicht PÜTTERS (Ztschr. f. allgem. Physiologie 7. 283. 321) enthält das Meer einen großen Reichtum an gel. organischen Kohlenstoffverbb., die niederen marinen Tieren als Nahrungsquelle dienen. Vfs. Unters. (nach der MESSINGERSchen Methode, wobei das gebildete Chlor durch Antimon zurückgehalten wurde) ergeben hingegen, daß die Differenzen zwischen den Mengen der CO_2 , die im Meerwasser absorbiert oder an Carbonaten gebunden ist, und derjenigen, die aus event. existierenden gel. Substanzen stammt, so gering sind (2—3 mg), daß sie innerhalb der Fehlergrenzen fallen. Die Anschauungen PÜTTERS, soweit sie auf obiger Grundlage basieren, entbehren eines experimentellen Beweises. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 487—90. 30/6. Neapel. Chem.-physikal. Lab. der zool. Station.) RONA.

Analytische Chemie.

P. Philosophoff, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Portlandzement.* Der zur Dichtebest. des Zementes dienende App. (Fig. 16) besteht aus einem etwa 100 ccm fassenden Gefäß, das mit 2 Röhren versehen ist. Die weite Röhre A ist in ccm von 0—2 eingeteilt u. an den Hals des Gefäßes angeschliffen. Die Capillare B ist seitlich oben dem Gefäß angeschmolzen, mit dem unteren Ende $\frac{1}{3}$ cm über dem Boden des Gefäßes stehend. Die Best. geschieht durch Feststellung des durch einen bestimmten Gewichtsteil Zement aus einem bestimmten Volumen Benzin verdrängten Volumens. Zuerst wird der Gefäßinhalt bis zur Marke 0 in der Röhre A bestimmt, dann der Zement abgewogen (ungefähr 30 g) und dann der App. mit der mit Benzin gefüllten Bürette in Verbindung gebracht, die oben mit einem durchlöchernten Pfropfen, durch welchen ein Glasröhrchen geht, verschlossen ist. Dieses Glasröhrchen wird durch einen langen Kautschukschlauch mit einem anderen Glasröhrchen verbunden, das den die Röhre A schließenden Pfropfen durchbohrt. Es wird hierdurch eine Abgabe von Benzin an die Luft verhindert. Nachdem der Stand des Benzinmeniscus bestimmt wurde, wird der Glashahn geöffnet. Das von unten durch die Capillarröhre B einströmende Benzin verdrängt die Luftblasen zwischen den Zementteilchen. Ist der Nullstrich bei A erreicht, wird die Bürette verschlossen. Die Differenz der beiden Ablesungen wird mit v bezeichnet. D. des Zementes ergibt

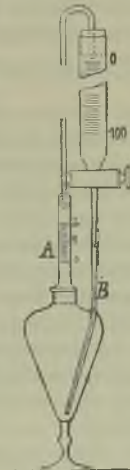


Fig. 16.

sich aus folgender Gleichung: $d = \frac{p}{V-v}$, wobei p das Gewicht des Zementes, V den Inhalt des Apparates bis zum Nullstrich in der Röhre A bezeichnet. Die Gleichung $d = \frac{p}{V-(v-n)}$ wird angewandt, wenn das Benzin im App. den Nullstrich überschreitet, wenn dabei der Benzinmeniskus dem Teilstrich n in ccm entspricht. (Chem.-Ztg. 32. 635. 1/7. St. Petersburg. Technolog. Inst. Chem.-techn. Inst.)

BRAHM.

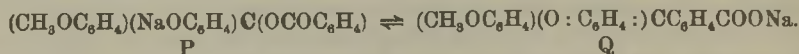
Max Roloff, *Zur Analyse der Mineralquellen. Entgegnung an Herrn W. Vaubel.* (Vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 104; C. 1908. I. 1646.) (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 229—32. 30/6. [7/5].)

RÜHLE.

Wilhelm Vaubel, *Zur Analyse der Mineralquellen. Schlußwort an Herrn Roloff.* (Vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 232. 30/6. [25/5.] Darmstadt.)

RÜHLE.

S. F. Acree und E. A. Slagle, *Über die Theorie der Indicatoren und die Reaktionen der Phthaleine und ihrer Salze. 2. Mitteilung über Phthaleine.* (Vgl. S. 440.) W. R. ORNDORFF hat die Vff. darauf aufmerksam gemacht, daß Trimethylgallein und das entsprechende Tetrachlorderivat gefärbte Salze gibt. p -Oxydiphenylphthalid, der Phenolmethylester des Phenolphthaleins und der entsprechende Äthylester des Tetrabromphenolphthaleins dagegen lösen sich in Alkalien ohne Färbung. Vff. fanden, daß das Na-Salz des Phenoläthylesters des Fluoresceins sich in W. zwar mit deutlicher, aber entschieden schwächerer Färbung löst als die Salze des Fluoresceins. Fernerhin löst sich dieses Na-Salz in absol. Methyl- und Äthylalkohol mit einer Färbung, die bei -15 bis 0° sehr schwach ist, bis zu 80° mit der Temp. ansteigt und sich bei Erniedrigung der Temp. wieder abschwächt. Dieses Na-Salz gibt bei der Alkylierung mit C_2H_5J in 0,3-n. Lsg. von 40%ig. A. bei 60° ein Gemisch von farblosem Phenoldiäthylester und gefärbtem Chinondiäthylester. Diese Tatsachen stehen mit der Hypothese der Vff. im Einklang. Z. B. die Salze des Phenolmethylesters des Phenolphthaleins befinden sich in folgendem tautomeren Gleichgewicht:



In diesem speziellen Falle scheint das Salz praktisch vollkommen als P vorhanden zu sein und das Chinonphenolat nicht bilden zu können. Die Lsgg. sind deshalb nicht gefärbt, und beim Erhitzen mit CH_3J entsteht nur der Phenoldiester. Bei den gefärbten Salzen des Phenoläthylesters des Fluoresceins, des Trimethylgalleins etc. müssen sowohl P, als auch Q zugegen sein. Q färbt die Lsg., weil eine Chinongruppe vorhanden ist, und weil es sich mit P in mehr oder weniger weitgehendem Grade unter B. einer intermolekularen Chinonphenolatgruppe vereinigt. Es liegen demnach dieselben Verhältnisse vor wie bei den dibasischen Salzen des Phenolphthaleins, Fluoresceins etc. (l. c.). Die Tendenz, P und Q und die Chinonphenolatgruppe zu bilden, schwankt bei den verschiedenen Verb. sehr, wodurch der scheinbare Farbmangel der Phenolester einiger solcher Verb. veranlaßt wird.

Bei Folgerungen über die Ursachen der Färbungen solcher Salze muß sehr vorsichtig verfahren werden, weil geringe Mengen der Salze des Phenolphthaleins, Fluoresceins etc. häufig einen großen Teil der wirklich beobachteten Färbung verursachen können. (Amer. Chem. Journ. 39. 789—91. Juni. [15/4.] JOHNS HOPKINS Univ.)

ALEXANDER.

James H. Walton jr. und Herman A. Scholz, *Die Zersetzung gewisser Mineralien und industrieller Produkte mittels Natriumperoxyd und Metallsulfiden*. Verss. der Vf. zeigen, daß ein Gemisch aus Natriumperoxyd, Zinksulfid und Kaliumpersulfat (meist 8 g Na_2O_2 , 1,2 g ZnS und 0,3 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ auf 0,5–1 g Substanz) ein geeignetes Schmelzmedium für die Zers. verschiedenartiger Substanzen (Bleiglanz, Bleigläser, Bleischlacken, Mangangläser, Franklinit, Ferromangan, Chromeisenerz, Schlacken etc.) darstellt. Die Methode bietet besonders bei Sulfiderzen und SiO_2 -reichen Substanzen, wie Gläsern und Schlacken, Vorteile, unter anderem, weil SiO_2 praktisch vollkommen in Lsg. geht. Bei basischen Substanzen, wie Franklinit und Chromeisenerz, muß zur Erzielung einer genügend hohen Schmelztemp. Pyrit zugesetzt werden. Die Methode ist in solchen Fällen nur dann anwendbar, wenn die Ggw. von Fe nicht störend wirkt. Für die Zündung benutzen Vf. Magnesiumband oder, falls Mg nicht zugegen sein darf, ein mit A. getränktes, ca. 2 Zoll langes Stück Zwirn. Die zu analysierenden Substanzen müssen fein gepulvert u. gesiebt (meist durch ein 200 Maschen-Sieb) u. vollkommen trocken sein. (Amer. Chem. Journ. 39. 771–89. Juni. Urbana. Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

E. Wörner, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Nahrungsmitteln*. Vf. schlägt, wie GREGERSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 453; C. 1908. I. 168) und GLIKIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 910; C. 1908. I. 1564) unter andern Verhältnissen, vor, das NEUMANNsche Verf. der Best. der P_2O_5 (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1900. u. 1904; Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 115. u. 43. 35; C. 1903. I. 253 u. 1904. II. 1626) f. physiologisch-chemische Zwecke bei seiner Anwendung auf Nahrungsmittel wie folgt auszuführen: 1–5 g Substanz werden in einem Rundkolben von 5–700 ccm Inhalt mit 10 ccm Säuregemisch versetzt und gelinde erwärmt, bis die Einw. einsetzt. Die Verbrennung wird dann, nicht durch Zusatz von mehr Säuregemisch, sondern von konz. HNO_3 allein je nach Bedarf zu Ende geführt. Nach dem Erkalten wird mit 20 ccm W. verd. und aufgekocht. Etwa abgeschiedene SiO_2 ist abzufiltrieren; bei Verwendung kleiner Filter genügen 80 ccm W. zum Nachwaschen. Ist keine SiO_2 vorhanden, so wird die aufgekochte Lsg. sofort mit 80 ccm W. verd. u. weiter wie früher (Vf., S. 97) angegeben verfahren. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 732–34. 15/6. Posen. Chem. Abt. d. Hyg. Inst.) RÜHLE.

F. A. Gooch und Ernest A. Eddy, *Die Trennung des Magnesiums von den Alkalien durch alkoholisches Ammoniumcarbonat*. Durch eine Reihe von (in Tabellen zusammengestellten) Verss. haben Vf. festgestellt, daß das Ammoniummagnesiumcarbonat in der zur Fällung des Mg benutzten Ammoniumcarbonatlsg. nach SCHAFFGOTSCH (Ann. der Physik 104. 482) merklich l. ist, eine genaue Trennung von den Alkalien sich also nach dieser Methode nicht erzielen läßt. Vollständige Fällung des Magnesiums wurde dagegen erreicht durch eine 50% A. enthaltende gesättigte ammoniakalische Ammoniumcarbonatlsg. Bei Ggw. von ca. 0,15 g MgO bringt man zweckmäßig die zu fällende Lsg. auf ca. 50 ccm, versetzt mit dem gleichen Volumen A., fügt ca. 50 ccm der alkoh. Ammoniumcarbonatlsg. zu und läßt, unter anfänglichem Schütteln, 20 Min. stehen. Sind große Alkalimengen vorhanden, so ist zweimalige Fällung ratsam. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 444–48; Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 427–32. Mai. New-Haven. U. S. A. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) JOST.

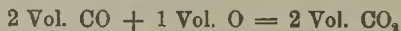
William Robert Lang und John Obins Woodhouse, *Die volumetrische Bestimmung des Silbers*. Das langsame Absitzen des Chlorsilbers bei der Silberbest. nach GAY-LUSSAC macht die Anbringung eines Filters in dem zur Best. von Sul-

faten verwendeten App. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1370; C. **1907**. II. 1266) notwendig. Dieses besteht aus einer Sandschicht, die in dem am unteren Ende umgebogenen Steigrohr zwischen zwei Glaswollpfropfen angebracht wird. Am oberen Ende mündet das Steigrohr in ein weiteres dünnwandiges Rohr, in dem man die geringste Trübung leicht erkennen kann. Schließlich muß der emporgetriebene Anteil der Lsg. wegen des Filters zurückgesaugt werden, so daß neben der Druckpumpe auch eine Saugpumpe mit dem App. verbunden sein muß. Die abwechselnd notwendigen Verbb. mit diesen werden durch einen Dreiwegehahn hergestellt. Am besten arbeitet man so, daß man die salpetersaure Lsg. des Ag in Ggw. freier HNO_3 mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. NaCl -Lsg. versetzt, durch Kochen unter Durchsaugen von Luft das AgCl zum Zusammenballen bringt und nun zunächst direkt den Überschuß mit $\frac{1}{100}$ -n. AgNO_3 -Lsg. bis fast zum Ende der Rk. zurücktitriert, dieses aber schließlich im oberen kleinen Gefäß des Steigrohrs einstellt. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 122. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1037—40. Juni. Toronto. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

I. Ogier und E. Kohn-Abrest, *Nachweis von kleinen Mengen Kohlenoxyd in der Luft*. Wenn bei kleinen Mengen der spektroskopische Nachweis des Kohlenoxyds nicht mehr sicher ist, bringen Vf. in

einem abgesperrten Volumen der zu untersuchenden Luft einen Platindraht zum Glühen und ziehen aus der Volumenveränderung ihre Schlüsse auf das Vorhandensein von CO . Sie verwenden dazu folgenden App. (Fig. 17): Das von einem Wassermantel umgebene Glasgefäß *A*, welches im Innern eine Platinspirale enthält, trägt oben eine Capillare mit Hahn *R* und unten eine graduierte enge Röhre *a b*; letztere steht durch einen Schlauch mit dem Niveauröhr *c d* in Verbindung. Nach Füllen des ganzen App. mit Quecksilber saugt man durch Öffnen von *R* u. Senken von *c d* die zu untersuchende Luft hinein, kühlt diese durch den Wasserkühler und bringt das Quecksilber mit Hilfe der Ablesvorrichtung *g* (verschiebbarer schwarz-weißer Papierstreifen) in gleiche Höhe. Nun erhitzt man die Platinspirale so oft zum Glühen, bis keine Volumenveränderung mehr stattfindet, und liest, nachdem das Gas genau die Anfangstemperatur angenommen hat, wieder ab. War nur CO_2 zugegen, so entspricht das Volumen desselben dem doppelten der Kontraktion, da:



werden; auch das Volumen des gebildeten CO_2 ist gleich dem anfänglichen CO -Volumen. Bringt man daher durch *R* einen Tropfen sehr starke Kalilauge nach *A*, so wird die CO_2 absorbiert, u. die Volumenverminderung zeigt (ungefähr) die Menge CO an. Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe machen sich durch Wasserbildung be-

merkbar; doch sind Kohlenwasserstoffe besser vorher (durch Br , konz. H_2SO_4 , etc.)

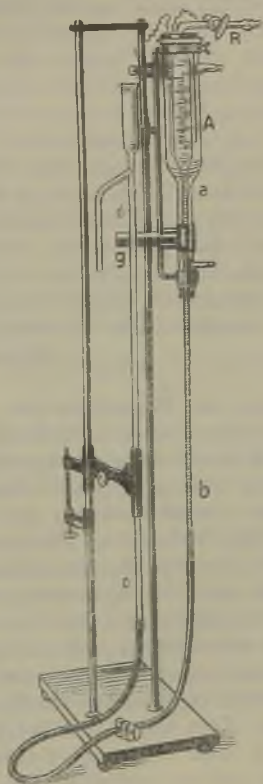


Fig. 17.

zu entfernen. Die Empfindlichkeit dieses App. ist sehr groß. — Um gleichzeitig CO_2 und CO zu bestimmen, läßt man ein in einer Flasche abgeschlossenes Luftvolumen erst zur Absorption der CO_2 einen gewogenen Kaliapp. passieren und sodann eine Röhre, welche zwischen Watte durch einen im Innern derselben angebrachten, von Wasserdampf durchströmten kleinen LIEBIG'schen Kühler auf 100° erwärmte Jodsäure enthält; das bei der Rk. von CO auf HJO_2 freiwerdende Jod wird in Chlf. aufgefangen und darin mit Thiosulfat titriert. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 169—73. 15. Mai) DITTRICH.

I. Ogler und E. Kohn-Abrest, *Nachweis von kleinen Mengen Kohlenoxyd in Luft.* (S. vorst. Ref.) Am schärfsten gelingt der Nachweis von CO in Luft durch Auffangen in Blut und Prüfung auf spektroskopischem Wege; dabei ist der Sauerstoff zu entfernen (am besten durch Hydrosulfitleg.), da sonst die Absorption der CO unvollständig bleibt. Eine 4 l fassende Flasche B (Fig. 18), deren eingeschliffener Stopfen 2 Hähne, e und f, trägt, wird evakuiert oder auch mit W. gefüllt, und durch Öffnen des Hahnes e, bezw. r mit der zu untersuchenden Luft gefüllt; nun gibt man durch e etwa 200 ccm Hydrosulfitleg. (käufliche oder aus Zink u. NaHSO_3 -Lsg. bereitet) zu und treibt mittels Quecksilber, welches ebenfalls durch e einfließt, die Luft langsam (etwa 100 ccm in 13 Minuten) durch eine möglichst enge WINKLER'sche Absorptionsablage, welche 15 ccm verd. Blutlg. (1:100) enthält. Mittels

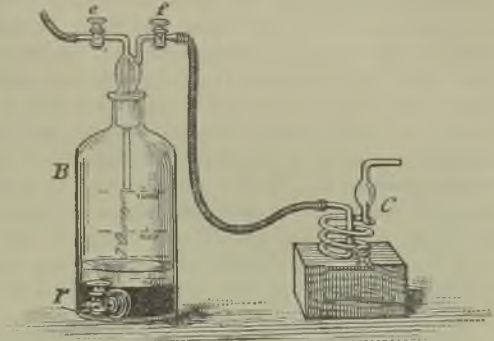


Fig. 18.

des daran angebrachten Hahnes entnimmt man von Zeit zu Zeit Proben u. prüft diese im Spektralapp. Bei einem Verhältnis von 1:1000 konnte CO in 125 ccm Luft nach 11 Minuten nachgewiesen werden, war nur $\frac{1}{10000}$ CO vorhanden, so mußten 4 l Luft in 240 Minuten durchgeleitet werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 218 bis 224. 15/6.) DITTRICH.

J. Bougault, *Über das Verfahren von Messinger und Vortmann zur Bestimmung einiger Phenole. Trennung der Salicylsäure.* Bei einer Nachprüfung des Verf. von MESSINGER und VORTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2313: 23. 2755; C. 89. II. 749; 90. II. 678) hat Vf. festgestellt, daß bei der Einw. von Jod und Kalilauge auf Phenol und Salicylsäure keine Ester der unterjodigen S., $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2\text{OJ}$, bezw. $\text{COOK}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{J}\cdot\text{OJ}$, entstehen, sondern daß in beiden Fällen als Endprod. der Rk. ein und derselbe Körper $(\text{C}_6\text{H}_3\text{OJ}_3)_x$, d. i. das Lautemannsche Rot (LIEBIG'S Ann. 120. 309), gebildet wird. Der Körper $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2\text{OJ}$ ist ein Gemisch dieses Rot mit Trijodphenol-1,2,4,6, F. 157 $^{\circ}$, der Körper $\text{COOK}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2\text{OJ}$ ein Gemisch dieses Rot mit Dijodsalicylsäure. Zur Best. der Salicylsäure (und des Phenols) verfährt man in der Weise, daß man z. B. ein Gemisch von 0,1 g Salicylsäure und 0,2 g Zimtsäure in 50 ccm W. und 1 g Na_2CO_3 löst, überschüssiges Jod hinzusetzt, 20 Minuten auf dem sd. Wasserbade erhitzt, sodann 10 Minuten am Rückflußkühler und unter zeitweiligem Jodzusatze kocht, den Jodüberschuß schließlich durch Sulfid entfernt, den Nd. im Goochtiiegel sammelt, trocknet und wägt und das Gewicht des Nd. mit $\frac{138}{344}$ multipliziert. — p-Oxybenzoesäure verhält sich wie Salicylsäure.

Hinsichtlich der Konstitution des LAUTEMANNschen Rot schließt sich Vf. der Ansicht von BENZINGER und KAMMERER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 557) an, wonach dieser Körper ein *Tetraioddiphenylchinon*, $C_6H_2J_2O \cdot OJ_2H_2C_6$, ist. Gestützt wird diese Auffassung durch den Übergang des Trijodphenols-1,2,4,6 in LAUTEMANNsches Rot unter dem Einfluß von Jod und Sodalsg. — Das *Aristol* dürfte eine analoge Konstitution besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1403—5. [29/6.*]) DÜSTERBEHN.

N. Rusting, *Über die Bestimmung der Verseifungszahl*. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 728—29. 15/6. Batavia. — C. 1908. I. 1992.) RÜHLE.

Franz Rabe, *Über die Herstellung haltbarer alkoholischer Kalilauge*. Wie bereits von anderen Seiten (vergl. MASTBAUM, Chem.-Ztg. 32. 378; C. 1908. I. 1740) angegeben wurde, hat die Herst. der Lauge möglichst ohne Anwendung von Wärme zu geschehen. Vf. löst daher das KOH in möglichst wenig W. und gießt die erkaltete Lsg. in den A., nicht umgekehrt. Nach einmaligem, ruhigem Mischen scheiden sich bald ölige, farblose Tropfen am Boden des Gefäßes ab, wahrscheinlich Aldehydharz, von denen abzugießen ist. Man läßt 1—2 Tage absitzen und bewahrt die Lauge in einer verschlossenen Flasche aus weißem Glase auf. So hergestellte Lauge wird nicht gelb; es beruht dies wahrscheinlich darauf, daß das vom A. nicht aufgenommene K_2CO_3 , die vorhandenen geringen Mengen von Aldehyden, Fuselöl etc. mit abscheidet; man bedarf also bei diesem Verf. keines besonders gereinigten A. (Vgl. auch THIELE u. MARC, Ztschr. f. öffentl. Ch. 10. 386; C. 1904. II. 1756 und DAVIDSOHN u. WEBER, Seifensieder-Ztg. 33. 770; C. 1906. II. 1141.) (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 730—31. 15/6. Duisburg.) RÜHLE.

F. Schwarz, *Welchen Wert hat die Bestimmung des Aschengehaltes und die Ausführung der Leyschen Reaktion bei der Honiguntersuchung?* Auseinandersetzung mit UTZ (S. 202). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 739—42. Hannover. Chem. Untersuchungsamt d. Stadt.) RÜHLE.

M. P. Neumann und P. Salecker, *Zur Bestimmung des Trockenklebers im Weizenmehl*. Das Verf. mit dem Trockenapp. von BREMER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 682; C. 1908. I. 487) begegnet bei Reihenunterss. Schwierigkeiten. Vf. trocknen deshalb den Kleber in Nickelschalen im Trockenschrank, wobei nur wenig höhere Werte als beim Trocknen im Vakuumexsiccator erhalten werden, Unterschiede, die in Anbetracht der Genauigkeit des ganzen Verf. nicht mitsprechen. Es werden 25 g Weizenmehl mit 12,5 ccm W. zu einem Teig angerührt und dieser nach 1-stdg. Stehen bei 30° über einem Gasesieb unter einer Wasserbrause gewaschen. Der feuchte Kleber wird auf einer flachen Nickelschale ausgebreitet und entweder im Drucktrockenschrank bei 105°, im Vakuumtrockenschrank (50—60 mm) bei 95° oder im Lufttrockenschrank bei 120° getrocknet. Es finden hierbei tiefergehende chemische Veränderungen des Klebers statt, doch wird das Gesamtgewicht des Klebers durch diese nicht beeinflußt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 735—38. 15/6. Berlin. Vers.-Anst. f. Getreideverarbeitung.) RÜHLE.

H. Höft, *Beiträge zur chemischen Unterscheidung des Labgerinnsels vom Sauermilchgerinnsel*. Handelt es sich um die Prüfung von Gerinnsel unmittelbar nach der Dicklegung, so wird das Sauermilchgerinnsel unbedingt mehr sauer reagierende Bestandteile enthalten als das aus frischer, nicht gesäuert Milch durch Lab abgeschiedene; kann die Prüfung aber erst einige Zeit danach vor sich gehen, so

werden in beiderlei Gerinnseln Zers. stattgefunden haben, die den Säuregrad beeinflussen, so daß dieser kein sicheres Merkmal zur Unterscheidung bietet. Dagegen sind Aschenmenge und Kalkgehalt des Labgerinnsels deutlich von denen des Sauermilchgerinnsels verschieden, zumal wenn sie auf fettfreie Trockenmasse bezogen werden. Ersteres enthält 8—10% Asche und über 3% CaO, letzteres entsprechend 4—6% und etwa 1%. Wesentliche Abweichungen hiervon, die durch die Schwankungen im Gehalte der Milch an Asche u. Casein bedingt sein könnten, sind in den meisten Fällen nicht zu fürchten, wohl aber können solche durch außergewöhnliche Beschaffenheit (hoher Gehalt an Molken) der Gerinnsel selbst herbeigeführt werden. In solchen Fällen wird man unter Umständen aus dem Wassergehalte der Gerinnsel, vielleicht auch durch Best. der l. Aschenmenge einen Schluß auf die vorhandene Molkenmenge ziehen können (vgl. Vf., Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 521; C. 1908. I. 280). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 293—300. Juli. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

N. Zuntz und J. Plesch, *Methode zur Bestimmung der zirkulierenden Blutmenge beim lebenden Tiere*. Nach der von den Vff. beschriebenen Methodik, bzgl. deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, ist es möglich, in 1 ccm Blut den Kohlenoxydgehalt desselben mit einer Genauigkeit, die einer guten Blutgasanalyse mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe gleich kommt, zu ermitteln. Die Best. der Blutmenge besteht aus den folgenden Etappen: 1. Einatmung einer gemessenen Menge Kohlenoxyds, 2. Blutentnahme, 3. Austreibung des Kohlenoxyds aus dem Blute, 4. Verbrennungsanalyse des ausgetriebenen Kohlenoxyds. (Biochem. Ztschr. 11. 47—60. 27/6. Berlin. Tierphysiol. Inst. der landwirtsch. Hochsch.) RONA.

G. Ferrier und A. Fouchet, *Bestimmung der Stärke in den Wurstwaren*. Vff. hydrolysieren die fraglichen Proben, ohne sie zuvor zu entfetten, in einem Autoklaven bei 120°, wodurch die Dauer der Hydrolyse beträchtlich abgekürzt wird. Außerdem ist es möglich, auf diese Weise mehrere Proben gleichzeitig zu verarbeiten. Man erhitzt 5—10 g der Wurstprobe in einem 250 ccm-Kolben mit 100 ccm 3%ig. HCl in einem Autoklaven 40 Minuten auf 120°, gießt die Fl. nach dem Erkalten durch Asbest oder Glaswolle in einen 200 ccm-Kolben ab, wäscht den ungelöst gebliebenen Rückstand zweimal mit etwas h. W. nach und filtriert die Waschflüssigkeit nach dem Erkalten ebenfalls in den Kolben hinein. Das gesamte Filtrat versetzt man zur Entfernung der gel. Eiweißstoffe mit 2 ccm konz. HCl und einem geringen Überschuß von 20%ig. Phosphorwolframsäurelsg., füllt auf 200 ccm auf, filtriert und bestimmt im Filtrat die Glucose durch FÉLINGSche Lsg. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 305—7. Juni. Rennes. Städt. Lab.) DÜSTERBEHN.

Hugo Dubovitz, *Einiges über die Acidifikation und Destillation von Fettsäuren und über Destillatolein*. Nach BENEDIKTs (Monatshefte f. Chemie 9. 518) allgemein angenommener Erklärung der Acidifikation der Fettsäuren bildet sich Sulfostearinsäure: $C_{17}H_{34}(SO_4H) \cdot COOH$, die beim Auskochen mit W. Oxystearinsäure: $C_{17}H_{34}(OH) \cdot COOH$ gibt. Diese Erklärung entspricht aber nicht den quantitativen Verhältnissen, da Vf. etwa doppelt soviel Oxystearinsäure fand als nach der BENEDIKTschen Formel zu erwarten gewesen wäre, und er gibt deshalb der Sulfostearinsäure die Formel: $COOH \cdot C_{17}H_{34} \cdot SO_4 \cdot C_{17}H_{34} \cdot COOH$. An einigen Beispielen geht Vf. näher auf diese Verhältnisse ein. Die Ggw. geringer Mengen (wohl nie über $\frac{1}{2}\%$) von Neutralfett im Destillatolein ist sehr schwer festzustellen, da auch Anhydride und Lactone zugegen sein können. Die Wasserbest. wird am besten durch 6- bis 10-stdg. Trocknen im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ vorgenommen, da sich beim Trocknen bei 100° ein Teil der im Destillatolein in beträchtlicher Menge vorhandenen

flüchtigen Fettsäuren verflüchtigen würde. (Seifensieder-Ztg. 35. 728—29. 1/7. 752. 8/7. Budapest.) RÜHLE.

William A. Johnson, *Vorschlag einer Methode zur Wertbestimmung von Diastasepräparaten*. Von einer gut ausgewaschenen, bei 80° getrockneten Kartoffelstärke wird so viel abgewogen, als 20 g wasserfreier Stärke entspricht, in üblicher Weise in Lsg. gebracht und zum l aufgefüllt. Ferner werden 0,016 g Jod u. 0,032 g KJ gelöst und zum l verdünnt. Eine Anzahl von Kolben werden mit je 50 g Stärkelösung beschickt und bei 40° aufgestellt. Dann entnimmt man der zu prüfenden Diastaselsg., welche man vorher auf eine geeignete Konzentration gebracht hat, 1, 2, 3, 4, 5 und 6 ccm, füllt alle auf 6 ccm auf und gibt sie zu den Stärkelsgg. Nach genau 10 Min. hebt man 5 Tropfen heraus u. prüft mit 5 ccm obiger Jodlsg., welche Probe farblos bleibt. Wiederholt man dasselbe Verf. dann nochmals innerhalb engerer Grenzen, indem man z. B. auf 100 g Stärkelsg. 8, 8,4 etc. bis 10 ccm Diastaselsg. verwendet, so erhält man einen praktisch bereits genügend genauen Wert des Diastasegehaltes. Weniger scharfe Werte erhält man, wenn man als Endreaktion das Verschwinden der Blaufärbung, nicht das Ausbleiben jeder Farbe überhaupt wählt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 798—805. [21/2.] Chicago. Northwestern University. Medical School.) MEISENHEIMER.

Arthur B. Ling und George Mc Laren, *Beobachtung über den Gebrauch von Kupfer- oder Messingbechern bei der Bestimmung des „Extraktes“ in Malzen*. Werden Extraktbest. von Malz in Kupfer- oder Messingbechern ausgeführt, deren Oberfläche infolge längeren Nichtgebrauches matt geworden ist, so werden nicht unerheblich zu niedrige Zahlen gefunden. Es gehen nämlich in diesem Falle sehr geringe Mengen von Kupfer in Lsg., welche die Verzuckerung durch Diastase beeinträchtigen. (Journ. of the Institute of Brewing 14. 160—66. 11/6. Sep. v. LING.)

MEISENHEIMER.

Edwin Dowzard, *Bergamottöl*. Vf. untersuchte 23 Proben Bergamottöl, fand aber in keinem Falle eine Verunreinigung des Öles mit Kupfer. Das von ihm angewendete Verf. war folgendes: 10 ccm Öl wurden 30 Sek. lang mit 3 Tropfen konz. HCl geschüttelt, dann wurde nach Zugabe von 5 ccm W. abermals durchgeschüttelt u. nach dem Absetzen die wss. Schicht mit einem Tropfen 5%ig. Kaliumferrocyanid-lsg. geprüft

Die übrigen Ergebnisse der Unters. stimmten — außer bei den einer Verfälschung verdächtigen Ölen — mit den sonst für Bergamottöl beobachteten Werten, nämlich D_{15}^{20} 0,881—0,886, α_D (100 mm-Rohr) = +8° bis +24°, Löslichkeitszahl 220—290, Abdampfdruckstand 4,3—6,4% SZ. 1,4—4,2, Gehalt an Linalylacetat 32% und mehr, überein. Die Löslichkeit des Bergamottöles sowie anderer äth. Öle bestimmt Vf. in der Weise, daß er 5 ccm des Untersuchungsobjektes mit 10 ccm A. (D_{15}^{15} 0,799) mischt und nun aus einer Bürette so lange tropfenweise W. zugibt, bis die Mischung trübe wird; die Anzahl der dazu nötigen ccm W., multipliziert mit 100, ergibt ihm dann die Löslichkeitszahl. Das Abdampfen des Öles zur Ermittlung des Rückstandes nimmt Vf. in einem Tiegel vor, der in einer als Sandbad hergerichteten Porzellanschale steht u. samt dieser gewogen wird. (American Journ. of Pharm. 80. 204—8. Mai. Lab. von PARKE, DAVIS & Co.) HELLE.

Alois Herzog, *Die Unterscheidung von Baumwolle und Leinen*. Die durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Abhandlung bringt eine eingehende Besprechung der Unterscheidungsmerkmale zwischen Baumwolle und Leinen. Die einschlägigen Prüfungen sind teils makroskopische, teils mikroskopische; erstere zerfallen wieder in physikalische (Rißprobe, Aufdrehprobe, Lichtprobe, Verbrennungsprobe, Ölprobe),

chemische (Schwefelsäureprobe nach KINDT u. LEHNERT) und färberische. Die zur Unterscheidung von Baumwolle und Leinen dienenden Färbemethoden beruhen teils auf dem verschiedenartigen Absorptionsverhalten der beiden Fasern gegen Metallsalze, teils auf chemischen Unterschieden der Zellwände der Baumwoll- und Flachsfaser, teils darauf, daß die der Flachsfaser fast nie fehlenden Begleitbestandteile, wie Oberhaut- u. Rindenzellen, durch geeignete Färbungen sich besonders hervorheben lassen. (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 183—87. 1/6. 204—5. 15/6. 216 bis 222. 1/7.) HENLE.

Technische Chemie.

P. Vieth, *Die Leistungen von Kraftzentrifugen*. Die ständige Aufsicht des Betriebes, insbesondere der Leistungen der in der Molkerei Hameln benutzten Zentrifugen ergab eine gute Entrahmung der verarbeiteten Milch und ließ regelmäßig zu bestimmten Jahreszeiten eintretende Verschiedenheiten in der Entrahmungsfähigkeit der Milch nicht hervortreten. Im Jahresdurchschnitt besaß die Magermilch einen Fettgehalt

1906	von	0,121%	bei	162	Einzelproben,
1907	„	0,125	„	203	„
sowie	„	0,161	„	2994	„

im Durchschnitt der vorhergegangenen 12 Jahre. Angaben über die Leistungsprüfung von 4 Zentrifugen schließen sich an. (Milchwirtschaft. Zentralblatt 4. 289 bis 292. Juli. Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.) RÜHLE.

H. Burchartz, *Einfluß des Lagerens angemachten Zementmörtels auf dessen Erhärtungsfähigkeit (Festigkeit)*. Aus 2 Zementen verschiedener Abbindezeit wurde normengemäß Mörtel bereitet und dieser teils sofort, teils nach 1—24 Stdn. Lagerens zu Zug- und Druckprobekörpern verarbeitet. Diese Probekörper wurden nach 7 Tagen, 1 und 3 Monaten und 1 Jahre geprüft. Es ergab sich, daß die Zug- und Druckfestigkeit mit zunehmender Lagerdauer des Mörtels abgenommen hatte, und zwar ist dieser Einfluß des Lagerens bei dem schneller bindenden Zement ungünstiger als bei dem langsamer bindenden. Die Ergebnisse der Verss. sind in Tabellen und Schaubildern veranschaulicht und die Ergebnisse gleicher Verss. von SCHINDLER (Protokoll der Generalversammlung des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten 1907) an 12 Zementen beigefügt. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 26. 192—200. Abt. 2 [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

E. Heyn und O. Bauer, *Vergleichende Untersuchung zweier Blechsarten, die sich beim Verzinken verschieden verhielten*. Ätzverss. mit verd. HCl ergaben, daß beide Sorten verschieden stark davon angegriffen wurden; es wurde dies nicht nur durch die verschieden starke Oxydschicht auf den Blechen bedingt, sondern auch durch eine Verschiedenheit des Materiales an sich, da die Bleche auch nach dem Entfernen der Oxydschicht dasselbe verschiedene Verhalten gegen HCl zeigten. Gefügeunterss. ließen in Übereinstimmung mit der chemischen Analyse erkennen, daß das durch HCl angreifbarere Blech (1) kohlenstoffreicher war und größere Eisenkörner enthielt als das andere Blech (2). Dieser Unterschied läßt auf eine verschiedenartige Wärmebehandlung schließen. Blech 1 besaß eine stärkere Oxydschicht als Blech 2, und es war diese bei ersterem stellenweise tiefer eingedrungen als bei letzterem. Es ist sonach möglich, daß nach Entfernen der Oxydschicht durch Ätzen noch oxydische Stellen auf Blech 1 übrig bleiben konnten, die bei der Verzinkung zu Schwierigkeiten führten. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 26. 200—8. Abt. 4 für Metallographie.) RÜHLE.

Sergius Lebedew, *Zur Frage der Melassebildung*. Vf. hat den Einfluß verschiedener Nichtzuckerstoffe auf die Löslichkeit des Rohrzuckers in Hinsicht auf die *Melassebildung* quantitativ untersucht: *Betain* wirkt bei 30° aussalzend, bei 50° und 70° lösend auf Saccharose, also im letzteren Falle Melasse bildend. Ähnlich verhält sich *glutaminsaures Natrium*, während das Kaliumsalz von 30—70° nur Melasse bildend wirkt. Geringe Zusätze sind dabei meist von verhältnismäßig stärkerem Einfluß als die höheren Konzentrationen. Anorganische Salze sind zum Teil Melassebildner, zum Teil verringern sie, wenigstens bei tiefer Temp. und in niederen Konzentrationen, die Löslichkeit der Saccharose in W. Als die für die Melassebildung wichtigsten Nichtzucker sind das glutaminsaure Kalium u. das Betain anzusprechen, da sie schon bei geringem Gehalt im Zuckersirup eine große Melasse bildende Fähigkeit besitzen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 599—621. Juli. Berlin. Inst. f. Zuckerind.)

MEISENHEIMER.

Jean Effront, *Über die Nutzbarmachung des Stickstoffs der Destillationsrückstände*. In den Destillationsrückständen der Korn-, Rüben- und Melassebrennereien geht alljährlich die etwa 100000 Tonnen Ammoniumsulfat entsprechende Menge Stickstoff verloren, deren Überführung in Ammoniak bisher nicht auf rentable Weise geleitet werden konnte. — Bewahrt man eine Lsg. von 2 g Asparagin, 6 ccm n. Natronlauge u. 10 g Hefe in insgesamt 100 ccm W. bei 40° auf, so wird binnen 3 Tagen fast der gesamte vorhandene Stickstoff in freies NH_3 umgesetzt. Eine nach 60 Stdn. abfiltrierte Probe ist sehr wirksam gegenüber Asparagin; 50 ccm vermögen in 6 Stdn. 1 g Asparagin völlig zu zerlegen. Die Lsg. enthält ein Enzym „*Amidase*“, durch Erhitzen auf 90° wird es zerstört. Neben Ammoniak entstehen aus 10 g Asparagin 5 g zwischen 110 und 145° siedende Fettsäuren, wesentlich *Essigsäure* u. *Propionsäure*. Asparaginsäure, Glutaminsäure und Leucin reagieren ähnlich, nur bildet sich aus Glutaminsäure viel *Buttersäure*. 22 verschiedene bisher untersuchte Hefen zeigten im großen und ganzen das gleiche Verhalten. Die Übertragung des Verf. auf die Destillationsrückstände der Brennereien bietet keine Schwierigkeiten u. gestattet ein rentables Arbeiten. — Auch durch Eintragen von Bodenbakterien oder einfach von auf 70—80° erhitzter Gartenerde in Lsgg. von Aminosäuren wird Ammoniakentw. hervorgerufen. Unter geeigneten Bedingungen zugesetzte Antiseptica, wie Thymol oder Xylol, befördern die B. des Ammoniaks, desgleichen die Ggw. von Aluminiumsalzen. Lüftung wirkt ebenfalls begünstigend. — Aus 1000 kg Melasse gewinnt man etwa 75 kg Ammoniumsulfat und 95—120 kg eines Gemenges von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. (Moniteur scient. [4] 22. II. 429—34. 14/7. Brüssel. Institut des fermentations de l'Université nouvelle.)

MEISENHEIMER.

Gottfried Jakob, *Das Paraffin als Imprägnierungsmittel für Brauereizwecke*. Es wird das *Paraffinieren* von Holzspunden, Korken, Spundläppchen u. Eichenholzgeschirren (Transport- und Lagerfässern und Gärbottichen) beschrieben. Zum Imprägnieren von Spunden u. Korken werden von HENRICH in Mannheim geeignete App. in Handel gebracht, die im Original abgebildet sind. Durch das Paraffinieren soll das Eindringen von Nährstoffen u. Mikroorganismen in das Innere des Holzes verhütet und damit die Infektionsgefahr verringert werden. Nur rein weißes Paraffin von höchstem Schmelzpunkt ohne jede Geschmacksabgabe ist für genannte Zwecke zu empfehlen. (Wechschr. f. Brauerei 25. 380—83. 20/6. 393—97. 27/6. Frankfurt a. M. Brauerei BINDING A.-G.)

MEISENHEIMER.

Wilhelm Hoffmann, *Betrachtungen über Ausbeuteverhältnisse bei der Schnell-essigfabrikation*. Zusammenfassung der von ROTHENBACH veröffentlichten Artikel

über dieses Thema, welche bereits früher referiert sind. (Dtsch. Essigind. 12. 202 bis 205. 26/6.) MEISENHEIMER.

F. Glassner und W. Suida, *Über die Ursachen der Entfärbung von gefärbten Flüssigkeiten durch verschiedene Kohlen.* (II. Mitteilung.) (Vgl. LIEBIGS Ann. 357. 95; C. 1907. II. 1995.) Die Vff. untersuchen zwei Sorten *Lampenruß*, sowie *Acetylenruß* auf die Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe. Alle drei Sorten waren stickstoff- und aschenfrei. Der *Lampenruß* liefert bei der Extraktion mit W. eine campherähnlich riechende Substanz, die gegen Farbstoffe indifferent ist, mit Bzl. dagegen ein terpeninähnlich riechendes Öl, das deutlich basische Farbstoffe aufnimmt. Die Rußsorten halten die aufgenommenen Farbstoffe viel weniger fest als die animalischen Kohlen. Die Aufnahmefähigkeit eines Rußes für Farbstoffe scheint mit dem Sauerstoffgehalt zu wachsen, in erster Linie aber von der Art der Sauerstoffbindung abhängig zu sein. Vielleicht ist das Aufnahmevermögen für basische Farbstoffe beim Ruß durch die Anwesenheit phenolartiger, wl. oder unl. Verbb. bedingt. Die Vff. weisen nach, daß der Mehrzahl der Phenole tatsächlich ein hohes Bindungsvermögen für basische Farbstoffe zukommt. Das gleiche Vermögen ergibt sich für eine Reihe von Carbonsäuren, Oxysäuren und Sulfosäuren. Andererseits binden manche, aber durchaus nicht alle, basischen Körper saure Farbstoffe. Das Aufnahmevermögen der stickstoff- und aschefreien Rußsorten für saure Farbstoffe erklärt sich vielleicht aus der Ggw. komplizierter Verbb., welche mit den Farbsäuren wl. oder unl. Salze nach Art der Oxonium- oder Carboniumverbb. liefern können. In der Tat liefern Körper wie Aurin, Rosolsäure und Hämatoxylin mit sauren Farbstoffen wl. Verbb. Durch Behandeln mit Lösungsmitteln, Laugen oder SS. ließ sich Ruß nicht unwirksam machen. Schließlich wenden sich die Vff. gegen die kürzlich (Arch. der Pharm. 245. 9; C. 1908. I. 1322) von ROSENTHALER an ihren Verss. geübten Kritik. (LIEBIGS Ann. 361. 353—62. 19/6. [8/4.]) POSNER.

L. Tschugajew, *Einige Bemerkungen über die Abhandlung von C. Liebermann: „Zur Theorie der Beizenfarbstoffe“.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1436; C. 1908. I. 2116.) Vf. hat bei seinen Ausführungen über Beizenfarbstoffe die Alizarin-Gruppe nur als prägnantes Beispiel, nicht als Gesamtobjekt der Beizentheorie LIEBERMANN'S herausgegriffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2245—46. 27/6. [6/6.]) HÖHN.

A. Kertesz, *Über die Wirkung der verschiedenen Beizen und Farbstoffe auf die Wollfaser.* Vor kurzem hat VON KAPFF (Färber-Ztg. 19. 49. 69; C. 1908. I. 1339) mit Hilfe von Festigkeitszahlen, die auf Grund von Reißverss. gewonnen wurden, nachzuweisen versucht, daß Wolle durch Behandlung mit Kaliumchromat, sowie auch durch Färben in mechanischen App. wesentlich in ihrer Qualität geschädigt werde. Diese Verss. von KAPFF sind aus zwei Gründen nicht beweiskräftig. Erstens sind die Vergleichsversuche mit losem Material und im offenen Kessel angestellt worden; es ist aber völlig ausgeschlossen, kleine Partien im Kessel so zu färben, daß damit vergleichende Verss. über die Abhängigkeit der Festigkeit von der Färbemethode gemacht werden könnten. Zweitens hat KAPFF für seine Reißverss. einen neuen, und zwar unbrauchbaren App. verwandt. Um nun die Unrichtigkeit der Angaben KAPFFS direkt zu beweisen, wurden im COLLEL u. BEUTNEESchen App. unter Verwendung von Wollkops und von Kammgarn, sowie auch auf Wollstück vergleichende Verss. über die Einw. von Na-Disulfat, Ameisensäure, K-Dichromat — sowohl als Vorbeize wie auch beim Nachchromieren — und über die Einw. von Anthracensäureschwarz und Indigo auf die Festigkeit der Wollfaser angestellt; die Best. der Festigkeit geschah mit Hilfe eines Dynamometers von JOHN NESBITT, Manchester. Die Verss. lehren, daß eine Schädigung der Wolle durch

das Färben und speziell durch Nachchromieren in keiner Weise eintritt, und die Behauptungen KAPFFS völlig unzutreffend sind. (Färber-Ztg. 19. 213—20. 1/7. Frankfurt a. M. Lab. von CASSELLA & Co.) HENLE.

Loock, Beitrag zur Patinabildung. Das Düsseldorfer Johann Wilhelm-Denkmal ist von einer leuchtenden, grünen Patina überzogen, die an einigen Stellen durch dunkle Flecken von wechselnder Ausdehnung und Stärke beeinträchtigt wird. Die patinafreie Bronze enthält nach der Analyse zweier, an verschiedenen Stellen entnommener Proben: Cu: 71,74 und 75,96%, Zn: 25,58 und 21,47%, Sn: 2,37 und 1,34%, Pb: 0,91 und 1,22%; die Zus. der Bronze ist also nicht einheitlich, der Zn-Gehalt ist sehr hoch und wird von dem keiner anderen Bronzestatue erreicht. Bei dem Schwarzwerden von Bronzegüssen ist zu unterscheiden, ob die Färbung aus der Patina hervorgeht oder unmittelbar aus der Bronze. Die schwarzen Flecken des Johann Wilhelm-Denkmalis enthalten in %: Basisch-schwefelsaures Cu 37,68, Cu 11,35, Zn 10,00, SiO₂ 17,00, Fe₂O₃ + Al₂O₃ 12,00, CaO 3,39, W. 5,00, organische Stoffe 3,58, also rund 61% aus der Luft aufgenommene Stoffe, die die Fleckenbildung hervorgerufen haben dürften. Während in der patinafreien Bronze das Verhältnis Cu : Zn = 3,54 : 1 ist, beträgt es in den Flecken 2,63 : 1. Anscheinend werden demnach durch SO₂ und H₂SO₄ der Atmosphäre oder durch faulende organische Stoffe die unl. Cu-Salze der Patina in l. umgewandelt und durch Regen fortgeführt. Die Fleckenbildung ist somit in diesem Falle auf die Einw. der Atmosphäre zurückzuführen; es ist anzunehmen, daß sie weiter fortschreiten wird. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 226—29. 30/6. [1/6.] Düsseldorf.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 200682 vom 22/3. 1904. [25/7. 1908].

Franz Erban, Wien, Verfahren zur Herstellung von in hartem Wasser klar löslichen Alizarinpräparaten. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß gelatineartige Körper, z. B. Leim, imstande sind, die Fällung der Alizarinfarbstoffe durch Kalk- (und Magnesia-) Salze in für Färbereizwecke ausreichendem Maße zu verhindern, wenn man die Farbstoffe vorher durch längeres Erhitzen mit Gelatine u. einem geeigneten alkal. Körper, z. B. Borax, in die l. Form übergeführt hat. Das so erhaltene Präparat kann entweder bis zur Dickflüssigkeit konz. oder bis zur Trockne gebracht werden; in beiden Fällen erhält man beim Verdünnen, bezw. Lösen mit hartem Wasser Lsgg., welche nach jeder der bekannten Methoden zum Färben und Drucken benutzt werden können, wobei sie einerseits den Farbstoff nur langsam und sehr gleichmäßig an die Beize abgeben, ohne daß das darin enthaltene Alkali auf letztere abziehend wirkt, während andererseits jederzeit aus ihnen je nach Bedarf vor oder während der Operation durch entsprechenden Zusatz einer schwachen, am besten organischen S., z. B. Essigsäure, der Alizarinfarbstoff in unl. Form regeneriert werden kann. Hierbei bewirkt die Gelatine, daß die Abscheidung nicht körnig, kristallinisch, sondern in feinstem, amorphem Zustande erfolgt, wodurch nicht nur eine vollständige Ausnutzung des Farbstoffs, sondern auch erhöhte Egalität, bessere Durchfärbung u. Reibechtheit erzielt wird.

Kl. 12c. Nr. 200533 vom 24/3. 1907. [21/7. 1908].

Ludwig Laessig, Magdeburg, Verfahren und Vorrichtung zur Krystallisation in Bewegung. Bei diesem Verf. wird das sonst bei der Krystallisation in Be-

wegung übliche Röhren der Lsg. durch ihre eigene Ortsveränderung bewirkt. Zu diesem Zweck läßt man die Lsg. in einem Raum, in dem übereinanderliegende wagerechte oder schwach geneigte Flächen oder flache Mulden angeordnet sind, unter Erwärmung oder Abkühlung und zweckmäßigerweise auch unter Luftverdünnung von einer der Flächen oder Mulden auf die andere herabrieseln, wodurch gleichzeitig eine starke Verdunstung erzielt wird.

Kl. 12k. Nr. 200592 vom 19/4. 1907. [22/7. 1908].

Louis Dill, Frankfurt a/M., *Ammoniakabtreibeapparat*. Dieser Ammoniakabtreibeapparat besteht aus stufenartig übereinander liegenden u. zickzackartig aufgebauten Zellen von langgestreckter, kastenartiger Form, die auf einer Stirnseite durch von außen abnehmbare und zur Erhaltung eines konstanten Flüssigkeitsstandes als Überläufe ausgebildete Rohrstücke zum Leiten des Ammoniakwassers und auf der entgegengesetzten Stirnseite durch ebensolche zum Leiten des Destillationsdampfes bestimmte Rohrstücke miteinander verbunden sind, während für die weitere Verteilung des Dampfes in bekannter Weise langgestreckte und in das W. tauchende Glocken vorgesehen sind, die von außen befestigt sind u. nach Lösen von Verbindungsstücken ohne weiteres und bequem aus der Zelle zwecks Reinigung herausgezogen werden können.

Kl. 89k. Nr. 199753 vom 8/7. 1906. [2/7. 1908].

Stolle & Kopke, Rumburg, Böhmen, *Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke*. Lösliche Stärke wird nun dadurch in sehr einfacher Weise erhalten, daß man der Stärke entweder ein Perborat (*Natriumperborat*) trocken beimischt, wobei bei dem zum Gebrauch stattfindenden Aufkochen die *Stärkelösung* entsteht, oder daß man die Stärke bei Temp. bis zu 40° mit Lsgg. der Perborate einige Stdn. behandelt, darauf abfiltriert, auswäscht und trocknet.

Kl. 12o. Nr. 200149 vom 15/9. 1906. [8/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 179947 vom 24/6. 1905; C. 1907. I. 433.)

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Darstellung von acetylierten Nitrocellulosen*. Es wurde gefunden, daß bei Ggw. eines Kondensationsmittels nicht nur durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, sondern auch durch Einw. von Eg. auf *Nitrocellulose Acetylnitrocellulosen* erhalten werden. Bei diesem Verf. können als Ausgangsmaterial niedrig- und hochnitrierte Cellulosen und als Kondensationsmittel Schwefelsäure, Dimethylsulfat, Phosphorsäure, Benzolsulfosäure, Benzolsulfinsäure usw. verwendet werden. Die dabei erhaltenen Prodd. weisen von nach Patent 179947 erhältlichen Derivaten keine merkliche Verschiedenheit auf; sie brennen ruhiger ab, als das Ausgangsmaterial, u. können leicht denitriert werden.

Kl. 12o. Nr. 200150 vom 3/10. 1907. [9/7. 1908].

Georg Schroeter und Walther Sondag, Bonn, *Verfahren zur Darstellung von Amyläthern und von Äthern mit höherem Kohlenstoffgehalt aus den entsprechenden Alkoholen*. Der hauptsächliche Inhalt dieser Patentschrift ist S. 495 angegeben. Dem dort Angeführten wäre nachzutragen: Von Wichtigkeit ist der Umstand, daß im Gegensatz zu den Äthern der niederen Alkohole die Äther der höheren Alkohole — vom Butylalkohol an — höher sieden als die letzteren, weil dadurch die Möglichkeit gegeben ist, die Reaktionstemperatur ohne Anwendung von Druckgefäßen allmählich zu steigern. Der *Amyläther*, eine birnenartig riechende Flüssigkeit, kann als Extraktionsmittel für Fettstoffe, Alkaloide, Riechstoffe etc.,

als Lösungsmittel, z. B. bei den GRIGNARD'schen Reaktionen, in der Lackindustrie etc., sowie auf medizinischem Gebiet Anwendung finden. Wie Amylalkohol lassen sich *Hexyl-, Heptyl-, Benzylalkohol* u. a. durch Erhitzen mit wenig Schwefelsäure oder Sulfosäuren, besonders Methionsäure, in die entsprechenden Äther überführen.

Kl. 12o. Nr. 200200 vom 14/8. 1906. [10/7. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(I)thionaphthen*. Es wurde gefunden, daß die *Methylthiosalicylsäure*, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO(OH)} \\ \text{S-CH}_3 \end{matrix}$, unter der Einw. alkal. Kondensationsmittel, insbesondere der Ätzalkalien u. der Alkalialkoholate, bei höherer Temp. in *3-Oxy(I)thionaphthen*, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{S} \end{matrix} \text{CH}_3$, übergeht. An Stelle der freien Methylthiosalicylsäure bedient man sich zweckmäßig ihrer Alkali- oder Erdalkalisalze oder ihrer Ester. Den *Methylthiosalicylsäuremethylester* erhält man durch Ätherifizieren des Thiosalicylsäuremethylesters nach gebräuchlichen Methoden; er bildet farblose, mit Wasserdampf flüchtige Nadeln vom F. 67°. Durch Verseifen des Esters erhält man die Methylthiosalicylsäure vom F. 168—169°. — Das nächste Analogon der Methylthiosalicylsäure, nämlich die *Methylsalicylsäure*, gibt bei der Einw. alkal. Mittel kein Ketocumaron, sondern Anisol und Kohlensäure.

Kl. 12o. Nr. 200201 vom 19/1. 1907. [11/7. 1908].

Amé Pictet, Genf, *Verfahren zur Herstellung von Acetylnitrat oder von Acetylnitrat enthaltenden Gemischen*. Zu den Referaten über die Veröffentlichungen von PICTET u. KHOTINSKY (vergl. C. 1907. I. 1025 u. 1246) ist noch nachzutragen, daß bei der Darst. von *Acetylnitrat* aus *Salpetersäureanhydrid* und *Essigsäureanhydrid* auch wasserentziehende Mittel, wie Phosphorpentoxyd oder Schwefeltrioxyd, verwendet werden können.

Kl. 12o. Nr. 200202 vom 26/6. 1907. [9/7. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Dioxythionaphthencarbonsäure*. Gemäß Patentschrift 192075 (C. 1908. I. 781) erhält man aus Sulfosäuren der Phenylthioglykol-o-carbonsäure beim Erhitzen mit Alkalien Sulfosäuren des Oxythionaphthens. Es wurde nun gefunden, daß der Reaktionsverlauf ein anderer ist, wenn man die *5-Sulfophenyl-1-thioglykol-2-carbonsäure* mit Ätzkali erhitzt. Es wird dann nämlich zuerst die Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt, und eine Probe der Schmelze zeigt dementsprechend beim Ansäuern das Vorhandensein von Schwefligsäure, während Oxydationsmittel keine Farbstoffbildung herbeiführen. Beim weiteren Erhitzen der Schmelze färbt sich diese gelblich; eine Probe der Schmelze gibt dann beim Ansäuern eine Fällung der *Dioxythionaphthencarbonsäure*; wenn man diese mit Oxydationsmitteln behandelt, z. B. mit Eisenchlorid, so entsteht nun ein Farbstoff. Die Abspaltung der Sulfogruppe erfolgt durch Ätzkali oder durch ein Gemenge von Ätzkali und Ätznatrium bei etwa 140—160° und die weitere Überführung in das *Thionaphthenderivat* beim Erhitzen auf 170—180°. Wenn man dagegen mit Ätznatron erhitzt, so bildet sich selbst bei Steigerung der Temperatur auf 210° Schwefligsäure nur in geringer Menge, während Oxydationsmittel dann mit der Schmelze *Thioindigosulfosäure* liefern. Die *5-Sulfophenyl-1-thioglykol-2-carbonsäure* ist in bekannter Weise aus *5-Sulfoanilin-2-carbonsäure* erhältlich, sie fällt aus konz. Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von Salzsäure als Monokaliumsalz aus;

dieses ist ll. in h. W. und krystallisiert in langen Nadeln. Die *Dioxythionaphthen-carbonsäure* ist voluminös krystallinisch; beim Kochen mit W. geht sie in *Dioxythionaphthen* über, das aus viel h. W. in Nadeln krystallisiert u bei 198° schmilzt. Beim Erwärmen der neuen Verbb. mit Eisenchlorid entsteht ein alkalilöslicher braunroter Farbstoff.

Kl. 12p. Nr. 200203 vom 22/5. 1906. [8/7. 1908].

Wilhelm Traube, Berlin, *Verfahren zur Darstellung basischer Verbindungen aus Methyläthylketon*. Zu dem Referat (C. 1908. I. 1529) über die entsprechende Veröffentlichung in den Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 777—82 ist noch nachzutragen: Bei der Darst. von α, α', β -Trimethyl- α, α' -diäthyl- γ -ketopiperidin (oder kürzer Trimethyläthylketonamin) aus Methyläthylketon enthält die von den wenig löslichen Oxalaten des Trimethyläthylketonamins und Ammoniak abfiltrierte Flüssigkeit noch erhebliche Mengen des in A. leicht l. Oxalats einer Base, welche sich als Nebenprod. außer dem hauptsächlich entstehenden Trimethyläthylketonamin bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Methyläthylketon bildet. Man gewinnt ihr Oxalat durch Eindampfen der alkoh. Lsg. Die aus dem Oxalat durch Alkali in Freiheit gesetzte Base siedet niedriger als das Trimethyläthylketonamin, nämlich bei 104° unter 30 mm Druck. Die freie Base stellt ein gelbes, mit A. und Ä. mischbares, basisch riechendes Öl dar, welches mit SS. ll. Salze bildet. Von den Salzen des Trimethyläthylketonamins, $C_{12}H_{23}NO$, sind noch anzuführen: Das saure Oxalat schm. bei 183° unter Zers.; es ist wl. in k. A. Das neutrale Oxalat krystallisiert in Nadeln, in W. l. Das Chlorhydrat schm. bei 128° und ist sl. in W. Das in W. sl. neutrale Sulfat schm. bei 188° unter Zers. Das in k. W. wl. Nitrat schm. bei 169—172°, das Pikrat bei 165—166°.

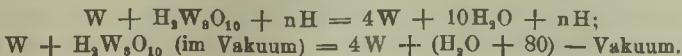
Kl. 21f. Nr. 200886 vom 9/6. 1907. [20/7. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung kohlenstofffreier Metallglühfäden*. Zur Beseitigung des z. B. von dem kohlenstoffhaltigen Bindemittel herrührenden Kohlenstoffs aus Metallglühfäden wird nun der kohlenstoffhaltige Glühfaden in einer Atmosphäre von *Eisigsäuredämpfen* durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes erhitzt. Zu dem Zweck bringt man den Glühfaden an Elektroden angeschlossen in den Rezipienten einer Luftpumpe und setzt gleichzeitig in den Rezipienten ein Schälchen mit Eg. oder setzt den Rezipienten durch ein Rohr mit einem Eisessigbehälter in Verb. Nachdem ein genügendes Vakuum hergestellt ist, verdampft der Eg., u. wenn jetzt der Faden zum Glühen gebracht wird, tritt eine rasche Entkohlung ein.

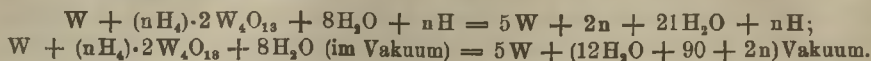
Kl. 21f. Nr. 200938 vom 16/6. 1905. [20/7. 1908].

Johann Lux, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus Wolframmetall für elektrische Lampen*. Um kohlenstofffreie Metallfäden zu erhalten, verwendet das neue Verf. die *kolloidale Wolframsäure*, $H_2W_6O_{10}$, welche mit wenig W. eine zähe, klebrige Fl., wie arabisches Gummi, bildet. Zu dem Zweck wird aus einer Lsg. von kolloidaler Wolframsäure, *Metawolframsäure* oder *Ammoniumwolframat* (welche letzteren ebenfalls mit W. eine klebrige Fl. ergeben) u. pulverförmigem, metallischem Wolfram eine knetbare M. geformt und daraus Fäden gepreßt, welche nach dem Trocknen in einer reduzierenden Gasatmosphäre oder im Vakuum mittels des elektrischen Stroms in üblicher Weise gelehrt werden.

Hierbei verlaufen folgende Rkk.: a) koll. Wolframsäure:



b) Ammoniummetawolframat:



Kl. 21r. Nr. 200939 vom 9/6. 1907. [20/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194478 vom 22/7. 1906; vgl. C. 1908. I. 1009.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Wolframglühfäden. Zur Herst. von Wolframglühfäden wird nun die plastische M., wie sie nach dem Hauptpat. erhalten wird, mit oder ohne Zusatz anderer Stoffe, wie metallisches Wolfram oder Wolframverbindungen oder andere Metalle oder Metallverb., in die Fadenform gebracht, alsdann auf etwa 300—500° erhitzt, worauf die weitere Behandlung des Fadens in bekannter Weise erfolgt.

Kl. 22a. Nr. 200601 vom 9/5. 1907. [20/7. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Herstellung von blauen Wollfarbstoffen. Blaue Wollfarbstoffe werden nun erhalten, wenn man die Diazoverbindungen der aus Benzoxazolen mit freier Parastellung zum Stickstoff durch Nitrierung und darauffolgende Reduktion erhältlichen Aminobenzoxazole mit Chromotropsäure kombiniert und die erhaltenen Produkte durch Kochen mit Alkalien oder Säuren verseift. Beschrieben ist die Darst. des Farbstoffs aus: 4-Chlor-6-amino-2,1-äthénylaminophenol (aus 4-Chlor-2,1-äthénylaminophenol durch Nitrieren u. Reduzieren), aus 4-Methyl-5-amino-2,1-äthénylaminophenol und aus 5-Amino-2,1-äthénylaminophenol; der erstere färbt Wolle in saurem Bade in rein blauen Tönen, der zweite etwas grüner, der letztere röter an.

Kl. 23e. Nr. 200684 vom 12/8. 1906. [23/7. 1908].

Vereinigte chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg, Verfahren zur Herstellung gebleichter Seife. Durch Zusatz von Alkaliperoxyden zur Seife während des Siedens (aus Pat. 539 547) läßt sich nur eine geringe Bleichung erzielen. Dagegen läßt sich nun durch Zusatz der Alkalisalze der Persäuren, wie Überschwefelsäure, Überkohlenensäure, Überborsäure während des Verseifungsprozesses eine Bleichung herbeiführen, so daß das fertige Prod., insbesondere solches aus Leinöl, Cottonöl, Knochenöl, Palmöl und Sulfuröl, hellfarbig ist.

Kl. 28a. Nr. 200539 vom 22/9. 1904. [21/7. 1908].

E. E. M. Payne, Aylesbury, W. H. Staynes, John H. Smith und Walter H. Sturges, Leicester, Engl., Verfahren des Gerbens mit einem Extrakt aus Torf. Dieses Gerbverfahren besteht darin, daß als erstes Bad für die Häute ein auf bekannte Weise durch Behandeln von Torf mit wss. Alkalien erhaltenes, von den festen Bestandteilen befreites und vorsichtig neutralisiertes Torfextrakt benutzt wird, worauf die Häute zur B. von Leder einer Nachbehandlung mit S. unterzogen werden. Um das Extrakt zwecks bequemeren Transports in feste Form überzuführen, wird dasselbe mit überschüssiger S. versetzt, wodurch das ganze Humusextrakt niedergeschlagen wird, welches sodann noch getrocknet u. gepulvert werden kann. Im Gebrauchsfalle wird daraus durch Auflösen in essigsaurem Natrium ebenfalls eine Gerbbriihe erhalten.

Kl. 32b. Nr. 199503 vom 19/7. 1907. [19/6. 1908].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges. Radebeul bei Dresden, Verspiegelungsverfahren. Die bisherigen Verspiegelungsverfahren mittels Silbernitrate erfordern große Geschicklichkeit und haben Übelstände im Gefolge, was bei dem

neuen Verf. vermieden wird. Nach demselben wird nicht, wie bisher, die sämtliche zur Reduktion erforderlichen Bestandteile enthaltende Silberlag. auf die zu versilbernde Fläche aufgetragen, sondern eine Silberlösung, welche an und für sich nicht verspiegelnd wirkt, weil sie entweder das Reduktionsmittel oder das für die Reduktion außerdem erforderliche alkal. Mittel nicht enthält; durch hierauf in zweiter Phase erfolgende Einw. dieser fehlenden Agenzien für sich wird erst die Reduktion zu Silber herbeigeführt. So verspiegelt eine konz. mit Formaldehyd versetzte Silbernitratlg. nicht; erst wenn man die mit einer solchen Lsg. überzogenen Flächen der Einw. alkal. Reagenzien, z. B. Ammoniak, aussetzt, wird ein Spiegel gebildet. Oder umgekehrt: die Lsg. von Silberoxydammoniak verspiegelt nicht; erst wenn man die damit überzogene Fläche Formaldehyddämpfen aussetzt, entsteht ein Spiegel. Das wesentliche des neuen Verf. ist eben, daß das Auftragen der Silberlag. u. die Reduktion in zwei aufeinanderfolgenden Phasen erfolgt.

Kl. 39b. Nr. 200139 vom 8/9. 1904. [8/7. 1908].

Paul Stemann Tönder Voigt, Kopenhagen, *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Casein*. Das Verf. bezweckt die Herst. einer plastischen M. aus Casein, die sich beliebig formen läßt u. dann mittels Formalin gehärtet und unl. gemacht werden kann, wodurch ein sehr hartes und widerstandsfähiges Prod. erzielt wird. Das Verf. besteht darin, daß in Caseinmassen in der Wärme Chlorcalcium gebildet wird, welches das Casein in eine gummiähnliche Masse überführt, die unmittelbar form- und preßbar ist. Die Erzeugung des Chlorcalciums in der Caseinmasse kann entweder in der Weise geschehen, daß Milch oder sonstige caseinhaltige Fl. mittels Salzsäure gefällt und der saure Caseinbrei mittels Calciumverbb. neutralisiert wird; hierbei entsteht innerhalb des Caseins an vielen Stellen gleichzeitig Calciumchlorid, dessen Einw. auf das Casein im Augenblick der Bildung im Verein mit der Wärme besonders kräftig zu sein scheint, denn die so hergestellte Masse zeigt eine starke Zähigkeit und große Zusammenhangskraft. Oder aber es kann umgekehrt das Casein in Kalkmilch gelöst und diese Lsg. dann in der Wärme mit Salzsäure gefällt werden, wobei derselbe Vorgang stattfindet. Statt des Kalkes können auch andere Calciumverbb., wie das Carbonat oder das Phosphat etc., verwendet werden.

Kl. 39b. Nr. 200466 vom 1/5. 1906. [20/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; vgl. C. 1908. I. 1007.)

Hans Kuzel, Baden bei Wien, *Verfahren zur Herstellung von Körpern und Gegenständen aller Art aus den Elementen Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium, Bor, Silicium, Platin, Osmium, Iridium, Eisen, Nickel, Kobalt, Arsen, Antimon, Blei, Kupfer nach Pat. 194348 unter Verwendung dieser Elemente in kolloidalem Zustand*. Um Gegenstände und Körper aller Art herzustellen, wird im wesentlichen ebenso verfahren, wie es nach dem Hauptpat. für die Herst. von Glühkörpern beschrieben ist, jedoch mit dem Unterschiede, daß nunmehr die nach Pat. 186980 (vgl. C. 1907. II. 1276) peptisierten Kolloide treten. Die auf diese Weise hergestellten Körper (z. B. Gewehrprojekteile von hohem D.) lassen sich durch Pressen sehr weit entwässern, bekommen dabei keine Risse u. Sprünge u. hängen so fest zusammen, daß man sie nach kurzem (1—2stdg.) Erhitzen auf starke Rotglut, das man am besten in reduzierender Atmosphäre vornimmt, beispielsweise mit einem Bleimantel übergießen und als Geschosse von hohem D. verwenden kann.

Kl. 39b. Nr. 200667 vom 11/11. 1906. [22/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 197154 vom 24/7. 1906; vgl. C. 1908. I. 1594.)

Max Fränkel & Runge, Spandau, *Verfahren zur Herstellung kautschukmilch-*

ähnlicher, filtrierbarer Flüssigkeiten aus Altgummi oder Gummiabfällen. Es hat sich ergeben, daß das Erhitzen der nach dem Hauptpat. erhaltenen schmierigen Kautschukmasse mit W. unter Druck, um sie in eine filtrierbare Fl. überzuführen, nicht erforderlich ist, sondern daß es hierzu genügt, die M. mit h. W., gelegentlich sogar nur mit k. W. aufzurühren.

Kl. 39b. Nr. 200746 vom 28/11. 1907. [25/7. 1908].

Fritz Steintzer, Arbon, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung eines als Füllmittel für Kautschuk und für ähnliche Verwendungszwecke geeigneten festen Körpers und eines in der Hitze nicht gelatinierenden Öles aus chinesischem Holzöl.* Dieser feste Körper wird erhalten durch Behandlung des chinesischen Holzöles mit Schwefelsäure vom D. 1,597—1,759 in der Kälte; eine S. von anderem D. ist nicht geeignet. Aus der danach erhaltenen bräunlichen, festen Masse läßt sich durch bloßes Waschen mit k. oder h. W. die Schwefelsäure vollständig entfernen, u. es resultiert ein gelbgraues Pulver von schwachem Geruch und neutraler Rk., welches keinen Schwefel in irgend einer Form gebunden enthält. Dieser Körper schmilzt nicht, sondern verkohlt bei höherer Temperatur und ist in W., sowie den üblichen Fettlösungsmitteln unl.; in einigen der letzteren quillt er auf. Für Fll. besitzt er ein großes Aufsaugevermögen, außerdem besitzt er die Fähigkeit, *Farbstoffe, Salze etc. aus Lsgg. aufzunehmen und festzuhalten.* Er soll als Träger für Arzneimittel, als Füllstoff für Gummiindustrie, Isoliermassen u. dgl. benutzt werden. Er läßt sich durch ätzende u. kohlen saure Basen leicht verseifen. Wird die erhaltene Seife mit S. zersetzt, so scheidet sich ein sehr dickflüssiges, rotbraunes, trocknendes Öl ab, welches beim Erhitzen nicht gelatiniert, fast geruchlos ist u. sich mit A. in jedem Verhältnis mischt. Statt durch Verseifung mit Alkali kann der feste Körper auch durch Behandlung mit SS. oder W. unter Druck in das Öl übergeführt werden. Das Öl soll eingedicktes Leinöl ersetzen (*Leinölersatz*) u. seiner Löslichkeit in A. wegen als *Zusatz zu Lacken, Kunstschellack etc.* dienen.

Kl. 40a. Nr. 199852 vom 23/1. 1906. [3/7. 1908].

William Blackmore und Alfred Howard, London, *Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus pyritischen Erzen durch sulfatisierendes Rösten und nachfolgendes Auslaugen.* Das Verf. bezweckt, die sulfatisierende Röstung derartig zu leiten, daß man unter Vermeidung unl. Eisenverbb. fast alles Sulfid in Sulfat überführt, welches man dann mit verd. Schwefelsäure auslaugen kann. Als Mittel hierzu dient die Einschaltung einer bestimmten, und zwar 450° nicht übersteigenden Temp. beim Rösten, wobei durch Zuführung von Luft oder Dampf der Prozeß in an sich bekannter Weise beschleunigt oder gemäßigt werden kann. Beim Auslaugen des Röstgutes mit verd. S. gehen *Eisen, Kupfer, Nickel* und *Kobalt* in Lsg. und werden aus derselben in bekannter Weise für sich abgeschieden. Aus dem Rückstand können die *Edelmetalle* in bekannter Weise gewonnen werden.

Kl. 40a. Nr. 200082 vom 20/10. 1906. [6/7. 1908].

Otto Meurer, Köln, *Verfahren zur Darstellung von Metallsulfaten aus eisenmonosulfidhaltigen Sulfiden durch Erhitzen mit Alkalisulfiden oder Alkalisulfat und Kohle und nachfolgende Selbstoxydation der Masse an der Luft.* Das neue Verf. unterscheidet sich von bekannten ähnlichen dadurch, daß die Selbstoxydation der mit Alkalisulfiden etc. behandelten Erze durch Erhitzen an der Luft nur so weit getrieben wird, daß sich Eisenoxyd bildet, welches in verdünnter Säure löslich bleibt. Dieser Punkt wird dadurch bestimmt, daß zeitweilig Proben entnommen und festgestellt wird, ob sich Eisenoxyd gebildet hat, und ob dies noch in S. l. ist. Sobald eine Probe zeigt, daß ein Teil des Eisenoxyds wl.

oder unl. zu werden beginnt, wird das Erhitzen an der Luft abgebrochen. Die Temp. hängt von der Natur der angewendeten Erze ab und beträgt im allgemeinen etwa 300—400°. Nach Auslaugen der Metallsulfate und der Eisenoxyde werden die noch nicht oxydierten Metallsulfide und etwa verbliebenes Eisensulfid der weiteren Oxydation zur B. von Sulfat und Oxyd und darauffolgender Laugung unterworfen.

Kl. 40a. Nr. 200372 vom 28/11. 1905. [14/7. 1908].

Noak Victor Hybinette, Westfield, V. St. A., *Verfahren zur getrennten Gewinnung von Kupfer und Nickel durch Rösten und Auslaugen von Kupfernickelstein od. dgl.* Zur Abscheidung von Kupfersulfat wird das geröstete Gut mit schwacher Schwefelsäure ausgelaugt, worauf der Rückstand gegebenenfalls wiederholt mit starker Schwefelsäure geröstet und behufs weiterer Abscheidung von Kupfersulfat mit schwacher Schwefelsäure ausgelaugt wird. Der hierbei verbleibende Rückstand wird mit Salzsäure oder deren Äquivalenten erhitzt, um Kupferchlorid zu erzeugen, das durch Auslaugen abgeschieden wird, während der Rückstand aus Nickeloxydul besteht, welches auf gebräuchlichem Wege zu metallischem Nickel reduziert wird. Bei dem Rösten mit starker Schwefelsäure kann man auch, insbesondere bei Verarbeitung von Röstgut mit 12—15% Kupfergehalt, die Erhitzung des Rückstandes mit der starken Schwefelsäure bis zur Zers. der Sulfate des Kupfers und Nickels durchführen und dann ebenfalls mittels schwacher Schwefelsäure das Kupferoxyd als Sulfat auslaugen.

Kl. 40a. Nr. 200467 vom 18/5. 1907. [20/7. 1908].

Wilhelm Borchers und Felix Warlimont, Aachen, *Verfahren zur Verarbeitung eisen- und kupferhaltiger sulfidischer Nickelerze oder Hüttenprodukte durch Rösten, Auslaugen und Schmelzen.* Dieses Verf. unterscheidet sich von dem vorstehend beschriebenen dadurch, daß man so, d. h. bei niederer Temp., sulfatisierend röstet, daß die Hauptmenge des Kupfers und auch vorhandenes Kobalt in wasserl. Sulfat, die Hauptmenge des Eisens in unl. Oxyd übergeführt wird und die Hauptmenge des Nickels mit diesem als unl. Sulfid zurückbleibt. Dieser Rückstand wird ganz so verarbeitet, als ob man ein kupferfreies Nickelerz vor sich hätte, durch Erschmelzen eines Rohsteines, Konzentrieren desselben durch Wiederholen des Röstens und Steinschmelzens oder durch Verblasen im Konverter bis zur Gewinnung eines Konzentrationssteines von etwa 75% Nickel. Dieser Stein kann entweder unmittelbar elektrolysiert oder durch Totrösten und reduzierendes Schmelzen oder durch Verschmelzen mit Kalk und Kohle im elektrischen Ofen auf ein Rohnickel verarbeitet werden, das, wenn es Edelmetalle (vielfach Platin) enthält, noch elektrolysiert wird. Der bei der Elektrolyse des Konzentrationssteines oder des Rohnickels verbleibende Anodenrückstand wird auf Platin verarbeitet.

Kl. 40a. Nr. 200613 vom 19/4. 1907. [21/7. 1908].

Guido de Bechi und Reginald Wynn Rücker, London, *Verfahren zur Verarbeitung gemischter sulfidischer Zinkerze mit Ferrisulfat unter Oxydation des entstehenden Ferrosulfats und unter Nutzbarmachung der beim Calcinieren von Zinksulfat erzeugten sauren Gase für den Arbeitsgang.* Nachdem die sulfidischen Rohzinkerze in ein unfühlbare Pulver übergeführt sind, werden sie bei Siedehitze oder unter Druck mit einer konz. Lsg. von Ferrisulfat behandelt, wodurch die Sulfide gemäß der Gleichung: $ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S$ unter Abscheidung freien Schwefels in Sulfate verwandelt werden. Die erhaltene Zink-eisensulfatlsg. wird von den unl., das Blei enthaltenden Rückständen durch Filtrieren getrennt und das Ferrosulfat in derselben durch Oxydation, zweckmäßig

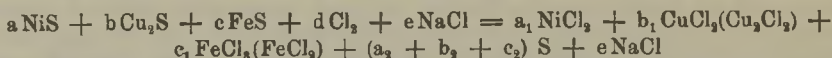
mittels Salpetersäure und unter Verwendung der beim Calcinieren von Zinksulfat sich bildenden sauren Dämpfe in Ferrisulfat übergeführt. Da letzteres unl. ist, so läßt sich das Zinksulfat von demselben leicht durch Krystallisation trennen. Die erhaltene Ferrisulfatlsg. wird zum Ausziehen neuer Erzmengen benutzt, während das Zinksulfat zu *Zinkoxyd* calciniert wird und dabei die sauren Gase liefert, welche bei der Oxydation der Ferrosulfatlsg. verwandt werden. Häuft sich das Eisen in der Lsg. zu stark an, so wird ein Teil von Zeit zu Zeit durch Zinkoxyd als Eisenhydroxyd oder basisches Ferrosulfat niedergeschlagen. Wie ersichtlich, erfordert das neue Verf. außer der kleinen Menge Natriumnitrat zwecks Oxydation der Ferrosulfatlsg. nur rohes, ungeröstetes Erz als Ausgangsstoff und Kohle.

Kl. 40a. Nr. 200747 vom 24/1. 1907. [25/7. 1908].

Gustave Delplace, Namur, Belg., *Verfahren zur Entfernung des Fluors aus fluorhaltigen Mineralien durch Behandeln der Mineralien mit starker Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure*. Der Fluorgehalt von Erzen, insbesondere Blenden verhindert ihre Verwendung zur Schwefelsäurefabrikation; das Verf. bezweckt die Beseitigung dieses schädlichen Fluorgehalts, und zwar geschieht dies durch Behandlung der zerkleinerten Erze in bekannter Weise mit starken Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure in der Wärme, wobei durch eine Beigabe von Kieselsäure, falls dieselbe nicht in genügender Menge im Erz vorhanden ist, die Abtreibung und Aufsaugung der Fluorgase erleichtert wird.

Kl. 40c. Nr. 199554 vom 3/4. 1906. [19/6. 1908].

Emil Günther und Rudolf Franke, Eisleben, *Verfahren zur Verarbeitung von Kupfernichelstein, bezw. Nickelkonzentrationsstein*. Zur Verarbeitung der genannten Nickelerze wird der Stein u. dgl. in der Lsg. eines Chlorids, wie Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Kupferchlorid bei nicht zu hoher Temp. mit *Chlorgas* behandelt, wobei unter Abscheidung von Schwefel gemäß der Gleichung:



die entsprechenden Metallechloride gebildet werden, worauf die geklärten Laugen elektrolitisch weiter behandelt werden. Auch kann die chlorierende Aufschließung des Steines ebenfalls auf elektrolitischem Wege unter gleichzeitiger Gewinnung von Kupfer erfolgen, indem der Stein in einer salzsauren Lsg. von Kupferchlorid und einem Alkali- oder Erdalkalichlorid als Anode dient.

Kl. 40c. Nr. 199729 vom 26/4. 1907. [24/6. 1908].

Albert Nodon, Bordeaux, Frankr., *Verfahren zur Wiedergewinnung von Zinn aus Abfällen von Blei-Zinn-Legierungen, von mit Zinn plattierten Bleiwaren u. dergl.* Das neue Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abfälle, zwecks Auflösung des Zinns zur elektrolitischen Gewinnung mit einer h., das Blei nicht angreifenden Lsg. von Schwefelsäure, *Stannichlorid* u. *Stannisulfat* behandelt werden.

Kl. 421. Nr. 199494 vom 31/5. 1906. [17/6. 1908].

Emil Schatz, Frankfurt a. M., *Gasuntersuchungsapparat*. Bei diesem selbsttätig wirkenden Gasuntersuchungsapparat, bei welchem die Gase mittels Membranen angesaugt, gemessen und bewegt werden, ist die Membran in ihrer Bewegung begrenzt und mit Absperrvorrichtungen versehen, welche abwechselnd geöffnet und geschlossen werden, so daß durch die Membran das Gas angesaugt, gemessen und weiter befördert wird. Mit der Membran zwangsläufig verbunden ist ferner ein Verschuß für das Meßgefäß, der durch dieselbe geöffnet oder geschlossen

wird. Die Bewegung der Membran, ebenso wie diejenige des Verschlusses wird durch einen periodisch gefüllten und entleerten Flüssigkeitsbehälter bewirkt.

Kl. 48a. Nr. 200142 vom 28/11. 1906. [8/7. 1908].

Adolf Barth, Frankfurt a. M.-Sachsenhausen, *Verfahren zur Herstellung eines Cyanalkalidoppelsalz liefernden Elektrolyten in fester, beständiger Form.* Haltbare, feste Cyanalkalidoppelsalzelektrolyte werden erhalten, wenn man ein Gemisch ihrer festen Komponenten herstellt; schon beim Vermischen derselben in der Kugelmühle zeigt eine bedeutende Wärmeentw. an, daß schon hierbei eine teilweise, exotherm verlaufende B. fertiger Doppelcyanide stattfindet. Zur Herst. der Bäder, welche eine hervorragende Niederschlagsarbeit leisten, brauchen die trocknen Elektrolyte nur in k. W. gel. zu werden.

Kl. 48a. Nr. 200174 vom 27/3. 1907. [8/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171562 vom 14/10. 1904; vgl. C. 1906. II. 837.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Härten von weichem Tantalmetal.* Es hat sich ergeben, daß das Silicium am besten härtend wirkt, wenn es in Mengen zwischen 1 und 10% verwendet wird, da die härtende Wrkg. des Siliciums bei Vermehrung der Zusätze über 1% noch wesentlich zunimmt, ohne daß die sonstigen guten Eigenschaften des Metalles, insbesondere dessen Duktilität, nennenswert beeinträchtigt werden. Am besten scheint ein Zusatz von 2–3% Silicium zu wirken.

Kl. 48a. Nr. 200175 vom 27/3. 1907. [9/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171562 vom 14/10. 1904; vgl. vorst. früheres Zus.-Patent Nr. 200174)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Härten von weichem Tantalmetal.* Nach diesem Verf. soll die Härtung des Tantalmetalls mittels Sauerstoffs gemäß dem Hauptpat. nun dadurch bewirkt werden, daß das zu härtende Metall mit sauerstoffhaltigem Tantalmetal zusammen geschmolzen wird. Die härtende Kraft des oxydischen Tantalmetalls kann empirisch, aber auch aus dem festzustellenden Gehalt an Sauerstoff bemessen werden. Mit zunehmender Menge des Härtemittels wächst die Härte des Metalles, ohne daß die Sprödigkeit in demselben Maße wächst. Bei einem Zusatz von 10% des Härtemittels z. B. wurde ein äußerst hartes Material erhalten, das nicht mehr verarbeitbar war und nur geringe Sprödigkeit besaß.

Kl. 53e. Nr. 199993 vom 16/8. 1907. [4/7. 1908].

Wilhelm Eichholz, Darmstadt, *Verfahren zum Konzentrieren und Trocknen von Flüssigkeiten aller Art, insbesondere von Milch, Blut, Blutserum und anderen Eiweißlösungen.* Das Verf. bezweckt die Konzentration und Trocknung der genannten Fl. durch feinste Verteilung derselben in einer geräumigen Vakuumkammer, und zwar geschieht dies nicht mehr dadurch, daß die zu zerstäubende Fl. erst in der Zerstäuberdüse mit Luft gemischt wird, sondern sie wird in einem besonderen Gefäß mit Preßluft gesättigt. Beim Einspritzen in die Vakuumkammer wird dann die Fl. durch die sich plötzlich ausdehnende, gel. Luft in allerfeinsten Tröpfchen zerstäubt und in aller kürzester Zeit verdampft, ohne irgendwie verändert zu werden.

Kl. 78c. Nr. 200292 vom 22/5. 1906. [11/7. 1908].

Conrad Claeßen, Berlin, *Verfahren zur Wiedergewinnung der Nitriersäure bei der Herstellung von Schießbaumwolle und ähnlichen Stoffen.* Man hat bereits die

Nitriersäure dadurch aus dem Nitriergut zu verdrängen gesucht, daß man die *Nitriersäure* nach oder kurz vor vollendeter Nitrierung mit *Schwefelsäure* von geringerem D. als das der *Nitriersäure* überschichtete u. dann die *Nitriersäure* äußerst langsam unten aus dem Nitriergefäß ablaufen ließ, worauf man die *Schwefelsäure* durch W. verdrängte. Ein Vermischen der *Nitriersäure* mit verd. *Schwefelsäure* wird nun nach dem neuen Verf. dadurch vermieden, daß man nach erfolgtem Nitrieren und Abschleudern der S. *Schwefelsäure* in die laufende Trommel einer Zentrifuge beliebiger Konstruktion einspritzt. Die Entfernung der Verdrängungsschwefelsäure kann nun entweder in den üblichen Waschgefäßen oder durch Einspritzen von W. in das Innere der laufenden Zentrifuge geschehen.

Kl. 80 b. Nr. 200639 vom 20/4. 1907. [20/7. 1908.]

Albert Helmbach, Saarbrücken, *Verfahren zur Darstellung feuerfester Körper aus geglühtem Quarz und Wasserglas*. Das Wesen des neuen Verf. besteht darin, daß bei Herst. *feuerfester Körper* aus geglühtem Quarz und *Wasserglas* durch einfaches Vermischen der genannten Stoffe, diese Körper vor der Benutzung oder dem Einbau nicht, wie bisher, gebrannt werden.

Kl. 89 d. Nr. 199936 vom 7/5. 1907. [4/7. 1908].

Apollo Geiger, München, *Verfahren zur Verkochung von Lösungen auf Krystall unter Luftleere, insbesondere für die Zuckerfabrikation*. Um eine örtlich zu starke Verdunstung und dadurch bedingte B. von falschen Krystallen zu verhindern, wird bei den bekannten, bisher mit Dampf beheizten Vakuumapp. nunmehr eine *Flüssigkeit als Wärmeübertragungsmittel* benutzt. Als solche können *Wasser, Öl, Salzlösungen* oder die *Säfte aus der Verdampfstation* u. a. dienen. Hierdurch findet eine allmähliche Wasserentziehung gleichmäßig in der gesamten krystallisierenden M. statt; die dadurch bedingte langsame und gleichmäßige Ausrystallisation des Prod. in allen Teilen der M. ermöglicht, daß diese sich nur an die vorhandenen Krystalle anlagern kann. Bei Anwendung von Dampf wird hingegen infolge der latenten Wärme eine plötzliche Dampfbentw., und zwar in den Teilen, die sich an den Heizkörpern befinden, eintreten, und damit ist eine örtliche, zu starke Überhitzung der Mutterlauge verbunden. Die Wärmeübertragungsflüssigkeit läßt man zweckmäßig zirkulieren, wobei sie in besonderen, gegebenenfalls unter Überdruck stehenden Gefäßen auf die gewünschte Temperatur wieder aufgewärmt wird.

Kl. 89 k. Nr. 200145 vom 6/3. 1907. [9/7. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung löslicher Stärke mittels Säuren*. Das Verf. stellt eine l. *Stärke* von ausgezeichneter Klebekraft her, die als *Gummi arabicum- und Tragantersatz* als *Klebstoff*, zum *Verdicken von Farben*, für *Druckerei- und Appreturzwecke* Verwendung finden soll; dieselbe, vermutlich ein *Acetylderivat der Stärke*, löst sich vollständig in heißem W.; die erhaltene farblose, wasserklare Lsg. erstarrt auch bei längerem Stehen nicht, wodurch sich das neue Prod. vorteilhaft von den bekannten Präparaten unterscheidet. Erhalten wird dasselbe dadurch, daß man auf Mischungen von *Stärke* mit *Essigsäure* geringe Mengen *Mineralsäure*, wie z. B. *Salpetersäure, Salzsäure* oder *Schwefelsäure*, bei niedrigen Temp. einwirken läßt, welche vermutlich als *Katalysator* wirkt.