Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. Nr. 17. 29. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Bosler, *Über die Zahl der Korpuskeln im Atom.* Aus den Ergebnissen von J. J. Thomson (S. 1444; vgl. C. **1904**. I. 911; **1906**. II. 195, sowie auch: Elektrizität und Materie, London 1905), daß die Zahl der das Atom bildenden Korpuskeln von der Größenordnung des Atomgewichts ist, und aus den Resultaten von Curie und Rutherford über die Energie der Radiumstrahlung kommt Vf. zu dem Schluß, daß der für Wasserstoff angenommene Wert von 1700 aus der Beziehung $\frac{e}{m}$ für die Anzahl der Elektronen ein sehr unwahrscheinlicher sei. Wenn die α-Strahlung des *Radiums* identisch mit He ist und Ra dabei in p Teile disaggregiert, so würde das At.-Gew. dieser Teile $\frac{225}{p}$ sein und für p etwa der Wert 55 sich ergeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 686—87. [30/3.*].) Löb.

A. Lottermoser, *Über die Darstellung kolloider Elemente.* Zusammenfassender Vortrag über die Darstellungsmethoden elementarer Sole und den Nutzen der Elementarkolloide für Wissenschaft und Technik. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 632—39. 3/4. [4/2.] Dresden. Bezirksverein Sachsen und Thüringen des Vereins deutscher Chemiker.) Groschuff.

Hans Georg Möller, *Zur Theorie der Überspannung bei elektrolytischer Gasabscheidung.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach der Capillaritätstheorie von Van der Waals und Bakkers besteht zwischen Elektrode und Lösung eine kontinuierliche Übergangsschicht, deren Dichtegefälle durch die Capillarkonstanten von Elektrode und Lösung gegeben ist. In diese Schicht muß das *elektrolytisch entwickelte Gas* hineingepreßt werden, ehe es in Blasen entweichen kann. Zwischen der Überspannung und den Capillarkonstanten muß also ein naher Zusammenhang bestehen. Zur experimentellen Prüfung dieser Folgerung wurde zunächst der Randwinkel, der eine Wasserstoffblase mit einer Quecksilberelektrode bildet, und seine Änderung mit der Temperatur in Schwefelsäure bestimmt. Dieser Randwinkel durchläuft ebenso wie die Überspannung an Hg bei 5,3° C. ein deutliches Maximum. Die Temperaturkurven von Randwinkel u. Überspannung sind zwischen 0 und 10° völlig parallel. Auch an Silber und Kupfer passiert die Überspannungstemperaturkurve bei 5,3° ein Maximum, die Ursache hierfür scheint also in den Capillarkonstanten des Elektrolyten zu liegen.

Die experimentelle Best. des Randwinkels zwischen Gasblase und festen Elektroden bot zunächst Schwierigkeiten, die jedoch schließlich, besonders an poliertem Ni, überwunden wurden. Bei Cu und Ag schwanken die Werte des Randwinkels stark mit der Behandlungsart der Elektroden, in demselben Sinne ändert sich jedoch auch die Überspannung. Die mit verschiedenen Elektroden erhaltenen Werte von Überspannung u. Randwinkel liegen alle auf einer kontinuierlichen Kurve, die das

regelmäßige Ansteigen der Überspannung $\Delta \varepsilon$ mit dem Randwinkel ϑ zeigt. Es gilt mit großer Genauigkeit die Gleichung: $\Delta \varepsilon = \frac{e^{a\vartheta}-1}{b}$. Die Konstanten a u. b sind vom Elektrolyten und dem Gase abhängig, von der Elektrode unabhängig. Durch Polarisation von Ni-Elektroden wurde die Größe des Randwinkels verändert und eine Kurve erhalten, die analog der LIPPMANNschen Polarisationskurve des Hg aussah. Das Maximum des Randwinkels liegt bei etwa 0,32 Volt gegen die Wasserstoffelektrode, also bei demselben Wert wie das Oberflächenspannungsmaximum des Hg. Durch diese Übereinstimmung wird die Theorie des absoluten Potentials gestützt. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die Energie der Zwischenschicht bei weitem hinreicht, die Überspannung zu erklären. (Ann. der Physik [4] **25**. 725—44. 31/3. [28/1.] Charlottenburg. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

S. W. J. Smith und **H. Moss**, *Über die Bestimmung von Kontaktpotentialdifferenzen mit Hilfe von Nullösungen.* SMITH hat gezeigt (Phil. Trans. **1899**. A. 47), daß die LIPPMANNsche Theorie vom Verschwinden der Potentialdifferenz am Maximum der Oberflächenspannung nicht richtig sein kann. In $^1/_{10}$-n. KCl ist das Maximum bei 0,568 Volt gegen die Dezinormalelektrode erreicht; andererseits hat PALMAER (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 129; C. **1907**. II. 121) das absolute Potential der Dezinormalelektrode zu 0,573 Volt angegeben, so daß in diesem Falle die Theorie doch zu Recht zu bestehen scheint. Zur weiteren Prüfung haben die Vff. eine Reihe von Lsgg. herzustellen gesucht, die ebenso wie die Nullsgg. von PALMAER das absolute Potential Null gegen Quecksilber besitzen, und zwar nach dem Prinzip, daß bei solchen Lsgg. das Maximum der Elektrocapillarkurve an dem Anfangspunkt liegen müßte. Als solche ergab sich eine Lsg. von 0,25-n. KCN, die gegen eine äquivalente KCl-Lsg. und Hg die Potentialdifferenz 0,690 Volt besitzt. Um dieselbe Differenz sind die Maxima der entsprechenden Elektrocapillarkurve beider Lsgg. gegeneinander verschoben. Dieser Wert weicht um etwa 0,125 Volt von dem Werte der KCl-Elektrode nach PALMAER ab. Die Ursache ist, daß das Maximum der Kurve in der KCN-Lsg. tiefer liegt als in der KCl-Lsg. Eine Nullsg., die aus 0,1-n. KCl, 0,001 Na_2S u. 0,0025 Essigsäure besteht, besitzt gegen 0,1-n. KCl die Potentialdifferenz 0,57 Volt, andere Nullsgg., enthaltend KJ und KOH, zeigen abweichende Werte zwischen 0,53 und 0,79 Volt. In allen untersuchten Fällen ist die EMK., die das Maximum der Oberflächenspannung erzeugt, entsprechend einem Satze von PASCHEN, gleich der EMK. einer Tropfelektrode in der gleichen Lsg., doch ist damit keineswegs bewiesen, daß dieses Potential wirklich Null ist. Die EMK. einer Tropfelektrode gegen KCl-Lsg. wird durch den Zusatz geringer Mengen Na_2S nicht beeinflußt, während die wirkliche EMK. zwischen Hg u. der Lsg. hierdurch um mehr als 0,5 Vol geändert wird. (Philos. Magazine [6] **15**. 478—97. April. [28/2.*] Royal College of Science. London.) SACKUR.

Günther Schulze, *Die elektrolytische Ventilwirkung des Niobs und eine Klassifizierung des Verhaltens elektrolytischer Anoden* (cf. Ann. der Physik [4] **21**. 929; **22**. 543; **23**. 226; C. **1907**. I. 1018. 1174; II. 504). v. BOLTON hat gefunden, daß das von ihm rein dargestellte *Niob* elektrolytische Ventilwirkung besitzt (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 145; C. **1907**. I. 1487). Die nähere Unters. ergab, daß sich das *Niob* in dieser Beziehung ganz ähnlich wie Tantal verhält, daß aber die Kurve seiner Sperrfähigkeit steiler wie die des Tantals verläuft, fast ebenso wie die des Aluminiums.

Das Verhalten einer *Anode* wird davon abhängen, ob sie mit dem Anion eine lösliche oder unlösliche Verb. eingeht, und in welcher Form sich im letzteren Falle

diese unl. Verb. bildet. Es werden die möglichen Fälle diskutiert. Eigentliche Ventilwirkung tritt ein, wenn sowohl Gasentwicklung wie Hautbildung stattfindet, u. das Gas in den Poren der festen Haut eine äußerst dünne Schicht bildet. (Ann. der Physik [4] **25**. 775—82. 31/3. [8/2.] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanst.) SACKUR.

E. Doumer, *Bestimmung des Dissoziationsgrades des Wassers in den Lösungen des Chlorwasserstoffs.* Vf. sucht aus dem durch bestimmte Stromintensitäten entwickelten O bei der Elektrolyse der verd. HCl zwischen Ag-, bezw. Hg-Elektroden, welche Cl vollständig fixieren, den Dissoziationsgrad des W. zu bestimmen. Er findet das Verhältnis des O zu dem an der Kathode gebildeten H an Ag-Elektroden konstant und unabhängig von Stromstärke und Säurekonzentration. An Hg-Anoden wird auch O vollständig fixiert, dessen Menge schwer genau zu bestimmen ist. Vf. berechnet aus seinen Daten, daß etwa $^2/_3$ des entwickelten H aus dem W. und nur $^1/_3$ aus HCl stamme. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 687—90. [30/3.*].) LÖB.

Gouy, *Über die Theorie der Elektrocapillarität.* Zwischen einem Metall in der Lsg. eines Elektrolyten und diesem selbst bestehen anziehende Kräfte nichtelektrischer Natur. Aus diesen Kräften können nach dem Vf. die capillaren Affinitäten erklärt werden. Sie führen im Elektrolyten zu einer Anhäufung der Ionen an der Metalloberfläche. Während nach des Vfs. früheren Unterss. (Ann. Chim. et Phys. [7] **28**. 145; [8] **8**. 291; [8] **9**. 75; C. **1903**. II. 2; **1906**. II. 996. 1546) die Erscheinung bei anorganischen Körpern für verschiedene Salze einer S. und diese selbst als identisch, für verschiedene Salze eines Metalls und für verschiedene SS. als nicht identisch gefunden, mithin die Abhängigkeit von der Natur des Anions festgestellt war, findet Vf. das Entgegengesetzte für starke organische Basen: Die elektrocapillare Kurve ist nur abhängig vom Kation; sie bleibt für die verschiedenen Salze einer Base die gleiche. Bezüglich der weiteren theoretischen Betrachtungen sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 612—15. [23/3.*].) LÖB.

B. Walter u. R. Pohl, *Zur Frage der Beugung der X-Strahlen.* HAGA und WIND haben durch eine Reihe von Abhandlungen den Nachweis zu führen gesucht (Ann. der Physik [3] **68**. 884; [4] **10**. 305), daß X-Strahlen ebenso wie Lichtstrahlen einer Beugung fähig sind. Demgegenüber glauben die Vff., die beobachteten Erscheinungen auf andere Ursachen zurückführen zu können. Die photographischen Aufnahmen eines schmalen Spaltes, des „Beugungsspaltes", mittels X-Strahlen kann niemals so genau ausgeführt werden, daß sich aus den Eigenschaften des Bildes die Beugung sicher nachweisen ließe. Vielmehr zeigen die sorgfältigsten Verss., daß die Wellenlänge der X-Strahlen, falls überhaupt eine solche existiert, weit unter der von HAGA u. WIND gefundenen Größenordnung, d. h. weit unter 0,1 $\mu\mu$, gelegen sein muß. (Ann. der Physik [4] **25**. 715—24. 31/3. [16/1.] Hamburg. Physik. Staatslab.) SACKUR.

H. A. Bumstead, *Über die durch X-Strahlen in Blei und Zinn erzeugte Wärmewirkung.* Das negative Ergebnis der neuen Messungen ist bereits S. 703 referiert worden. Die Fehlerquelle bei den früheren Verss. bestand in einer mangelhaften Wärmeisolierung der Metalle. Ferner wurde gefunden, daß die Sekundärstrahlen des Bleis, die durch X-Strahlen erzeugt werden, kein Scintillieren des Zinksulfids erzeugen können, und daß die Zers. des aktiven Beschlages der Thoriumemanation durch das Auftreffen von X-Strahlen nicht beschleunigt wird. (Philos. Magazine [6] **15**. 432—37. April 1908. [6/12. 1907.] SLOANE Lab. Yale Univ. New Haven. Conn.) SACKUR.

M. de Broglie, *Über die bei Funkenentladung auftretenden Gase.* Vf. untersucht die bei dem Verf. von DE WATTEVILLE und HEMSALECH (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1338; C. **1907**. II. 878; vgl. auch S. 592) zur Erzeugung von Flammenspektren durch Funkenentladung auftretenden Gase bei verschiedenen Metallelektroden und findet im Flammenbogen sichtbaren Metallstaub, besonders bei Na, Tl, Bi; bei Tl bleibt er längere Zeit schwebend und zeigt BROWNsche Bewegung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 624—25. [23/3.*].) LÖB.

Jean Becquerel u. H. Kamerlingh Onnes, *Über die Absorptionsstreifen der Krystalle von seltenen Erden und ihre Veränderungen im Magnetfelde bei Temperaturen des flüssigen und festen Wasserstoffs.* J. BECQUEREL hat kürzlich die *magnetooptischen Eigenschaften* der seltenen Erden u. ihre Abhängigkeit von der *Temperatur* zwischen +100 und —190° untersucht (S. 592). Diese Unterss. wurden jetzt bis —259° (fester H_2) ausgedehnt. Für die Absorptionsstreifen gilt nicht mehr dasselbe einfache Gesetz, bei einigen vielmehr durchläuft die Breite zwischen —190° und —259° ein Minimum; auch die Intensität mancher Banden nimmt mit sinkender Temperatur wieder ab. Wahrscheinlich besitzt jeder Absorptionsstreifen bei einer bestimmten Temperatur ein Intensitätsmaximum, ähnlich wie die Metalle ein Maximum der Leitfähigkeit besitzen.

Auf die Einzelheiten der magnetooptischen Messungen kann im Ref. nicht eingegangen werden. Wenn man annimmt, daß die Absorption durch Schwingungen der *Elektronen* bedingt wird, so lassen sich über diese wichtige Folgerungen ableiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 625—28. [23/3.*].) SACKUR.

A. Dufour, *Über einige Beispiele von Strahlen, die ein zum Sinne der magnetischen Kraftlinien anomales Zeemanphänomen zeigen.* Der Vf. hatte gefunden, daß bei einigen Emissionsbandenspektren von Verbb. das Zeemanphänomen einen anomalen Sinn besitzt (S. 1024). Es ist ihm nun gelungen, die gleiche Erscheinung für einige Linien des *2. Spektrums des Wasserstoffs* im Vakuumrohr zu beobachten. Möglicherweise wird man nun in die Elektronentheorie des *Lichtes* die Betrachtung positiver *Elektronen* einführen müssen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 634—35. [23/3.*].) SACKUR.

W. Ritz, *Magnetische Atomfelder und Serienspektren.* Alle bisher bekannten Gesetze der Linienspektren enthalten Beziehungen der Schwingungszahlen u. nicht deren Quadrate, wie man es erwarten müßte, wenn die auf die Teile des schwingenden Systems wirkenden Kräfte von deren Lage abhängig wären. Vielmehr scheint es so, als ob nur die Geschwindigkeiten der schwingenden Körper für die wirkenden Kräfte maßgebend wären, wie es bei magnetischen Kräften allgemein der Fall ist. Es wird daher die Hypothese nahe gelegt, daß die Schwingungen der Serienspektren durch rein magnetische Kräfte erzeugt werden, u. der Vf. zeigt in einer ausführlichen Abhandlung, daß diese Annahme zum Verständnis der Gesetze der Serienspektren und der anomalen ZEEMAN-Effekte führt. Auf die mathematische Beweisführung kann im Referat nicht eingegangen werden. (Ann. der Physik [4] **25**. 660—96. 31/3. [5/2.] Tübingen.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Josef v. Ferentzy, *Beiträge zur Frage über die Eigenschaftsänderungen des Chlors.* (Vgl. FABINYI, FÖRSTER, Physikal. Ztschr. **7**. 63; C. **1906**. I. 636.) Das auf die übliche Weise dargestellte Chlorgas enthält stets Sauerstoffverbb. Vf. reinigt

das über mit Kochsalz gesättigtem W. in einem mit Hahn versehenen Glaszylinder aufgefangene Cl dadurch, daß er es noch durch Hg u. konz. H_2SO_4 leitet. Reines Cl ist dunkelgelb; es wirkt auf oxydfreie Metalle und gefärbte Stoffe nicht ein. — Zur Prüfung von in gewöhnlicher Weise dargestelltem Cl auf O-Gehalt setzte Vf. in ein innen u. außen glasiertes Porzellanrohr ein Rohr aus porösem Ton, erhitzte die beiden Röhre im elektrischen Ofen auf 1200—1300° u. leitete durch das innere einen langsamen Strom Chlorgas. Der in das äußere Rohr diffundierte O läßt sich dann mittels eines Röhrchens ableiten.

Zur Nachprüfung der Angaben von FABINYI u. FÖRSTER wurde gereinigtes Cl angewandt u. die Absorption durch W. im Finstern ausgeführt; die so erhaltenen Chlorwässer verwandelten sich dann unabhängig von der Reihenfolge der zur Darst. verwendeten Stoffe bei Belichtung mit gleicher Geschwindigkeit in HCl. Die Rk. wird durch Ggw. von *unterchloriger Säure* erheblich beschleunigt. — Gibt man NaCl zur Mischung von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, so enthält das Cl viel mehr O-Verbb. als bei der Darst. auf gewöhnlichem Wege. (Chem.-Ztg. **32**. 285—86. 18/3.) HÖHN.

F. Jost, *Über das Ammoniakgleichgewicht.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 414—30. — C. **1907**. II. 1387.) BLOCH.

A. Mandl u. F. Russ, *Über Störungen bei der Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff.* Vorläufige Mitteilung. Die Vff. waren beim Studium der Einw. von *Stickstoffdioxyd* (bezw. dem im Polymerisationsgleichgewicht befindlichen Gemisch von NO_2 und N_2O_4) auf W. bei anscheinend gleichen Versuchsbedingungen zu variablen Endzuständen gelangt. Diese Divergenzen ließen sich darauf zurückführen, daß bei der Darst. des NO_2 die Vereinigung von NO und O nicht in allen Fällen, wie angenommen, fast vollständig abläuft, sondern oft sehr viel früher zum Stillstand kommt, und zwar hing der Endzustand von der Provenienz des verwendeten Sauerstoffs ab. Bei aus Luft dargestelltem Bombensauerstoff ging die Rk. fast völlig zu Ende, während sie bei einem aus BaO_2, $H_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 dargestellten O viel früher zum Stillstand kam. Bei Verwendung von durch Elektrolyse von W. gewonnenem O ergab sich eine fast völlige Vereinigung, wenn der O über erhitzten Palladiumasbest geleitet wurde; unterließ man dies, so war der Vereinigungsgrad geringer. Letztere Beobachtung führte auf die Vermutung, daß *Ozon* die Rk. hemmt, und in der Tat konnte durch willkürliche Anreicherung des Sauerstoffs an Ozon der experimentelle Beweis erbracht werden, daß die Ggw. von Ozon einen nur unvollkommenen Ablauf der Rk.: $2NO + O_3 = 2NO_2$ verursacht. — Möglicherweise erfolgt auch die Vereinigung von völlig reinem NO u. O ungemein langsam, und ist für rasche Vereinigung ein Katalysator nötig, der durch die Ggw. von Ozon, bezw. Wasserstoffperoxyd aufgebraucht wird. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 486—91. 13/3. 1908. [13/11. 1907.] Wien. Technolog. Gewerbe-Mus.) HÖHN.

G. Linck, *Über die Phosphor-Arsen-Gruppe. Antwort an Herrn Alfred Stock und Herrn Hugo Erdmann.* (Vgl. S. 708. 794. 1144.) Polemische Bemerkungen. Die Angabe des Vfs., das gelbe *Antimon* sei regulär und gelbdurchsichtig, stützt sich auf eine Mitteilung von STOCK und GUTTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 885; C. **1904**. I. 987), daß hier das Analogon des gelben P u. As vorliegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 822—23. 31/3. [28/2.] Jena. Mineral. Inst.) GROSCHUFF.

Anger, *Über die Hydrate der Arsensäure.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1059; C. **1902**. I. 1346.) Vf. hat, die Angabe BAUDS (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 322; C. **1907**. II. 1215), daß sich beim Trocknen der Arsensäure, $(H_3AsO_4)_2H_2O$, über H_2SO_4 bei 15—20° Pyroarsensäure bilde, bezweifelnd, diese

Verss. wiederholt u. folgendes gefunden. Das Hydrat $(H_3AsO_4)_2H_2O$ besitzt unterhalb 0° eine beträchtliche Dissoziationsspannung und verliert selbst bei —10° W. Dieser Verlust von W. hört bei 12° nicht eher auf, als bis das Hydrat $H_5As_3O_{10}$ = $H_4As_2O_7$ + $HAsO_3$ gebildet ist, womit die Existenz der Pyroarsensäure unter diesen Bedingungen ausgeschlossen ist. Zwischen 12 u. etwa 148° bleibt die Zus. des in einem austrocknenden Raume entstehenden Hydrats sehr nahe bei $H_5As_3O_{10}$; die Abweichungen in dem Mol.-Gew. $^1/_3H_5As_3O_{10}$ = 130 bewegen sich nur zwischen +0,6 u. —0,3. Das Prod., welchem JOLY u. bisher auch der Vf. die Zus. $H_8As_4O_{13}$ zuerteilt haben, ist in Wirklichkeit das oben erwähnte Hydrat $H_5As_3O_{10}$.

Da nach früheren, neuerdings wieder bestätigten Verss. des Vfs. die Wasserabgabe des Hydrats $H_5As_3O_{10}$ zwischen 180 u. 440° eine vollständige ist und oberhalb 440° das Arsensäureanhydrid O zu verlieren beginnt, so bleibt nur noch die Spanne von 150—180° zu untersuchen, in der man schwerlich beständige Hydrate von einer zwischen $H_5As_3O_{10}$ u. As_2O_5 liegenden Zus. finden wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 585—88. [16/3.*].) DÜSTERBEHN.

A. Bergmann, *Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektren der Alkalien.* Zur Messung ultraroter Wellenlängen kann man deren chemische Wrkg., ihre Wärmeentwicklung u. ihre Fähigkeit, Phosphorescenz zu vernichten, benutzen. Vf. verwendet die letztgenannte, phosphorophotographische Methode, die mit Hilfe sehr empfindlicher Platten und eines von H. LEHMANN berechneten Objektivs (Ztschr. f. Instrumentenkunde **26**. 357) die scharfe Abbildung des ultraroten Spektrums der Alkalien bis etwa 2 μ gestattet. Als phosphorescierender Körper diente Zinksulfid, als Lichtquelle der Kohlebogen, in den die Alkalichloride eingeführt wurden. Die erreichte Genauigkeit ist zehnmal so groß, wie bei den bisherigen Messungen im Ultrarot. Von den Resultaten, die in Photogrammen und Tabellen mitgeteilt werden, ist besonders hervorzuheben, daß für *Kalium* und *Rubidium* die neuen Linien den ersten u. zweiten Nebenserien, bei *Caesium* der zweiten Nebenserie angehören. Außerdem wurde für alle diese 3 Metalle je eine neue Nebenserie gefunden. Diese neuen Nebenserien stehen in bemerkenswertem Gegensatz zu den bisher bekannten Serien. Sie verschieben sich nämlich im Gegensatz zu diesen mit wachsendem Atomgewicht nach dem blauen Ende des Spektrums. Für *Natrium* wurde nur eine, für *Lithium* zwei neue Linien beobachtet, doch ist zu erwarten, daß alle Alkalien noch starke Linien oberhalb 2 μ besitzen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **6**. 113—30. März; 145—69. April.) SACKUR.

Fr. v. Kügelgen, *Über die Gewinnung der Erdalkalimetalle.* Im Gegensatz zu BORCHERS und STOCKEM (Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 757; C. **1903**. I. 276) ist es dem Vf. gelungen, metallisches *Calcium* in geschmolzenem Zustande elektrolytisch abzuscheiden. Die Wiederauflösung des Metalles wird verhindert, wenn man durch geeignete Dimensionierung des App. das abgeschiedene Ca von der heißen Zone der Kathode fernhält. In den unteren Teil des Elektrolyten taucht die Kathode, von dieser löst sich das Metall rasch ab u. steigt durch gekühlte Zonen bis an die Oberfläche, an der es erstarrt. Auf ähnliche Weise wird auch metallisches *Strontium* in brauchbarer Ausbeute erhalten. Je größer der App. ist, um so einfacher gestaltet sich die Ausführung des Verf. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 143—44. 20/3. [1/2.] Holcombs Rock., Va., U. S.) SACKUR.

Arthur Richardson, *Die Reaktion zwischen Calciumcarbonat und Chlorwasser.* (Journ. Chem. Soc. London **93**. 280—88. März. Benares. Central Hindu College. — C. **1907**. II. 374.) FRANZ.

Roland Edgar Slade, *Die Reduzierbarkeit des Magnesiumoxyds durch Kohle.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.: C. **1907.** II. 1052.) Die große Flüchtigkeit und Reaktionsfähigkeit des beim Erhitzen eines Gemisches von Magnesiumoxyd und Kohle im elektrischen Widerstandsofen entstehenden Magnesiums machen die Isolierung des Metalls recht schwer, die aber unter geeigneten Bedingungen möglich ist. So kann man den Magnesiumdampf durch metallisches Kupfer absorbieren lassen, wobei Legierungen mit ca. 2% Mg erhalten werden; oder man kondensiert das Metall nach Entfernung des CO, was durch Arbeiten im Vakuum, Verdrängung der Ofengase durch einen starken H-Strom oder durch Absorption des CO mittels metallischen Aluminiums ($6Al + 3CO = Al_4C_3 + Al_2O_3$) erreicht wird. Bei allen Verss. wurden geringe Mengen *Magnesiumcarbid* beobachtet, das durch die B. von Acetylen nachgewiesen wurde. Da sich Mg und C nicht zu einem Carbid zu verbinden scheinen, wird dieses Carbid wohl mit dem von BERTHELOT identisch sein und durch Einw. des über 1700° stets vorhandenen Acetylens (PRING, HUTTON, Journ. Chem. Soc. London **89.** 1591; C. **1907.** I. 228) entstehen. (Proceedings Chem. Soc. **24.** 29. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London **93.** 327—33. März. Manchester. Univ. Elektro-Chemical Lab.) FRANZ.

Chas. L. Parsons, W. O. Robinson u. C. T. Fuller, *Über die löslichen, basischen Sulfate des Berylliums.* (Vgl. PARSONS, Journ. Americ. Chem. Soc. **26.** 1347; PARSONS u. ROBINSON, Journ. Americ. Chem. Soc. **28.** 555; C. **1905.** I. 2; **1906.** II. 8.) Die Vff. bestätigen, daß *Berylliumhydroxyd* sich in den Hydroxyden des Na u. K unter B. von Beryllonaten löst. Sie stellten gewöhnliches Berylliumsulfat aus einem reinen Oxyd dar u. krystallisierten es mehrmals aus A. u. schließlich aus destilliertem W. in Platingefäßen. Sehr reines $Be(OH)_2$ erhielten sie durch Lösen in Ammoniumcarbonat und Fällen von basischem Carbonat mit Dampf, Waschen mit h. W. u. Kochen des basischen Carbonats mit häufig erneutem W. unter beständigem Durchleiten von Luft. So dargestellt, enthielt das Hydroxyd noch eine Spur NH_3 und sehr wenig CO_2, welche sofort abgegeben wurden beim Lösen in der h. Lsg. des Sulfats. Das Hydroxyd enthielt 52,59% BeO. — Die Verss. der Vff. zeigen nun, daß beim Lösen von Berylliumhydroxyd in Berylliumsulfatlsgg. der Gefrierpunkt steigt, und die Leitfähigkeit sich verringert, daß die so erhaltenen Lsgg. keine wahren Kolloide sind, und daß sie kein Beryllium im Anion enthalten. (Journ. of Physical Chem. **11.** 651—58. Dezember. [Juni.] 1907. New-Hampshire Coll.) BLOCH.

Charles L. Parsons, *Lösung in einem gelösten festen Körper.* Im vorstehenden Referat war gezeigt worden, daß sich *Berylliumhydroxyd* in einer Lsg. eines n. Be-Salzes löst, ohne daß sich Komplexe zu bilden scheinen. Vf. nimmt an, daß in diesem Fall und in analogen Fällen der gel. Stoff (Be-Salz) selbst als Lösungsmittel (gegenüber dem Berylliumhydroxyd) fungiert. Er nimmt an, daß allgemein, wenn eine Substanz A in einem Lösungsmittel nicht l. ist, wohl aber in der Lsg. eines Stoffes B in demselben Lösungsmittel, dies so aufgefaßt werden kann, als ob sich A in dem festen Stoff B löst. B verhielte sich also so, als ob es eine mit dem Lösungsmittel mischbare Fl. wäre. Demnach hält Vf. es für falsch, in solchen Fällen aus der Erhöhung des E. auf Komplexbildung zu schließen, wie es gewöhnlich geschieht.

Um seine Annahme wenigstens qualitativ zu prüfen, untersucht Vf. E.E., Leitfähigkeiten und Dialyse einer Reihe von solchen ternären Systemen: 1. *Campher, Essigsäure und Wasser.* Campher ist unl. in W., aber l. in wss. Essigsäure. Die Gefrierpunkte steigen, die spezifischen Leitfähigkeiten fallen mit wachsender Campherkonzentration. In den Dialysierverss. geht Campher leicht durch Per-

gamentmembran, wenn außen Essigsäure ist; wird aber in der Membran gefällt, wenn außen W. ist. Dieser Fall kann nicht durch Komplexbildung erklärt werden. — *Jod, Essigsäure und Wasser.* Leitfähigkeiten und Gefrierpunkte steigen mit steigender J-Konzentration. — *Bleioxyd, Bleiacetat und Wasser.* Der E. von Bleiacetatlsgg. wird durch Zusatz von PbO erhöht, ebenso die Leitfähigkeit. — *Jod, Jodkalium und Wasser.* Auch hier glaubt Vf. nicht an die B. eines Komplexes KJ_3 und zieht zum Beweis dafür und für die Annahme einer Lsg. von J in KJ die Messungen von ABEGG u. HAMBURGER (Ztschr. f. anorg. Ch. **50**. 403; C. **1906**. II. 1383) heran, die sich durch diese Annahme besser deuten lassen sollen. Dialysierverss. sollen erweisen, daß das KJ von dem J durch Dialyse durch Pergamentpapier getrennt werden kann. — *Silbercyanid, Kaliumcyanid und Wasser.* Vf. glaubt, aus seinen Dialysierverss. schließen zu können, daß nur der Komplex $KAg(CO)_2$ bestehe. — *Borax, Borsäure und Wasser.* Verschieden konz. Lsgg. von NaOH und Borsäure werden durch Pergament dialysiert; die Borsäure läßt sich durch Dialyse teilweise abtrennen, was gegen das Bestehen eines komplexen Moleküls und dafür sprechen soll, daß Borsäure sich in Borax löst. (Journ. of Physical Chem. **11**. 659—80. Dezember [Juni] 1907. New Hampshire College.) BRILL.

F. K. Cameron und **W. O. Robinson**, *Ferrisulfate.* Die Vff. prüften die wichtigsten Angaben der Literatur nach; sie fanden, daß bei 25°: 1. aus Ferrisulfatlösung verschiedener Konzentration, die gesättigt ist mit frisch gefälltem $Fe(OH)_3$, kein bestimmtes basisches Ferrisulfat gebildet wird. In Berührung mit einer Lsg., die weniger als etwa 25% SO_3 enthält, entsteht eine Reihe von festen Lsgg., enthaltend Fe_2O_3, SO_3 u. wahrscheinlich H_2O; 2. daß in Berührung mit Lsgg., enthaltend von etwa 25—28% SO_3, die stabile Form ein hydratisiertes normales Sulfat des Eisens von der Zus. $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 10H_2O$ ist; 3. daß in Berührung mit Lsgg. von einer höheren Konzentration als etwa 28% SO_3 die stabile Form ein hydratisiertes, saures Sulfat ist von der Zus. $Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 10H_2O$. (Journ. of Physical Chem. **11**. 641—50. Dez. 1907. Bureau of Soils U. S. Dep. of Agric. Washington.) BLOCH.

Lothar Wöhler und **C. Condrea**, *Die verschiedenen Farben des Eisenoxyds, eine Erscheinung der Korngröße.* Die durch 2-stdg. Erhitzen von 10 g reinem Fe_2O_3 mit O, 2 g NaCl vor dem Gebläse dargestellte, gewaschene und getrocknete, violette Substanz erwies sich als reines Eisenoxyd. Die Farbänderung ist nicht die Folge der B. einer allotropen Modifikation des Fe_2O_3, sondern sie ist durch Konglomeration der kleineren Teilchen bedingt. Dies ergibt sich aus folgenden Beobachtungen:

Die Färbung (über Rotgelb, Rotbraun in Hell- oder Dunkelviolett) wird durch Natriumsulfat, Calciumchlorid, Kaliumchlorid, Borax und andere Salze in gleicher Weise wie durch Kochsalz erzeugt. Die Salze wirken nicht im Verhältnis ihrer Mol.-Geww. wie bei einem katalytischen Prozeß, sondern gleiche Gewichtsmengen verschiedener Salze bringen, mit derselben Menge Fe_2O_3 gemischt, bei gleicher Temperatur dieselbe Nuance hervor. Die Farbe ist eine Funktion von Salzzusatz und Temperatur; für eine bestimmte Nuance ist bei bestimmtem Salzminimum eine bestimmte Temperatur oberhalb des F. des Salzes erforderlich, während umgekehrt ein Mangel an Salz durch Temperaturerhöhung ausgeglichen werden kann. Das Temperaturminimum ist der F. des zugesetzten Salzes; bei dieser Temperatur bilden 6 Gew.-% Salzzusatz das Minimum für die tiefste Färbung. Bei Temperaturen über 1000° beginnt Fe_2O_3 selbst zu erweichen, so daß es schließlich auch ohne Salzzusatz eine hellviolette Farbe annimmt. — Die Geschwindigkeit der Abkühlung ist, wenigstens bei kleinen Mengen, ohne Einfluß auf die Nuance, ebensowenig das Gasmedium. — Ein Gehalt des Eisenoxyds oder der zugesetzten Salze an Wasser

übt als Medium geringerer Reibung einen ähnlichen, wenn auch beschränkteren Einfluß auf die Konglomeration aus wie der Salzzusatz. Wasserhaltiges Eisenoxyd ändert seine Farbe schon bei 250°, noch mehr bei ca. 550° von Rotgelb über Braun nach Violettrot, während wasserfreies Fe_2O_3 mit und ohne Zusatz von wasserfreien Salzen bei diesen Temperaturen unverändert bleibt. Eine Braunfärbung des gelbroten Eisenoxyds kann selbst bei gewöhnlicher Temperatur durch Verreiben mit wasserhaltigen Salzen erhalten werden. — Ein eindeutiger Beweis für die Abhängigkeit der Nuance von der Korngröße besteht darin, daß sich das bei 800° dargestellte Violett beim Verreiben im Achatmörser stark aufhellt, durch abwechselndes Verreiben und Schlämmen sogar in Gelbrot und Rotgelb überführen läßt.

Für die Technik ergibt sich aus den Verss., daß ein Hinausgehen über die schon jetzt benutzten 6 Gew.-% auch bei Anwendung anderer Salze als Kochsalz ohne Nutzen ist. Zur Herabsetzung der Umwandlungstemperatur empfiehlt sich die Anwendung eines Salzes mit möglichst niedrigem F., am besten von *Borax*. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 481—86. 13/3. [30/1.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) HÖHN.

M. Cingolani, *Ceroseleniate*. JOLIN (Bull. Soc. Chim. Paris **21**. 536) hat *Ceroseleniate* mit 6, 9 und 12 Mol. W. beschrieben, Vf. konnte ein Tetra-, Penta-, Hepta-, Octo-, Deka-, Hendeka- und Dodekahydrat des Ceroseleniats gewinnen. Diese Hydrate entsprechen, auch im Verhalten (Unterständigkeit, Löslichkeit etc.), den in der Literatur vielfach beschriebenen Cerosulfaten (vgl. KOPPEL, Ztschr. f. anorg. Ch. **41**. 377; C. **1904**. II. 1370). — *Wasserfreies Ceroseleniat*, $Ce_2(SeO_4)_3$. B. aus den verschiedenen Hydraten bei 6—8-stünd. Erhitzen auf 180°. Amorphes, weißes Pulver, bei 200° sich leicht rötend und bei 230—250° sich zers. unter Rotfärbung. Nimmt an feuchter Luft bei gewöhnlicher Temperatur langsam W. auf, wobei schließlich 12 Mol. H_2O aufgenommen werden, die letzten 5 allerdings sehr langsam. *Hydrate:* 1. Tetrahydrat, $Ce_2(SeO_4)_3,4H_2O$. B. a) Zu einer filtrierten Lsg. von 14,1 g Cernitrat, enthaltend 41,23% CeO_2, in 50 ccm W. fügt man 20 ccm einer Lsg. von Selensäure, die 49,11 g H_2SeO_4 in 100 ccm enthält. b) Aus den höheren Hydraten bei 24-stünd. Erhitzen auf 100°. Farblose, kleine, trimetrische (ROSATI) Krystalle, beobachtete Formen {110} {010} {001} a : b = 0,6834 : 1; sll. in k., wl. in w. W., fast unl. in A.; verliert bei 100° nicht mehr als 0,2% W., dagegen bei 170—180° alles W.; fängt bei 250° an sich zu zers.; verwandelt sich bei starkem Glühen über direkter Flamme in CeO_2. Bei längerem Erhitzen auf 95—98° oder beim Kochen einer Lsg. irgend eines Hydrats entsteht immer das Tetrahydrat. 2. Pentahydrat, $Ce_2(SeO_4)_3,5H_2O$. B. beim Verdampfen gesättigter oder übersättigter und stark saurer Lsgg. des Tetrahydrats auf sd. Wasserbade. Kurze, dünne, prismatische Krystalle; verliert bei 100° 1 Mol. W. u. bei 6—8-stünd. Erhitzen auf 180° alle 5 Mol. 3. Heptahydrat, $Ce_2(SeO_4)_3,7H_2O$. B. Ein Rohr enthaltend 25 ccm einer etwa 40%ig. Lsg. des Tetrahydrats wird im Thermostaten bei 80,5°, bezw. 91° gehalten. Nadelförmige Krystalle, bei 100° beim 24-stünd. Erhitzen 3 Mol. und bei 180° bei 8-stünd. Erhitzen 7 Mol. W. verlierend. 4. Octohydrat, $Ce_2(SeO_4)_3,8H_2O$. B. aus einer k. bereiteten konz. Lsg. des Tetrahydrats bei 60—78° oder auch aus einer 40%ig. Lsg., wie sie zur Darst. des Heptahydrats dient, im Thermostaten bei 60°, bezw. 60,8° und 78,2°. Verliert bei 100° 4 Mol. W. und bei 180° bei 8-stündigem Erhitzen 8 Mol. W. 5. Dekahydrat, $Ce_2(SeO_4)_3,10H_2O$. B. aus einer k. bereiteten konz. Lsg. des Tetrahydrats bei 34—46°, bezw. im Thermostaten (siehe beim Hepta- und Octohydrat) bei 34,2°, 45°, bezw. 45,9°. Wärzchen, u. Mk. sehr dünne Nadeln, bei 100° 6 Mol. und bei 180° nach 8 Stdn. 8 Mol. H_2O verlierend. 6. Hendekahydrat, $Ce_2(SeO_4)_3,11H_2O$. B. aus einer bei 0° gesättigten Lsg. des Tetrahydrats bei 12,6°, 26,6° oder 28,8°, bezw. überhaupt bei langsamem Verdunsten konz. Lsgg. von Ceroseleniat mit 4, 5,

7, 8, 10 u. $12H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur. Warzenförmige Massen, u. Mk. sehr dünne Nadeln. Verliert bei 100° etwa 7 Mol. H_2O u. bei 180° $11H_2O$. Geht bei 24-stünd. Erhitzen auf 100° und auch bei längerem Stehen im Vakuum über H_2SO_4 (wobei rasch die ersten 4 Mol., weit langsamer die 3 anderen abgespalten werden) in das Tetrahydrat über. Unter gewöhnlichem Druck verliert das Hendekahydrat über H_2SO_4 rasch 3 Mol., dann noch langsam 1 Mol. H_2O. 7. Dodekahydrat, $Ce_2(SeO_4)_3,12H_2O$. B. aus der bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten konz. Lsg. des Tetrahydrats unter fortwährendem Rühren bei 0° (schm. Eis) oder auch bei 11,6°. Krystallpulver, u. Mk. feine Nadeln; verliert bei 24-stünd. Erhitzen bei 100° etwa $7^1/_2$ und 180° nach 8 Stunden 12 Mol. H_2O.

Löslichkeitsbestst. Die Bestst. wurden mit dem Tetra- u. Hendekahydrat bei 0—100° ausgeführt; die Ergebnisse der Verss. sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Temperatur	Menge des Salzes, ber. als $Ce_2(SeO_4)_3$ wasserfrei, die sich in 100 ccm W. lösen		Temperatur	Menge des Salzes, ber. als $Ce_2(SeO_4)_3$ wasserfrei, die sich in 100 ccm W. lösen	
	Bestst. mit $Ce_2(SeO_4)_3,11H_2O$	Bestst. mit $Ce_2(SeO_4)_3,4H_2O$		Bestst. mit $Ce_2(SeO_4)_3,11H_2O$	Bestst. mit $Ce(SeO_4)_3,4H_2O$
	g	g		g	g
0°	—	39,55	60°	13,68	—
11,6°	37	—	60,8°	—	13,12
12,6°	—	36,9	78,2°	5,527	—
26,6°	33,84	—	80,5°	—	4,56
28,8°	—	33,22	91°	2,02	—
34,2°	33,15	—	95,4°	1,536	—
45,6°	32,16	—	98°	—	1,785
45,9°	—	31,89	100°	—	2,513

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 254—66. 1/3.) ROTH-Cöthen.

A. Duboin, *Anwendung einer allgemeinen Methode der Synthese von Fluoriden und Silicaten auf das Thor.* Die allgemeine Methode wurde C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 698 veröffentlicht. *Thoriumfluorid* wurde am besten erhalten, wenn in einem mit Chlorkalium gefütterten Platintiegel die innige Mischung von einem Thoriumsulfat mit 4 Fluorkalium geschmolzen wurde. Es sammeln sich dann an den Tiegelwänden oben in der Schmelze glänzende Krystalle, die man nach dem Abkühlen mittels W. isolieren kann. Statt des Chlorkaliums kann man auch eine Mischung aus gleichen Teilen von Chlorkalium u. Chlornatrium u. statt des Fluorkaliums Fluornatrium nehmen, welch letzteres sich besser für das Wägen eignet u. trocken bleibt. Die Krystallform der einfach brechenden Krystalle ließ sich nicht erkennen (kubisch?). Das Salz schm. in lebhafter Rotglut und l. sich langsam in verd. H_2SO_4 u. HCl. — *Krystallisiertes Thoriumoxyd* wurde in denen des ursprünglichen Fluorides ähnlichen Krystallen durch Schmelzen mit Natriumcarbonat erhalten, war vollkommen durchsichtig u. enthielt 0,5% mehr Th, als die Rechnung erfordert. — *Doppelsilicat von Thorium und Kalium.* Man bringt in geschmolzenes Fluorkalium SiO_2, die sich sofort löst u. dann sich langsam lösendes Thoriumoxyd. Alsdann wachsen auf dem Boden und an den Wänden des Tiegels Krystalle, die mittels W. u. durch eine schwere Fl. (vom SiO_2-Überschuß) isoliert werden. Das Doppelsalz bildet stark doppeltbrechende, aragonitähnliche Krystalle, die entweder monoklin oder rhombisch sind, sich in SS. leicht lösen u. D°. 4,44 haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 489—91. [2/3.*].) HAZARD.

Charles Edward Groves, *Kobaltaminverbindungen.* Vorläufige Mitteilung. Schüttelt man frisch gefälltes Kobaltcarbonat, in verd. NH_3 suspendiert, mit Luft und läßt es dann 3—4 Tage an der Luft stehen, so wird die Lsg. braunrot und scheidet hellrote Krystalle ab. Diese können bei 45° aus W. oder besser aus einer sehr verd. Lsg. von Ammoniumdicarbonat umkrystallisiert werden. Das Salz, das vorläufig *Carycinokobaltamincarbonat* genannt werden soll, ist fast unl. in k. W., bei mittlerer Temperatur löst es sich, bei höherer (über 45°) wird die Lsg. braun und trübe; es ist wl. in verd. NH_3 und fast unl. in verd. A.; SS. spalten CO_2 ab unter B. entsprechender Salze. Überschichtet man das Carbonat mit W. und setzt Königswasser hinzu, so löst es sich unter CO_2-Entw.; bei weiterem Zusatz scheidet sich ein roter krystallinischer Nd. ab, welcher beim Stehen in seiner Mutterlauge blauschwarz wird. Die „blauschwarze Verb." löst sich leicht mit Rosafärbung in konz. NH_3, mit Purpurfärbung in Ammoniumdicarbonat; beim Kochen mit HCl geht sie in Purpureochlorid über. — Verd. HNO_3 scheidet aus einem durch Schütteln mit Luft oxydierten Gemisch einer Lsg. von Kobaltnitrat in verd. HNO_3 und einer ammoniakalischen Lsg. von Ammoniumpersulfat ein graugrünes Nitrat ab, das fast unl. in W., mit roter Farbe in verd. NH_3 ll. u. in Ammoniumdicarbonat l. ist; es ist gegen HNO_3 beständig und löst sich in sd. Eg. erst auf Zusatz von HCl. Das entsprechende Chlorid entsteht bei kurzem Erwärmen des Nitrats mit verd. HCl auf 70°, bronzegrüne Nadeln aus sehr verd. HCl; die blaue wss. Lsg. zersetzt sich, besonders beim Erwärmen, unter Abscheidung eines braunen Pulvers, wahrscheinlich Kobaltokobaltioxyd. — Purpureokobaltichlorid oder -nitrat löst sich beim Erwärmen in verd. NH_3 oder Ammoniumcarbonat zu der dunkelroten Lsg. des Roseokobaltisalzes, aus welcher sich nach einiger Zeit rote Nadeln abscheiden. Aus dem Filtrat fällt konz. HNO_3 einen ziegelroten Nd., aus dessen Mutterlauge sich beim Einleiten von Nitrosylchlorid ein Gemisch roter und grüner Krystalle absetzt. Beim Waschen mit W. gehen die roten Krystalle in Lsg. Die grasgrüne Verb. ist wl. in W. und verd. Ammoniumdikarbonat, unl. in A. und verd. SS.; beim Kochen mit verd. HCl scheint Purpureochlorid zu entstehen. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 301—2. 30/12. 1907.) FRANZ.

W. Oechsner de Coninck, *Bestimmung des Molekulargewichts des Uranooxyds* durch vorsichtiges Glühen von Uranylbromid, das dabei all sein Br verliert: $UO_2Br_2 = UO_2 + 2Br$. Aus fünf Verss. wurde das Mol.-Gew. $UO_2 = 272{,}5$ berechnet, in Verb. mit früheren Werten berechnete es sich zu 272,38. Die Einzelwerte berechnete Vf. aus dem Vers. nach der Proportion: Gewicht UO_2Br_2 : Gewicht UO_2 nach dem Glühen = Mol.-Gew. UO_2Br_2 : Mol.-Gew. UO_2. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 1041—42. März 1908. [7/12.* 1907.] Montpellier.) LEIMBACH.

Albert Ernest Dunstan, *Notiz über die Bildung anormaler Chloroplatinate.* (Eine Richtigstellung.) Die von DUNSTAN und CLEAVERLEY (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1619; C. **1907**. II. 2062) beschriebenen anormalen Chloroplatinate $(Base)_4 \cdot H_2PtCl_6$ repräsentieren keinen neuen Typus. (Vgl. MORGAN, MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. London **89**. 863; C. **1906**. II. 337; PICKARD, KENYON, Journ. Chem. Soc. London **89**. 268; C. **1906**. I. 1484.) (Proceeding Chem. Soc. **23**. 290. 13/12. 1907.) FRANZ.

K. Friedrich u. A. Leroux, *Kupfer, Silber und Blei.* Die Vff. prüften nach, bezw. ergänzten die Schmelzdiagramme der binären Systeme *Kupfer-Silber* und *Blei-Kupfer* und untersuchten neu das ternäre System *Kupfer-Silber-Blei.* Sie verwendeten Elektrolytkupfer von MERCK, Silber mit einem Feingehalt von $^{998}/_{1000}$ und chemisch reines Blei von MERCK und maßen die Temperatur mit dem LE

CHATELIERschen Thermoelement und Voltmeter von SIEMENS & HALSKE mit einem Meßbereiche von 0—1600° (wo nötig auch mit einem Millivoltmeter mit zwei Empfindlichkeiten; Lindeckschaltung bei schwach ausgeprägten Halte- oder Knickpunkten). Die beobachteten Haltepunkte schlossen sie unter Verwendung ihrer Ausgangsmaterialien an die Schmelzpunktskala von HOLBORN u. DAY an. Sie erhitzten die Legierungen bis auf 1300° und verfolgten die Abkühlung meist bis auf 250° herab. Sie wandten teils den Gastiegelofen mit Graphittiegel, teils den früher erwähnten neuen elektrischen Ofen mit Tontiegel an. — Ihre Resultate sind die folgenden:

Bei dem Systeme Kupfer-Silber wurden zwei Krystallarten beobachtet, von denen die eine als reines oder nahezu reines Cu, die andere als eine feste Lsg. von Cu in Ag aufzufassen ist. Die eutektische Gerade, welche bei 778° verläuft, erreicht auf der Kupferseite in der Nähe der Ordinatenachse, auf der Silberseite aber schon bei 6% Kupfer ihr Ende. Dieser letztere Befund steht mit OSMONDS (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1234; C. **97**. II. 101) mikroskopischer Beobachtung im Widerspruch, daß Ag nicht mehr als 1% Cu in fester Lsg. zurückzuhalten vermag. Soweit HEYCOCK und NEVILLE (Proceedings Chem. Soc. **189**. 25) das Schmelzdiagramm ausgearbeitet haben, stimmt es mit dem von den Vff. ermittelten überein.

An dem Aufbau erstarrter Blei-Kupfer-Legierungen sind zwei Krystallarten beteiligt, welche von den reinen oder nahezu reinen Komponenten gebildet werden. Diese mischen sich, wie auch schon RAMSAY angegeben hat, in fl. Zustande nicht in allen Verhältnissen miteinander. — Der Verlauf des Diagramms zeigt mit demjenigen von HEYCOCK u. NEVILLE befriedigende Übereinstimmung. — Der Ansicht von ROLAND GOSSELIN (Bullet. Soc. d'Encouragement [5] **1**. 1293), daß in erstarrten Blei-Kupfer-Legierungen eine Verb. vorhanden ist, können die Vff. nicht beipflichten. Ebenso dürften CROOCKEWIT (LIEBIGS Ann. **68**. 289) bei seinen Untersuchungen Verbb. nicht vorgelegen haben.

Der Erstarrungskörper des ternären Systems Kupfer-Silber-Blei wird nach oben abgegrenzt durch 3 Erstarrungsflächen, von denen sich immer je 2 in einer Grenzkurve, alle 3 aber in einem Punkte schneiden. Der letztere, welcher den ternären eutektischen Punkt des Systems darstellt, liegt $^1/_2$—1° tiefer als der eutektische Punkt des Systems Silber-Blei und bei einer Konzentration von etwa 0,5 Gew.-% Cu, 2,0% Ag und 97,5% Pb. — Die auf den von der Kupfer-, bezw. Silberseite ausgehenden Erstarrungsflächen zur Abscheidung kommenden Krystallarten entsprechen Mischkrystallen von Cu mit Ag und möglicherweise geringeren Mengen Pb, bezw. solchen von Ag mit einem größeren Gehalte sowohl an Cu als auch an Pb. Die dritte Krystallart besteht aus reinem oder nahezu reinem Pb. Auch hier tritt wie bei dem System Blei-Kupfer im fl. Zustande der Legierungen Schichtenbildung ein. Diesem Zerfall wird aber durch die Ggw. des Ag eher eine Grenze gesetzt, als man dem Verhältnis von Cu zu Pb nach erwarten müßte. — Die Schliffbilder bestätigen, soweit dies bei der Neigung der Legierungen zum Saigern möglich ist, die auf theoretischem Wege gezogenen Schlußfolgerungen.

Das ternäre System Kupfer-Silber-Blei spielt eine Rolle bei dem früher in hohem Ansehen gewesenen Kupfer-Saigerprozeß. (Metallurgie **4**. 293—315. Metallograph. u. metallurg. Lab. der Bergakademie Freiberg i. S. Sep. v. d. Vff.) BLOCH.

K. Friedrich, *Die Schmelzdiagramme der binären Systeme Bleiglanz-Magnetkies und Bleiglanz-Schwefelsilber.* Der Vf. ging aus von reinen ausgelesenen Krystallen von Bleiglanz aus Portugal (mit etwa 87,1% Pb), von Schwefelkies aus Rio (auf Elba; mit 62,35% Fe) und von künstlich dargestelltem Schwefelsilber von MERCK (mit 99,6% Ag_2S). Er erhitzte die Legierungen auf max. 1400° und verfolgte ihre Abkühlung meist bis auf 140° herab. Seine Resultate sind:

Das Diagramm des Systems Bleiglanz-Magnetkies wird gebildet aus zwei von den Erstarrungspunkten der Endglieder (1114, bezw. 1187°) ausgehenden Kurvenstücken, welche sich bei etwa 863° u. einer Konzentration von etwa 70% Schwefelblei und 30% Magnetkies schneiden, und der durch diesen Schnittpunkt laufenden zugehörigen eutektischen Geraden. Ein Maximum ist nicht vorhanden. Das Schmelzdiagramm des Systems Bleiglanz-Schwefelsilber zeigt neben einer bei etwa 175° verlaufenden Linie, welche mit der bei dieser Temperatur liegenden Umwandlungslinie des Ag_2S identisch sein dürfte, ebenfalls nur zwei von den FF. der Endglieder (1114, bezw. 835°) ausgehende Kurvenstücke und die zugehörige eutektische Gerade. Die eutektische Temperatur liegt bei etwa 630°, der eutektische Punkt bei ca. 77% Ag_2S. Ein Maximum ist nicht vorhanden. (Metallurgie **4**. 479—85. 1907. Metallogr. u. metallurg. Lab. der Bergakad. Freiberg in Sachsen.) BLOCH.

K. **Friedrich**, *Die Schmelzdiagramme der binären Systeme Schwefelsilber-Kupfersulfür und Bleiglanz-Kupfersulfür.* Der Vf. verwendete *Cuprosulfid* mit 99,6% Cu_2S und *Silbersulfid* mit 99,6% Ag_2S von MERCK und ausgelesene Krystalle von Bleiglanz mit 87,1% Pb aus Portugal. Die Apparatur ist die bei früheren Verss. angegebene. — Schwefelsilber-Kupfersulfür. Die Kurve des Beginnes der Erstarrung zeigt bei ca. 70% Ag_2S u. einer Temperatur von 677° ein Minimum; ein Maximum ist nicht vorhanden. Weder die thermische Analyse, noch die mkr. Unters. ergab einen sicheren Anhalt für das Vorhandensein eines Eutektikums. Daher dürften Ag_2S u. Cu_2S eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden. Der der Umwandlung des Ag_2S entsprechende Haltepunkt bei 175° konnte bei keiner Schmelze aufgefunden werden. Der Erstarrungspunkt des Cu_2S (99,6% Cu_2S) ist 1121°. Danach ist, entgegen SCHNABEL, Cu_2S nicht leichter schmelzbar als Cu. Ohne Zusatz von S ergaben sich für Cu_2S wesentlich niedrigere Erstarrungspunkte. — Bleiglanz-Kupfersulfür. Das Erstarrungsbild setzt sich zusammen aus zwei von den Erstarrungspunkten der Endglieder ausgehenden Kurvenstücken und einer zugehörigen, bei etwa 540° verlaufenden eutektischen Geraden. Der eutektische Punkt liegt bei einer Konzentration von etwa 51% Cu_2S. Die Verfolgung der Zeitdauer der Krystallisation weist nicht auf das Vorhandensein größerer Felder von Mischkrystallen hin. Ein Maximum ist nicht beobachtet worden. Mit den Ergebnissen der thermischen Analyse stehen diejenigen der mkr. Unters. in Einklang. — Die Unterss. lehren, daß Verbb. wie $9Cu_2S,2PbS$; $3Cu_2S,PbS$; $9Cu_2S,5PbS$; $3Cu_2S,2PbS$ (vgl. DAMMER, Handbuch der anorg. Chemie III. 325) aus Schmelzen von Cu_2S und PbS sich nicht wohl abscheiden können. — Die Legierungen von Ag_2S und Cu_2S zeigten so gut wie keine, diejenigen von PbS und Cu_2S mit einem höheren und mittleren Gehalt an PbS aber eine deutliche Neigung zum Saigern. (Metallurgie **4**. 671—73. 1907. Metallograph. u. metallurg. Lab. der Bergakademie Freiberg in Sachsen.) BLOCH.

Organische Chemie.

O. **Makowka**, *Zur Kenntnis der Metallacetylenverbindungen.* (Vorläufige Mitteilung.) — I. Über Kupferacetylen. Im Anschluß an seine mit ERDMANN ausgeführten Arbeiten über Metallbestimmungen und -trennungen mit Acetylen (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 125. 128. 141. 145; C. **1907**. I. 1073—1075) hat Vf. die *Konstitution der aus Cuprosalzlsgg. durch Acetylen fällbaren*, bisher meist Cu_2C_2, H_2O formulierten *Verbb.* zu ermitteln gesucht. Er stellte fest, daß (im Gegensatz zum Hg) hier das Anion des Metalls auf die Zus. des Nd. ohne Einfluß ist, und daß bei Anwendung von in Aceton gel. KW-stoff ein Prod. derselben Formel er-

halten wird. Der Nd. spaltet bei energischer Einw. von starken SS. oder Basen, wie auch saurer oder alkal. Salze Acetylen ab; von den im Rückstand bleibenden Cu-Verbb. ist das bei Anwendung von KCN resultierende ll. Cu-Salz für die analytische *Best. des Cu* besonders geeignet, weil bei diesem das elektrolytische Verf. von A. FISCHER (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 136; C. **1907**. I. 585) direkt anwendbar ist. — Nur wenig dissoziierte SS. oder schwache Basen greifen das „*Cuproacetylen*" nicht an, wohl aber tritt bei Ggw. von NH_3 allmähliche Oxydation durch den Luftsauerstoff unter B. von l. Cupriammoniumverbb. ein (entgegen der früheren Angabe ist in diesen Lsgg. jedoch keine Essigsäure vorhanden). — Läßt man auf den neutral gewaschenen Nd. 30%ig. H_2O_2 einwirken, so entsteht unter O-Entw. *Acetaldehyd*, während im Rückstand Kupferoxyd u. -superoxyd bleiben; in alkal. Fl. geht die Oxydation des organischen Teiles der Verb. bis zur B. flüchtiger SS., die des Metalls dagegen nur bis zum Oxyd. — Vf. ist der Ansicht, daß die Verb. Cu_2C_2, H_2O den *Dicuproacetaldehyd*, $\begin{matrix}Cu\\|\\Cu\end{matrix}>CH\cdot CHO$, darstellt.

II. Über Palladiumacetylen. Die *Fällung des Pd mittels Acetylen* ist quantitativ, wenn man in eine salzsaure, in 100 ccm etwa 0,25 g Metall enthaltende Lsg. etwa 20—25 Min. Acetylen einleitet, dann den flockigen, rotbraunen Nd. gut mit k. W. und schließlich mit A. und Ä. auswäscht. Das Prod. ist luftbeständig, in W. unl. und wird auch durch k. verd. SS. nicht verändert; in selbst verd. ammoniakal. oder alkal. Fll. entstehen dagegen unter teilweiser Zers. u. Abscheidung von Metall l. Prodd. Der nicht explosive Nd. hinterläßt beim Verglühen das Metall; er hat die Formel C_4H_5OClPd, enthält aber je nach der Behandlung oft wechselnde Mengen Wasser und HCl (event. auch Acetylen) adsorbiert. — Wahrscheinlich handelt es sich um ein Derivat des *Palladiumdiacetylens*, $Pd(C{:}CH)_2$, das sich durch Anlagerung von H_2O und HCl in den *Palladochlorbutyraldehyd*, $CH_3\cdot\underset{\underset{Pd}{|}}{CH}\cdot CCl\cdot CHO$, verwandelt hat, denn beim Behandeln mit h. W. oder Alkalien trat fruchtartiger und zugleich stechender Aldehydgeruch (*Crotonaldehyd?*) auf, und beim Schmelzen mit Ätzkali bildet sich unter Abscheidung von Metall Buttersäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 824—29. 21/3. [24/2.] Berlin. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Frederick Mollwo Perkin u. **Lionel Pratt**, *Notiz über die Einwirkung des metallischen Calciums auf Alkohole.* Metallisches Calcium ist als Trockenmittel für Alkohole empfohlen worden, da es mit diesen nicht reagieren soll. Läßt man aber das Metall ½—1 Stde. in Berührung mit Methyl- oder Äthylalkohol, so beginnt eine leicht sehr heftig werdende Rk., welche nach der Gleichung:

$$2ROH + Ca = (RO)_2Ca + 2H$$

verläuft. Beim Propyl-, Isobutyl-, Amyl- u. Benzylalkohol ist die Rk. bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwach, kann aber bei den sd. Alkoholen gut zu Ende geführt werden. Überall entstehen die Calciumalkoholate als weiße, amorphe Pulver. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 304—5. 30/12. 1907. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

FRANZ.

Herbert Drake Law u. **Frederick Mollwo Perkin**, *Einwirkung des metallischen Calciums auf Ketone.* Läßt man 150 g Calcium mit 2 l *Aceton* stehen, so tritt eine allmählich stärker werdende H-Entw. auf; nach 4 Tagen haben sich 200 bis 300 g *Mesityloxyd* neben beträchtlichen Mengen komplizierterer Verbb. gebildet. Beim Erhitzen des Acetons mit Calcium ist es schwierig, die Rk. zur rechten Zeit zu unterbrechen, so daß dann hochsd. Prodd. erhalten werden. — *Methyläthylketon*

reagiert sehr viel langsamer als Aceton mit Calcium. Aus 1500 ccm des Ketons und 200 g Calcium erhält man nach 8—10 Wochen eine ziemlich große Fraktion vom Kp. 164—165° und noch weitere Fraktionen bis 300° sd. Die erstere ist eine wohlriechende Fl., welche bei der Oxydation mit Permanganat, Essigsäure und Methyläthylketon liefert; sie ist daher wahrscheinlich *γ-Methyl-Δ^γ-hepten-ε-on*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_2H_5$, wenn gleich die Formel $C_2H_5 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ ebenfalls in Betracht käme. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 308. 30/12. 1907. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

H. Fournier, *Über die Oxydation des Acetons (Dimethylketons) durch Kaliumpermanganat.* Die Oxydation des reinen Acetons durch $KMnO_4$ verläuft in neutraler Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, in Ggw. von KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ oder Alkalicarbonaten dagegen sehr rasch, und zwar in um so kürzerer Zeit, je mehr von diesen Alkalien zugegen ist. In den Temperaturgrenzen zwischen —2° u. +25° bilden sich als Oxydationsprodd., wenn weniger als 5 Atome O angewandt werden, CO_2, Essigsäure, Oxalsäure u. *Brenztraubensäure.* Die letztere S. entsteht stets nur in geringer Ausbeute, die von der Menge des Oxydationsmittels u. Alkalis, von der Konzentration, der Temperatur u. der bis zur Neutralisation des Alkalis verstreichenden Zeit abhängt. Die beste Ausbeute an Brenztraubensäure, 23 g Phenylhydrazon aus 100 g Aceton, erhält man bei Einhaltung folgender Arbeitsweise. Zu einer auf —2° abgekühlten Lsg. von 10 g Aceton und 36 g $KMnO_4$ in 1800 g W. gibt man auf einmal eine ebenfalls —2° k. Lsg. von 5 g NaOH in 50 g W., hält die Fl. etwa $^1/_2$ Stde. auf dieser Temperatur und läßt letztere dann um 3—4° ansteigen. Nach $1^1/_4$ Stdn. ist die rote Farbe des $KMnO_4$ verschwunden; man filtriert rasch, säuert mit HCl an, setzt Phenylhydrazinchlorhydratlsg. hinzu saugt das abgeschiedene Phenylhydrazon ab und krystallisiert es aus sd. A. um. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 259—65. 5/3. Chem. Lab. d. École normale supérieure.) DÜSTERBEHN.

G. Cesàro, *Beitrag zum Studium der Glyceride, welche die Fette bilden.* Durch die optische Unters. wird bestätigt, daß die Hauptmasse des *Cocolins* aus *Laurin*, C_{12}, besteht. Die Art der Krystallisation verschiedener Fette wird eingehend besprochen, ebenso die Extraktion des Cocolins aus einem Fettgemisch, die auf der mittleren Löslichkeit des Laurins in 91%ig. A. beruht. Es ist bei 35° l., bei 13° unl. Auch bei der Analyse eines Gemisches aus *Butter*, *Margarine* und *Cocolin* kann die Löslichkeitsbest. Wert erlangen. Von 500 ccm 91%ig. A. werden gelöst bei 35°: 18% Butter, 30% Cocolin, 0% Margarine, bei 0° aber bezw. 5,4%, 2,6%, 0%. Die Verfälschung der *Butter* mit Cocolin läßt sich optisch feststellen. Näheres muß im Original nachgelesen werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 1004—19. März 1908. [7/12.* 1907.] Lüttich. Univ.) LEIMBACH.

Bror Holmberg, *Organische Polysulfide.* Der Vf. hat organische Tri- u. Tetrasulfide untersucht; es gelang ihm, die unsicheren Angaben auf diesem Gebiet mit unserer gegenwärtigen Kenntnis von Alkalipolysulfiden und Schwefelchloriden in Übereinstimmung zu bringen, sowie eine neue Methode der Darst. der bisher schwer zugänglichen Trisulfide aufzufinden. Die Alkylpolysulfide krystallisieren im allgemeinen nicht, sind auch bei mäßigem Vakuum nicht flüchtig, ihre Eigenschaften ändern sich unbedeutend mit dem S Gehalt; darum ist ihre Reindarstellung schwierig.

Einw. von Schwefel auf Alkalimercaptide. Auf Alkalimercaptide wirkt S nicht unter Addition (wie auf Alkalisulfide), sondern oxydierend, unter B. von Alkalisulfid oder -polysulfid und Alkyldisulfid neben Polysulfid; so gibt *Äthyl-*

mercaptan hauptsächlich Äthyldisulfid; statt mit freiem S kann man das Mercaptan auch mit Alkalipolysulfiden oxydieren, was hier schon mit Kaliumdisulfid gelingt. Ganz analog verhält sich *Mercaptoessigsäure* (*Thioglykolsäure*) in alkal. Lsg. Auch *Phenylmercaptan* gibt Phenyldisulfid, aber nur die Hälfte der theoretischen Ausbeute, so daß der in Lsg. gegangene S zur B. von Kaliumtetrasulfid hinreicht. Dementsprechend wird Phenylmercaptan nur von Alkalipolysulfiden mit 5 oder mehr Atomen S oxydiert.

Addition von Schwefel an organische Sulfide. *Äthyldisulfid* addiert bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst langsam S unter B. von Polysulfid, wahrscheinlich Tetrasulfid, aber diese Rk. wird durch NH_3 in hohem Maße katalytisch beschleunigt. — *Disulfidessigsäureester* (*Dithioglykolsäureester*) (1 Mol.) löst, in A. u. NH_3, bis zu 5 Atomen S auf, die Lsg. der S. selbst in wss. NH_3 löst jedoch nur wenig S.

Einw. von Haloidäthern auf Alkalipolysulfide. Aus *Äthylbromid* und K_2S_2 entsteht wohl Äthyldisulfid in reichlicher Menge, aber entgegen SPRING und DEMARTEAU (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 1. 314) immer sowohl Monosulfid, als auch Tetrasulfid u. vielleicht auch höhere Sulfide, nicht aber Trisulfid. Es ist deshalb nicht möglich, aus solchen Rkk. Schlüsse auf die Konstitution der Polysulfide zu ziehen (vgl. unten).

Einw. von Schwefelchloriden auf Mercaptane. Aus *Schwefeldichlorid* u. Mercaptanen erhielt der Vf. nur Gemische von mehreren Sulfiden, besonders Di- u. Tetrasulfiden, was mit der Dissoziation des SCl_2 in Cl u. Cl_2S_2 übereinstimmt. So entstanden aus S_2Cl_2 in Äther (Kühlung mit Kältemischung) u. Cl mit Äthylmercaptan in Ä. Äthyldisulfid, aus Mercaptoessigsäure Tetrasulfidessigsäure und Disulfidessigsäure. Die von TROEGER u. HORNUNG (Journ. f. prakt. Ch. [2] **60**. 113; C. **99**. II. 645) als Trisulfide beschriebenen Verbb. sind daher nur dann als solche anzusehen, wenn sie in wohldefinierten Krystallen erhalten werden konnten; die undest. Öle aber konnten auch Gemische sein. — Die Rk. von *Thionylchlorid mit Mercaptanen* verläuft anscheinend quantitativ nach der Gleichung:

$$4RSH + SOCl_2 = R_2S_2 + R_2S_3 + H_2O + 2HCl;$$

eine Thionylverb. dabei zu fassen, ist nicht möglich. Aus $SOCl_2$ u. *Äthylmercaptan* in Ä. entstand so Äthyldisulfid und *Äthyltrisulfid*, $(C_2H_5)_2S_3$, schwach gelblich gefärbtes, sulfidartig riechendes, lichtbrechendes Öl, Kp_{15}. 84—85°. Aus Mercaptoessigsäure entsteht so Trisulfidessigsäure. — Mittels *Sulfurylchlorid*, SO_2Cl_2, u. den entsprechenden Mercaptanen hat der Vf. Äthyldisulfid, Äthylendisulfid u. Disulfidessigsäure dargestellt. Man verd. bei dieser Rk. Mercaptan u. SO_2Cl_2 mit Ä.

Der Vf. zählt noch andere Methoden zur Darst. von Polysulfiden auf u. beschreibt dann Tri- u. Tetrasulfidessigsäure. — *Trisulfidessigsäure*, $(HO_2C \cdot CH_2)_2S_3$; Darst. durch langsames Zusetzen von 24 g reinem Thionylchlorid in 50 ccm Ä. zu einer Lösung von 37 g Mercaptoessigsäure in 100 ccm Ä.; seidenglänzende, weiße Blätter (aus 2 Gewichtsteilen W.), F. 123,5—124°, ll. in W., Ä., A. u. Eg.; in Ä. etwas schwerer l. als die mitentstehende Disulfidessigsäure; *K.* = 0,104; zers. sich in wss. Lsg., besonders in verd., oder beim Erwärmen von konz. Lsg., in S und Disulfidessigsäure; gibt mit Zn und H_2SO_4 Mercaptoessigsäure und H_2S. — $Pb(O_2C \cdot CH_2)_2S_3$; weißer, amorpher Nd. — Ag-Salz; weiße, bald schwarz werdende Fällung. — *Tetrasulfidessigsäure*, $(HO_2C \cdot CH_2)_2S_4$; bei allmählichem Zusatz von 27 g S_2Cl_2 in 50 ccm Ä. zu einer Lsg. von 37 g HO_2CCH_2SH in 150 ccm Ä.; glänzende, weiße Blätter (aus wenig h. W. unter geringer S-Abscheidung), prismatische Nadeln (aus Ä. + CS_2), F. 112,5—113°, ll. in A. u. Ä., l. in Essigester und k. W. (8,7 g im l), wl. in Chlf. u. CS_2: zers. sich in wss., besonders verd. Lsg., rascher beim Erhitzen, quantitativ in $(HO_2C \cdot CH_2)_2S_2 + S_2$; zers. sich in neutraler Lsg. schon in

der Kälte; gibt ein weißes, flockiges, allmählich schwarz werdendes Ag-Salz, und ein weißes, amorphes Bleisalz, $Pb(O_2C \cdot CH_2)_2S_4$; gibt mit Zn und H_2SO_4 Mercaptoessigsäure u. H_2S, mit Br H_2SO_4 u. Sulfoessigsäure. — *Äthylester*, farbloses Öl.

Konstitution der Polysulfide. Die *Formulierung der Alkalipolysulfide* nach SPRING u. DEMARTEAU, K_2S_2,S ist nach dem oben dargelegten nicht zulässig, die Formulierung von KÜSTER u. HEBERLEIN (Ztschr. f. anorg. Ch. **43**. 53; C. **1905**. I. 497) K_2S,S_x scheint dem Vf. die zweckmäßigste für die unorganischen Polysulfide. Da die organischen Disulfide bei der Oxydation von Mercaptanen entstehen und bei der Reduktion wieder in diese übergehen, muß man für sie die Konstitution RS·SR annehmen. Auch für die Trisulfide wird eine kettenförmige Anordnung der S-Atome notwendig. Für die Tetrasulfide wählt der Vf. zwischen den Formeln: R·S·S·S·S·R u. R·S·S(:S)·S·R die erstere aus; die einzige Stütze für die letztere Formel ist die Auffassung des Chlorschwefels (Schwefelchlorürs) als $Cl_2S:S$. Diese Formel steht jedoch mit seinem experimentellen Verhalten nicht im Einklang, sondern ist nur wegen der formellen Analogie zum Thionylchlorid aufgestellt. Der Vf. verwirft sie deshalb und gibt dem *Chlorschwefel* die Formel: Cl·S·S·Cl und den Tetrasulfiden die einfache kettenförmige Strukturformel. Eine Stütze für die Annahme verschiedener Konstitution für Metall- u. Alkylpolysulfide zeigt sich darin, daß letztere farblos oder sehr schwach gefärbt, die Alkalipolysulfide dagegen, wenigstens in Lsg., sehr intensiv gefärbt sind; möglicherweise sind hier auch nur die Ionen $\overline{\overline{S}}_x$ gefärbt. (LIEBIGS Ann. **359**. 81—99. 10/3. 1908. [27/11. 1907.] Univ. Lab. Lund.) BLOCH.

E. E. Blaise und **M. Maire**, *Über die Alkylvinylketone und die korrespondierenden β-Chloräthylketone.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1906**. I. 650.) Nachzutragen ist folgendes. Vff. haben anfangs versucht, aus der Acetylhydracrylsäure β-acetoxylierte Ketone darzustellen, um diese dann durch Verseifung und Wasserabspaltung in die Vinylketone zu verwandeln. Die Darst. von Hydracrylsäureäthylester gelang zwar, doch lieferte die Verseifung dieses Esters viel ungesättigte Verbb. Zur Darst. des *Hydracrylsäureäthylesters*, $C_5H_{10}O_3$ = $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, wenig bewegliche Fl., Kp_{12}. 81°, erhitzt man zunächst Trioxymethylen im Ölbade auf 150°, leitet die sich entwickelnden Formaldehyddämpfe in auf 0° abgekühlten Essigester und läßt, sobald die Fl. gesättigt ist, die Temperatur langsam auf die des Raumes steigen, wobei sich der Formaldehyd langsam in einer weniger kondensierten Form polymerisiert, als bei der Polymerisation in Ggw. von H_2SO_4. Dieses Trioxymethylen kondensiert man alsdann in Ggw. von Zn u. einem Gemisch aus gleichen Teilen absol. Ä. und Essigester mit Bromessigester. Ausbeute mindestens 40%.

Bei der Darst. der *β-Chloräthylketone* aus β-Chlorpropionylchlorid und den Organozinkverbb. in Toluollsg. benutzt man zur Entfernung der letzten Spuren Zinksalz nach dem Zers. und Waschen der Reaktionsfl. durch W. eine gesättigte Ammoniumsulfatlsg. Die Rektifikation des Prod. sollte mit höchstens 30 g Substanz auf einmal ausgeführt werden. — *Methylchloräthylketon*, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Fl. von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, Kp_{15}. 53°. — *Äthylchloräthylketon*, C_5H_9OCl, Kp_9. 57°. — *Propylchloräthylketon*, $C_6H_{11}OCl$, Kp_9. 68°, bleibt beim Aufbewahren nahezu farblos und unverändert. — *Isobutylchloräthylketon*, $C_7H_{13}OCl$, Kp_{12}. 80°, Geruch weit charakteristischer, als bei den vorhergehenden Verbb.

Zur Darst. der *Vinylketone* erhitzt man in einem Destillationskolben von 300 ccm Rauminhalt 15—20 g Chloräthylketon mit der dreifachen Menge trocknen Diäthylanilins sehr rasch bis nahezu zum Kp. des letzteren, wobei die plötzlich eintretende Rk. das Vinylketon im Augenblick in den Kühler hinüberdrängt. Die Rektifikation hat im Vakuum zu erfolgen. Ausbeute bei dieser Arbeitsweise mindestens 80%. —

Die Vinylketone besitzen einen außerordentlich stechenden, zu Tränen reizenden Geruch, sind mit Ausnahme des ersten Gliedes der Reihe in W. wl., dagegen l. in allen organischen Lösungsmitteln. — *Methylvinylketon*, $C_4H_6O = CH_2:CH\cdot CO\cdot CH_3$, Kp_{120}. 34°, zl. in W. — *Äthylvinylketon*, C_5H_8O, Kp_{47}. 31°, Kp_{60}. 38°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 265—71. 5/3. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

M. Maire, *Einwirkung der stickstoffhaltigen Reagenzien der Ketongruppe auf die Chloräthyl- und Vinylketone.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1906. I. 650.) Nachzutragen ist folgendes. Trägt man die wss. mit Na-Acetat versetzte Lösung von Semicarbazidchlorhydrat in Methylvinylketon ein, so scheidet sich eine in allen Lösungsmitteln selbst in der Hitze unl. Verbindung von der Zus. des einfachen Semicarbazons, $C_5H_9ON_3$, ab, in dem jedenfalls ein Polymeres vorliegt. Mit den homologen Vinylketonen verläuft die Rk. anscheinend noch komplizierter. — Hydroxylamin bildet mit den Vinylketonen nur ölige Produkte, welche als Hydroxylaminooxime anzusprechen sind. — Die aus den Semicarbazonen der β-Chloräthylketone unter dem Einfluß von sd. Na-Acetatlsg. entstehenden *Alkyl-3-carbamyl-1-pyrazoline* sind l. in W., wl. in Ä., zl. in Bzl. und Essigester, Geruch schwach basisch, bilden leicht krystallinische Pikrate. — *Methyl-3-carbamyl-1-pyrazolin*, $C_5H_9ON_3$, Nadeln aus Essigester, F. 167°. — *Äthyl-3-carbamyl-1-pyrazolin*, $C_6H_{11}ON_3$, Krystalle aus Bzl. oder Essigester, F. 96°; Pikrat, gelbe Krystalle aus A., F. 137°. — *Propyl-3-carbamyl-1-pyrazolin*, $C_7H_{13}ON_3$, Krystalle aus Essigester, F. 108°.

Die aus den β-Chloräthylketonen und Hydroxylamin in einer Ausbeute von höchstens 20% entstehenden *Alkyl-3-isoxazoline*, $\overline{O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CR:N}$, sind Fll. von ziemlich unangenehmem Geruch, l. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Methyl-3-isoxazolin*, C_4H_7ON, Kp_{15}. 60°. — *Äthyl-3-isoxazolin*, C_5H_9ON, Kp_{11}. 69°; $(C_5H_9ON)_2PtCl_4$, hellgelbes Pulver, F. 170° unter Zers. — *Propyl-3-isoxazolin*, $C_6H_{11}ON$, Kp_8. 77°. — Die aus dem β-Chloräthyl- oder den Vinylketonen u. Phenylhydrazin in einer Ausbeute von 50% entstehenden *Alkyl-3-phenyl-1-pyrazoline*, $C_6H_5\cdot\overline{N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CR:N}$, sind Körper von sehr schwach basischen Eigenschaften, die mit Oxydationsmitteln eine schön violette Färbung geben. — *Methyl-3-phenyl-1-pyrazolin*, $C_{10}H_{12}N_2$, Nadeln aus Ä. + PAe., F. 76—77°. — *Äthyl-3-phenyl-1-pyrazolin*, $C_{11}H_{14}N_2$, Fl., Kp_9. 155°, krystallisiert erst in Chlormethyl. — *Propyl-3-phenyl-1-pyrazolin*, $C_{12}H_{16}N_2$, Kp_{16}. 162°. — Die aus den β-Chloräthyl- oder den Vinylketonen und Hydrazinhydrat in einer Ausbeute von 80% entstehenden *Alkyl-3-pyrazoline*, $\overline{NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CR:N}$, sind Fll. von stark basischem Geruch, l. in W. und allen organischen Lösungsmitteln, färben sich an der Luft u. unter dem Einfluß eines Oxydationsmittels gelb u. entwickeln in Berührung mit porösen Stoffen und CuO langsam N. — *Methyl-3-pyrazolin*, $C_4H_8N_2$, Kp_{15}. 56°; Pikrat, $C_{10}H_{11}O_7N_5$, gelbe Nadeln, F. 153°; *Phenylharnstoff*, $C_{11}H_{13}ON_3$, Tafeln aus Essigester + PAe., F. 109°. — *Äthyl-3-pyrazolin*, $C_5H_{10}N_2$, Kp_{22}. 76°; Pikrat, $C_{11}H_{12}O_7N_5$, gelbe Nadeln, F. 117°; *Phenylharnstoff*, $C_{12}H_{15}ON_3$, Nadeln aus Ä., F. 76°. — *Propyl-3-pyrazolin*, $C_6H_{12}N_2$, Kp_{15}. 82°; Pikrat, $C_{12}H_{15}O_7N_5$, F. 150°; *Phenylharnstoff*, $C_{13}H_{17}ON_3$, Krystalle aus k. PAe. oder Ä., F. 55°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 272—80. 5/3. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

M. Maire, *Über einige Reaktionen der β-Chloräthyl- und Vinylketone.* Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an die Vinylketone tritt das Halogenatom in die β Stellung zur Ketongruppe. — *β Bromäthyläthylketon*, $C_5H_9OBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$, farblose, sich rasch dunkel färbende Fl., Kp_{16}. 72°, bildet ein wenig

beständiges Semicarbazon ohne bestimmten F. — Fixierung der Halogene durch die Vinylketone führt zu den α,β-Dihalogenketonen. — *α,β-Dibromäthyläthylketon*, $C_5H_8OBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_2H_5$, sehr schwere Fl. von ziemlich stechendem Geruch, Kp_{15}. 97°. — Giebt man einen Tropfen konz. H_2SO_4 in ein äquimolekulares Gemisch von Vinylketon u. Orthoameisensäureester, so bildet sich in geringer Ausbeute das *Diäthylacetal des Vinyläthylketons*, $C_9H_{18}O_2 = CH_2 : CH \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot C_2H_5$, Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{15}. 76—78°. Die Organomagnesiumverbb. bilden mit den β-Chloräthylketonen β-chlorierte tertiäre Alkohole, die bei der Einw. von 50%ig. Kalilauge in Trimethylenoxyde u. bei der Einw. von primären oder sekundären Aminen in tertiäre Aminoalkohole übergehen. — *β-Chloräthyldiäthylcarbinol*, $C_7H_{15}OCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$, schwach campherartig riechende Fl., Kp_{13}. 90°, spaltet beim Vers., das Phenylurethan oder Acetat darzustellen, W. ab. — *Diäthyltrimethylenoxyd*, $C_7H_{14}O = (C_2H_5)_2\overline{C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O}$, durchdringend campherartig riechende Fl., Kp. 126°. — *β-Diäthylaminoäthyldiäthylcarbinol*, $C_{11}H_{25}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$, Fl. von schwach basischem Geruch, Kp_7. 93—95°, spaltet bei der Einw. von Benzoylchlorid W. ab.

Durch Anlagerung von HCN an die β-Chloräthylketone erhält man γ-Chlor-α-oxysäuren, welche durch Kalilauge in beständige α,γ-Oxydsäuren verwandelt werden. — *α-Äthyl-α-oxy-γ-chlorbuttersäureäthylester*, $C_8H_{15}O_3Cl$, nahezu geruchlose Flüssigkeit, Kp_{15}. 112°. — *α-Äthyl-α,γ-propanoxyd-α-carbonsäure*, $C_6H_{10}O_3 = COOH \cdot \overline{C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O}$, wenig bewegliche, geruchlose Flüssigkeit, Kp_{16}. 136°. — Die Vinylketone können entweder 1 oder 2 Mol. HCN fixieren unter Bildung von γ-Ketosäuren, bezw. von Lactonsäuren der Glutarsäurereihe. — *β-Propionylpropionsäureäthylester*, $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Flüssigkeit von schwachem Geruch, Kp_{16}. 106°; *Semicarbazon*, $C_9H_{17}O_3N_3$, Nadeln aus Essigester + PAe., F. 106°. — *β-Propionylpropionsäure*, $C_6H_{10}O_3$, lange Tafeln aus Ä. + PAe., F. 36—37° im zugeschmolzenen Capillarröhrchen, hygroskopisch, l. in W. und den organischen Lösungsmitteln, ausgenommen PAe., färbt $FeCl_3$ nicht rot. — *γ-Äthylbutyrolacton-γ-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_4 = C_2H_5OOC \cdot \overline{C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$, geruchlose Fl., Kp_{16}. 156°; — *γ-Äthylbutyrolacton-γ-carbonsäure*, $C_7H_{10}O_4$, dickliche Fl., Kp_{16}. 204° ohne merkliche Zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 280—86. 5/3. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

A. Faucon, *Über die Dampfdichte der Propionsäure.* Nach der Methode von DUMAS findet Vf., daß die Propionsäure von etwa 140° (Siedetemperatur) bis 210° dissoziiert sei, um dann den theoretischen Wert zu erreichen. Bei 140° ist die Molekulargröße $(C_3H_6O_2)_{1,56}$. Hieraus läßt sich thermodynamisch ihre Verdampfungswärme ableiten. Der aus der CLAPEYRONschen Gleichung ermittelte Wert $L = 90,9$ Cal. stimmt mit dem experimentell gefundenen $L = 90,43$ Cal. gut überein (vgl. auch S. 1379). Aus dem durch RAOULT bekannten Verhältnis der beobachteten zur berechneten Dampfdichte ergibt sich der Wert $L = 91,2$ Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 691—94. [30/3.*].) LÖB.

G. Blanc, *Synthesen zweibasischer Säuren. III.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. II. 2050.) Nachzutragen ist folgendes. Die Ausbeute an *α,α-Dimethyladipinsäure* ist eine wesentlich bessere, wenn man den Cyanessigester (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 65; C. **1904**. II. 587) durch Malonester ersetzt. Bei der Darst. des *Dimethyl-2,2-γ-brombuttersäureesters* aus PBr_5 u. 2,2-Dimethylbutyrolacton entsteht als Nebenprod. eine geringe Menge einer *Verb.* $C_8H_{14}O_2Br_2$, vom Kp_{10}. 130°. Die freie *Dimethyl-2,2-γ-brombuttersäure*, $C_6H_{11}O_2Br = CH_2Br \cdot$

$CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, krystallisiert aus PAe. in großen Prismen vom F. 48°, die an der Luft langsam HBr verlieren. Bei der Kondensation des obigen Dimethylbrombuttersäureesters mit Natriummalonsäureester entsteht als Nebenprod. eine geringe Menge *Dimethylcyclopropancarbonsäureester*, Kp_{15}. gegen 90°. Kocht man das Hauptprod. dieser Kondensation, den *Dimethyl-4,4-butantricarbonsäureester-1,1,4*, mit HCl, dampft die Fl. nach dem Verschwinden der oberen Schicht ein und erhitzt den Rückstand im Ölbade auf 180—190°, so erhält man α,α-Dimethyladipinsäure in sehr guter Ausbeute.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute an *β,β-Dimethyladipinsäure* verfährt man wie folgt. Man stellt zunächst durch Einw. von PBr_5 auf Dimethyl-3,3-valerolacton und Zers. des gebildeten Chlorids mit absol. A. den *Dimethyl-3,3-brom-1-butancarbonsäureäthylester-4*, farblose, bewegliche Fl. von charakteristischem, außerordentlich nachhaltigem Geruch, Kp_{13}. 124°, Kp_{10}. 119°, dar. Die korrespondierende freie *Säure* $C_7H_{13}O_2Br$ krystallisiert aus PAe. in großen Prismen vom F. 58°, die an der Luft rasch HBr verlieren. Zur Umwandlung des Esters in β,β-Dimethyladipinsäure löst man 12 g KCN in der eben notwendigen Menge h. W. (etwa 10 g), gibt nach dem Erkalten 2 ccm Essigsäure, 2 g NaJ, gel. in sehr wenig W., 20 g des obigen Bromesters u. etwa 50 ccm A. hinzu u. erhitzt 7 Stdn. am Rückflußkühler. Hierauf läßt man 40 ccm 30%ig. Kalilauge zulaufen, erhitzt weitere 3 Stdn., verdampft den A. und kocht unter Zusatz von etwas Tierkohle bis zum Aufhören der NH_3-Entw. Nach dem Erkalten säuert man mit HCl an und ätheret aus; Ausbeute ca. 80%. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 286—92. 5/3.) DÜSTERBEHN.

G. Blanc, *Synthese zweibasischer Säuren. IV.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences C. 1906. I. 1819). Nachzutragen ist folgendes. *Rac. β-Isopropyladipinsäure*, $C_9H_{16}O_4$ = $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot COOH$, kleine, weiße Krystalle aus stark verdünnter Ameisensäure, F. 85°, wl. in W., ll. in Ä., Bzl., Eg. und Ameisensäure, erhält man aus dem β-Isopropylglutarsäureanhydrid auf dem gleichen Wege wie die β,β-Dimethyladipinsäure. — *β-Isopropylvalerolacton*, $C_8H_{14}O_2$ = $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$, farblose, bewegliche Fl. von starkem Lactongeruch, Kp_{14}. 138°, swl. in W. u. verd. Alkalicarbonatlsgg., erhalten durch Reduktion von β-Isopropylglutarsäureanhydrid mittels Na u. A. — *Hydrazinderivat*, $C_8H_{18}O_2N_2$, weiße Blättchen, F. 70°. Durch Einw. von PBr_5 auf das erwähnte Lacton u. Zers. der Reaktionsmasse durch absol. A. erhält man den *Isopropyl-3-brom-1-valeriansäureester* (*Isopropyl-3-brom-1-butancarbonsäureester-4*), $C_{10}H_{19}O_2Br$ = $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, farblose, bewegliche Fl. von nachhaltigem Geruch, Kp_{14}. 138°. Die Überführung dieses Bromesters in β-Isopropyladipinsäure wird genau in der bei der β,β-Dimethyladipinsäure angegebenen Weise durchgeführt.

Bei der Kondensation des Dimethyl-3,3-brom-1-valeriansäureesters mit Natriummethylmalonsäureester entsteht stets als Nebenprod. eine größere Menge von *Dimethyl-3,3-butencarbonsäureester-1*, Kp_8. ca. 90°, deren B. vermieden werden kann, wenn man zwecks Darst. von *$\beta\beta,\varepsilon$-Trimethylpimelinsäure* vom Dimethyl-4,4-pentantricarbonsäureester-1,1,5 ausgeht und diesen mit Jodmethyl in Ggw. von Na-Äthylat methyliert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 292—301. 5/3. Paris. Fak. d. Wiss. Organ. Lab.) DÜSTERBEHN.

J. Wolff, *Die Stärke in der Natur und im Laboratorium.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über den Ursprung, die Zus. und den Abbau der *Stärke* und geht dann auf die Verflüssigung, Koagulierung u. Entkoagulierng etwas näher ein. Die Verflüssigung der Stärke geht am schnellsten vor sich, wenn die Rk. der Fl. gegen Methylorange neutral ist (saure Phosphate). — Erhitzt man 1,5 g Stärke mit 4—5 ccm

neutralem H_2O_2 u. 25 ccm W. auf dem Wasserbade u. setzt während der Kleisterbildung 1 Tropfen NH_3 zu, so tritt sofort Verflüssigung ein, jedenfalls infolge von Oxydation. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **31**. 137—39. 26/3.) MEISENHEIMER.

W. Vieweg, *Neue Zellstoffkonstanten.* Vf. bespricht nach kurzer Erörterung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der *Cellulose* die Bedeutung des Mercerisationsgrades (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3876; C. **1907**. II. 1780) u. des Reduktionsvermögens (SCHWALBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1347; C. **1907**. I. 1490; S. 239) für die Charakterisierung der verschiedenen Celluloseearten. (Chem.-Ztg. **32**. 329—30. 28/3.) HÖHN.

E. Grandmougin, *Zur Kenntnis der Cellulose und ihrer Derivate.* Angesichts der Arbeiten von SCHWALBE (S. 239 u. 1264) weist Vf. darauf hin, daß ähnliche Beobachtungen bereits früher u. gleichzeitig von ihm u. anderen gemacht worden sind, und bespricht vor allem die Hydrolyse, bezw. Hydratisierung durch SS. und Alkalien u. die Verschiedenheit der dabei entstehenden Prodd. Bei dem *Celluloseperoxyd* (vgl. DITZ, Chem.-Ztg. **31**. 833; C. **1907**. II. 1606) handelt es sich wahrscheinlich um eine bloße Absorptionserscheinung. (Chem.-Ztg. **32**. 241—42. 7/3.) HÖHN.

Carl G. Schwalbe, *Zur Kenntnis der Cellulose und ihrer Derivate.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. weist gegenüber GRANDMOUGIN nach, daß er bei seinen Arbeiten über obiges Gebiet die Literatur soweit als möglich berücksichtigt hat. (Chem.-Ztg. **32**. 287—88. 18/3. Darmstadt.) HÖHN.

Arthur Michael, *Über den refraktometrischen Beweis der Konstitution des „Kohlensuboxyds“.* DIELS und BLUMBERG (S. 516) haben unter Benutzung der BRÜHLschen Werte die Molekularrefraktion und -dispersion für das *Kohlensuboxyd* sowohl für die von DIELS u. WOLF vorgeschlagene, als auch für die von dem Vf. angenommene Struktur berechnet und halten auf Grund ihrer refraktometrischen Messungen unter Verwerfung der Propiollactonformel des Vf. mit großer Wahrscheinlichkeit die DIELSsche Formel für bewiesen. Diese Schlußforderung scheint dem Vf. nicht gerechtfertigt. Nach der Ansicht des Vf. bietet die optische Methode in der heutigen Form keine Möglichkeit, eine Entscheidung zwischen den vorgeschlagenen Konstitutionsformeln des Kohlensuboxyds zu treffen. Der Vf. weist darauf hin, daß es an jeder Grundlage fehlt, den Sauerstoffatomen des Kohlensuboxyds irgend welche optischen Werte zuzuschreiben. — Die B. des Suboxyds aus der Malonsäure könnte man sich in der Weise erklären, daß ein kleiner Teil der S. unter den Versuchsbedingungen, statt den Essigsäurezerfall zu erleiden, in Malonsäureanhydrid übergeht, aus dem durch weitere Wasserentziehung C_3O_2 entsteht. Wenn aber das Anhydrid die Zwischenstufe bildet, so ist die Annahme der B. einer Verb. mit offener Kette aus einem ringförmigen Körper nicht wahrscheinlich. Für das Kohlensuboxyd wird die Bezeichnung *Tricarbodioxyd* vorgeschlagen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 925—28. 21/3. [25/2.].) SCHMIDT.

Norman Thomas Mortimer Wilsmore und **Alfred Walter Stewart**, *Notiz über einige pyrogene Reaktionen.* Unter dem Einfluß des Hitzdrahtes (S. 348) bleiben *Benzol* und *Toluol* unverändert; *Äthylcrotonester* zerfällt in Crotonsäure u. Äthylen; *Zimtsäure* bleibt unverändert; *Essigester* zers. sich nach dem Schema:

$$CH_3 \cdot CO_2C_2H_5 \longrightarrow CH_3CO_2H + C_2H_4 \longrightarrow CH_4 + CO_2 + C_2H_4.$$

In gleicher Weise entsteht aus *Malonester* zunächst Äthylen und Malonsäure, die weiter in CH_4 und $2CO_2$ zerfällt. Aus den Acetylverbb. werden außerdem

stets kleine Mengen Keten gewonnen. *Benzoesäure* wird nicht merklich angegriffen. *Anethol* und *Anilin* verharzen. Eine doppelte Bindung in α-Stellung zur Carboxylgruppe scheint demnach die Beständigkeit einer S. gegen Hitze zu erhöhen. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 309. 30/12. 1907.) FRANZ.

Humphrey Owen Jones und **John Robertshaw Hill**, *Der Einfluß der Konstitution auf das Rotationsvermögen optisch-aktiver Ammoniumverbindungen.* II. Teil. (Vgl. THOMAS, JONES, Journ. Chem. Soc. London **89**. 280; C. **1906**. I. 1542.) In Fortsetzung der früheren Unters. wurde eine neue fünfgliederige Reihe von optisch-aktiven Ammoniumverbb., ausgehend von substituierten p-Bromanilinen (S. 1385), durch Anlagerung von Allyljodid dargestellt. *p-Bromphenylmethyläthylallylammoniumjodid*, $C_{12}H_{17}NBrJ$, aus äquimolekularen Mengen p-Brommethyläthylanilin und Allyljodid, farblose Prismen aus A., F. 151°. d-Camphersulfonat, aus dem Jodid und Silber-d-camphersulfonat, Krystalle aus Aceton, F. 153°, läßt sich beim Umkrystallisieren aus Aceton oder aus Amylacetat bei 100° nicht spalten. d-Bromcamphersulfonat konnte nicht krystallisiert erhalten werden. *Saures d-Tartrat*, $C_{16}H_{22}O_6NBr + 2H_2O$ (Darst. nach HOMER, Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 196; C. **1907**. II. 798), Krystalle aus A., F. 75°, die geschmolzene M. wird erst bei 110° unter Aufschäumen klar; beim Umkrystallisieren aus W. wird $[M]_D = 10,9°$ als Grenzwert erreicht, woraus sich für das basische Ion $[M]_D =$ ca. $-31°$ berechnet, was kein befriedigendes Resultat ist. Das regenerierte aktive Jodid hatte F. 142 bis 143° u. war linksdrehend; genaue Werte der Drehung konnten nicht erhalten werden.

p-Bromphenylmethyl-n-propylallylammoniumjodid, $C_{13}H_{19}NBrJ$, farblose Tafeln (gewöhnlich hexagonal), F. 140°. d-Camphersulfonat, Krystalle aus Essigester, F. 161—162°, läßt sich nicht spalten. d-Bromcamphersulfonat, $C_{25}H_{33}O_4NBr_2S$, wird beim Krystallisieren aus Aceton gespalten; d-p-Bromphenylmethyl-n-propylallylammonium-d-bromcamphersulfonat, F. 159—160°; $[\alpha]_D^{15} = +72,1°$ (0,118 g in 11,269 g der wss. Lsg. $[\alpha]_D^{45} = +70,6°$ (0,1790 g in 16,022 g der wss. Lsg.). d-Jodid, farblose Tafeln aus A., F. 142—143°; $[M]_D = +144°$ (0,118 g in 9,270 g der alkoh. Lsg.); $[M]_D = +$ ca. 226° in Chlf., worin schnell Racemisierung erfolgt. — *p-Bromphenylmethylisopropylallylammoniumjodid*, $C_{13}H_{19}NBrJ$, farblose, rechtwinklige Prismen aus A., F. 153°. d-Camphersulfonat, $C_{23}H_{34}O_4NBrS$, läßt sich durch Umkrystallisieren aus Aceton + wenig A. spalten; d-p-Bromphenylmethylisopropylallylammonium-d-camphersulfonat, $[\alpha]_D^{3} = +43,5°$, $[M]_D^{3} = +217,5°$ (für das basische Ion $+169,5°$); $[\alpha]_D^{20} = +41,9°$, $[M]_D^{20} = 210°$; $[\alpha]_D^{50} = +39,5°$, $[M]_D^{20} = +200°$ (0,2395 g in 16,085 g W.); aus wss. Aceton scheidet sich l-Salz aus. d-Jodid, F. 153°, swl. in Chlf., $[\alpha]_D^{15} = +40,7°$ (0,1154 g in 12,69 g A.). d-Bromcamphersulfonat krystallisiert nicht.

p-Bromphenylmethylisobutylallylammoniumjodid, $C_{14}H_{21}NBJ$, mkr. Prismen aus Aceton, F. 135—136°. d-Camphersulfonat läßt sich nur schlecht spalten. d-Bromcamphersulfonat, $C_{24}H_{35}O_4NBr_2S$, Krystalle aus Aceton, F. 138°; bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton + PAe. scheidet sich das Salz der d-Base ab, $[\alpha]_D = +62,9°$, $[M]_D = +373°$ (0,1198 g in 11,42 g W.); die Drehung nimmt mit steigender Temperatur ab. d-Jodid, Prismen aus A., F. 133—134°, $[\alpha]_D = +28,9°$ (0,1501 g in 9,687 g der alkoh. Lsg., swl. in Chlf., worin es sich schnell racemisiert. — *p-Bromphenylmethylisoamylallylammoniumjodid*, $C_{15}H_{23}NBrJ$, farblose Prismen aus A. + Ä., F. 127—128°. Bromid, $C_{15}H_{23}NBr_2$, unter Verwendung von Allylbromid dargestellt, farblose Prismen aus A. + Ä., F. 161—162°. d-Camphersulfonat, krystallisiert nicht gut aus Aceton + Toluol, F. 65°, läßt sich nicht spalten. d-Bromcamphersulfonat, $C_{25}H_{37}O_4NBr_2S$, zerfällt beim Umkrystallieren aus Aceton; das Salz der d-Base, Nadeln, F. 170°, scheidet sich ab, $[\alpha]_D^{16} = +60,8°$, $[M]_D^{16} =$

+369° (0,1019 g in 11,604 g der wss. Lsg.); die Drehung nimmt mit steigender Temperatur ab. d-Jodid, farblose Prismen aus A., F. 131—131,5°, $[\alpha]_D$ = +26,2°, $[M]_D$ = +111° (0,1409 g in 9,347 g der alkoh. Lsg.); $[M]_D$ = +169° (0,121 g in 16,610 g der Lsg. in Chlf.).

Die Rotation der Bromphenylreihe ist stets (abgesehen von der Äthylverb.) größer als in der Phenylreihe; das Maximum liegt wieder bei den Propylverbb; das Verhalten der Jodide ist ebenfalls in beiden Reihen ähnlich. Eine einfache Beziehung zwischen den Massen der Substituenten und dem Drehungsvermögen konnte nicht aufgefunden werden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 28. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 295—309. März. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Alice Emily Smith und **Kennedy Joseph Previté Orton**, *Die Bromierung des p-Oxydiphenylamins.* Halogenderivate des p-Oxydiphenylamins sind bisher nur auf indirektem Wege erhalten worden (Journ. Chem. Soc. London **91**. 146; C. **1907**. I. 1189). Die direkte Einführung von Brom gelingt nur bei völligem Ausschluß von W., da in dessen Ggw. Oxydation zum Phenyliminochinon erfolgt. Das erste Produkt der Bromierung ist ein Tribromderivat, weiterhin wurden Tetra-, Penta-, Hepta- und Octobromderivate erhalten; es ist bemerkenswert, daß in keinem Falle Isomere gefunden wurden. Der Konstitutionsbeweis wurde durch Spaltung der durch Oxydation entstehenden Chinonanile geführt. — *O-Benzoyl-p-oxydiphenylamin*, $C_{19}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, entsteht aus 3 g p-Oxydiphenylamin (Darst. nach CALM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 2431) in 12 ccm Pyridin u. 25 ccm Benzoylchlorid bei 24-stünd. Stehen, gelblichweiße Tafeln aus Lg., F. 114—115°, unl. in Alkali. — *Tribromoxydiphenylamin*, $C_{12}H_8ONBr_3 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot OH$ (*2,4-Dibromphenylbrom-4'-oxyphenylamin*), entsteht beim langsamen Zusatz von 19,2 g Brom in 100 ccm Eg. zu einer Lsg. von 7,4 g p-Oxydiphenylamin u. 9,6 g wasserfreien Natriumacetats in 200 ccm Eg. unter Kühlung und Umrühren; man entfärbt durch Erwärmen mit etwas Zinkstaub und fügt zum Filtrat 80 ccm W.; durch weitere 80 ccm W. wird noch etwas weniger reines Material abgeschieden; farblose Nadeln aus Lg., F. 153°, ll. in A., Eg., Bzl., Aceton, l. in Chlf., l. in wss. NaOH, löst sich in H_2SO_4 mit grüner Farbe u. wird durch W. wieder gefällt; bildet kein Chlorhydrat. — *Benzoylverb.*, $C_{19}H_{12}O_2NBr_3 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot O_2C \cdot C_6H_5$, aus 1 g des Amins in 5 ccm Pyridin und 0,5 ccm Benzoylchlorid bei 3-tägigem Stehen, Prismen aus Lg., F. 147°, l. in organischen Mitteln. — *Tribromchinonanil*, $C_{12}H_6ONBr_3 = C_6H_3Br_2N : C_6H_3Br : O$ (*2,4-Dibromphenyliminobromchinon*), aus 1 g des Amins in 50 ccm Eg. und 0,24 g Chromsäureanhydrid in 50 ccm Eg., wird durch W. abgeschieden; rote Nadeln aus PAe., F. 112°, ll. in organischen Mitteln; wird durch Zinkstaub und Eg. wieder zum Amin reduziert. Bei der unvollständigen Oxydation scheidet sich ein tiefrotes, krystallisiertes Prod., F. 142°, ab, das wahrscheinlich eine Verb. des Chinonanils mit dem Amin ist. Ein Gemisch von H_2SO_4 und Eg. spaltet das Chinonanil in 2,4-Dibromanilin und Monobromchinon, das aber nicht isoliert werden konnte; die Stellung des dritten Br bleibt unsicher.

Tetrabromoxydiphenylamin, $C_{12}H_7ONBr_4 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ (*2,4-Dibromphenyl-2',5'-dibrom-4'-oxyphenylamin*), entsteht in kleiner Menge als Nebenprod. der Tribromverb. und findet sich in der Lg.-Mutterlauge. Zu seiner Darst. fügt man 2,01 g Brom langsam zu der sd. Suspension von 5 g Tribromoxydiphenylamin in 100 ccm Chlf. und dampft die entstandene Lsg. ein; weiße Nadeln aus Eg. auf Zusatz von etwas W., F. 143—144°, l. in Chlf., Lg. Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin entsteht die *Benzoylverb.* $C_{19}H_{11}O_2NBr_4 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$, weiße Nadeln aus Lg., F. 178°, wl. in organischen Mitteln, unl. in NaOH. — *Tetrabromchinonanil*, $C_{12}H_5ONBr_4 = C_6H_3Br_2 \cdot N : C_6H_2Br : O$ (*2,4-Dibromphenylimino-2',5'-dibromchinon*), aus dem Amin durch Oxydation mit überschüssigem CrO_3

in Eg., bronzeglänzende, dunkelrote Nadeln aus A. oder Lg., F. 159°, ll. in Chlf., Bzl., swl. in k. A., k. Lg. 1 g des Chinonanils löst sich in 25 ccm konz. H_2SO_4 mit tiefroter Farbe, welche bei schnellem Zusatz von 20 ccm W. in Gelb übergeht, worauf weitere 5 ccm W. 2,5-Dibromchinon fällen; aus der Lsg. läßt sich 2,4-Dibromanilin mit Wasserdampf übertreiben.

Pentabromoxydiphenylamin, $C_{12}H_6ONBr_5 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$ (*2,4-Dibromphenyltribrom-4'-oxyphenylamin*), aus 1 g Tetrabromverb. in 60 ccm Chlf. und 0,3 g Brom beim Stehen im Sonnenlicht, farblose Nadeln aus Chlf. oder Eg., F. 207—208°, ll. in Aceton, wl. in anderen organischen Mitteln. — *Benzoylverbindung* $C_{19}H_{10}O_2NBr_5$, Nadeln aus Lg., F. 176°, wl. in den gewöhnlichen Mitteln. — *Pentabromchinonanil*, $C_{12}H_4ONBr_5 = C_6H_3Br_2 \cdot N : C_6HBr_3 : O$ (*2,4-Dibromphenyliminotribromchinon*), dunkelrote Prismen aus Lg., F. 157°, ll. in Chlf., Bzl., Aceton, wl. in A., Lg.; bei der Hydrolyse entstehen Tribromchinon und 2,4-Dibromanilin. — *Heptabromoxydiphenylamin*, $C_{12}H_4ONBr_7 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot C_6Br_4 \cdot OH$ (*symm. Tribromphenyl-2',3',5',6'-tetrabrom-4'-oxyphenylamin*, aus Pentabromoxydiphenylamin u. 2 Mol. Brom beim Erhitzen im Rohr auf 100° oder aus p-Oxydiphenylamin, mit Chlf. angefeuchtet, und 7 Mol. Brom in einer Stöpselflasche, wobei schließlich im Wasserbade erhitzt werden muß, Rhomben aus Eg., F. 173°, l. in Chlf., Bzl., Aceton, weniger l. in Eg., A., Lg. — *Benzoylverb.* $C_{19}H_8O_2NBr_7$, Rhomben aus A. oder Eg., F. 206°, l. in Chlf., swl. in anderen Mitteln. — *Heptabromchinonanil*, $C_{12}H_3ONBr_7 = C_6H_2Br_3 \cdot N : C_6Br_4 : O$ (*symm. Tribromphenyliminotetrabromchinon*), gelbbraune, im reflektierten Licht schwarze Nadeln aus A., F. 185°, wl. in Chlf., Aceton, Bzl.; die Lsgg. sind tiefviolett. Bei der Spaltung erhält man Bromanil u. symm. Tribromanilin. — *Octobromoxydiphenylamin*, $C_{12}H_3ONBr_8 = C_6HBr_4 \cdot NH \cdot C_6Br_4 \cdot OH$ (*2,3,4,6-Tetrabromphenyl-2',3',5',6'-tetrabrom-4'-oxyphenylamin*), aus der Pentabromverb. und überschüssigem Brom bei gewöhnlicher Temperatur, Prismen aus Eg., F. 222°, wl. in Chlf., Bzl., Aceton, swl. in A., Eg. — *Octobromchinonanil*, $C_{12}HONBr_8 = C_6HBr_4 \cdot N : C_6Br_4 : O$ (*2,3,4,6-Tetrabromphenylimino-2',3',5',6'-tetrabromchinon*), Krystalle aus verd. Aceton, F. 183°, der Heptabromverb. sehr ähnlich; läßt sich in Bromanil u. 2,3,4,6-Tetrabromanilin spalten. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 27. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 314—26. März. Bangor. Univ. College of North Wales.) FRANZ.

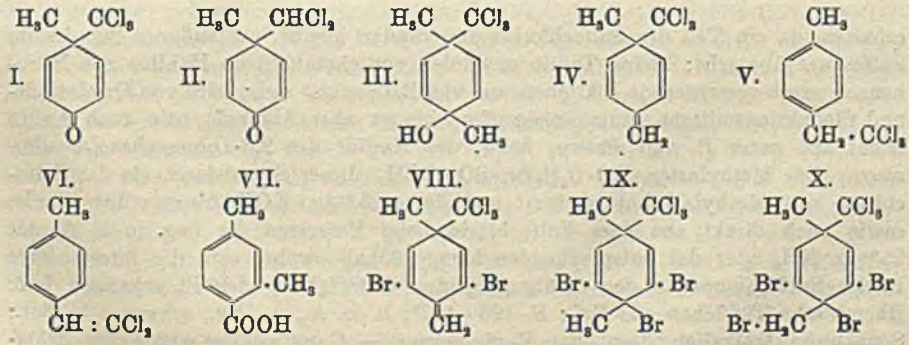
Th. Rotarski, *Über Azoxyverbindungen.* Die *anisotropflüssigen Azoxyverbindungen* werden wie alle Azoxyverbb. in saurer Lsg. zu Aminoverbb., in alkal. Lsg. oder bei Dest. mit Eisenfeile zu Azoverbb. reduziert. Von den gewöhnlichen Azoxyverbb. unterscheiden sie sich in folgenden Eigenschaften: a) sie geben die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion; b) beim Zufügen von wenig HCl (1,19) zur sd. Lsg. in Eg. entsteht eine Rotfärbung ähnlich wie bei den Äthern des Chinonoxims u. den Azoverbb.; c) die citronengelbe Farbe wird durch Sonnenlicht nicht verändert, während gewöhnliche Azoxyverbb. sehr schnell rot werden infolge des Überganges in Oxyazoverbb.; d) aus den anisotropflüssigen Azoxyverbb. können keine Oxyazoverbb. erhalten werden, selbst nicht durch Anwendung von H_2SO_4; es entsteht bloß eine harzige M.; e) sie addieren in Chlf.-Lsg. Br und spalten es beim Schmelzen als HBr ab; f) sie sind in ihrer Beständigkeit etc. den tertiären Bisnitrosylen BAEYERs sehr ähnlich; wie die Bisnitrosyle bildet sich *p-Azoxyanisol* beim Stehen des Nitrosoanisols in geschlossenen Gefäßen; es schmilzt mit grünen Nuancen, ist wl. in A. u. Ä., ändert sich nicht beim Zusammenschmelzen mit Alkalien und läßt sich aus einer solchen Schmelze leicht abdestillieren. Der F. und der Punkt des Klarwerdens der anisotropflüssigen Azoxyverbb. sind vollkommen konstant.

Untersucht wurden Azoxybenzol, 3 Azoxytoluole, 3 Azoxyanisole und p-Azoxyphenetol. *m-Azoxyanisol*, B. durch 5-stdg. Kochen von Nitroanisol in einer Lsg. von

Na in Methylalkohol, Ausbeute 85%. Aus A. Krystalle, F. 51°, die sich am Licht sehr bald röten. Durch Dest. mit Eisenfeile entsteht *m-Azoanisol*, F. 73—74°. — Die gebräuchliche Reinigungsmethode der Azoxy- von Azoverbb. mittels HCl (1,19) kann nicht immer Anwendung finden, da es in HCl l. Azoxyverbb. gibt; *o-Azoxyanisol* (weiß gefärbt) löst sich z. B. in HCl mit roter Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 865—66. 21/3. [2/3.].) BUSCH.

A. Ladenburg, *Bemerkungen zu meiner Abhandlung: Beiträge zur Chemie des Siliciums.* Von KIPPING darauf aufmerksam gemacht, daß die mitgeteilten Analysen für die Existenz des *trisulfosauren Ba-Salzes des Triphenylsilicols* nicht beweisend seien, da das benzolsulfosaure Ba annähernd gleichen C- und H-Gehalt besitze, hat Vf. seine diesbezüglichen Verss. wiederholt. Trotzdem daß die Darst. der Säure in der Kälte ausgeführt wurde, um die Zers. des Triphenylsilicols möglichst zu vermeiden, bildete sich stets Benzolsulfosäure, von der die Sulfosäure des Silicols schwer zu trennen ist. Immerhin gelang die Darst. eines annähernd reinen Ba-Salzes, welches 3,3 statt 3,9% Si enthielt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 966. 11/4. [12/3.].) JOST.

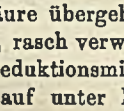
Th. Zincke und Fr. Schwabe, *Über 1,4-Dimethyl-1-trichlormethyl-4-oxydihydrobenzol.* Die von ZINCKE und SUHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4148; C. **1907**. I. 240) bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von p-Kresol und Tetrachlorkohlenstoff erhaltene *Verb.* $C_8H_7OCl_3$ erscheint im Sinne der Formel I. als ein Chlorderivat des von AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1861. 3902; LIEBIGS Ann. **352**. 273; C. **1903**. II. 285. 1437; **1907**. I. 1582) aus p-Kresol und Chlf. dargestellten Chinoids II. und verhält sich dementsprechend sehr ähnlich wie letzteres. Mit CH_3, MgJ liefert es das Carbinol III., das in 2 Modifikationen auftritt und beim Aufbewahren unter starker Wärmeentw. rasch 1 Mol. $\cdot H_2O$ abspaltet. Als Zwischenprod. der sich hierbei bildenden Verb. V. dürfte das labile *p*-Chinoid IV. anzunehmen sein. Das Benzolderivat V. gibt mit alkoh. Kalium 1 Mol. HCl ab, wobei das chlorierte Styrol VI. entsteht. Auch H_2SO_4 führt das Carbinol in eine echte aromatische Verb. (VII.) über, wobei die Gruppe CCl_3 zu COOH verseift wird. Von $KMnO_4$ wird diese *Xylol-(1,3)-carbonsäure-(4)* zu *Methylterephthalsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_3(COOH)_2$, oxydiert. — Bei der Einw. von Brom auf das Carbinol erhält man die Verbb. $C_9H_7Cl_3Br_2$, $C_9H_8Cl_3Br_3$ und $C_9H_7Cl_3Br_4$; das Dibromderivat bildete sich ferner bei der Abspaltung von HBr aus der Tribromverb. und durch Entziehung von Brom aus dem Tetrabromprod.; das Dibromid ist demnach wahrscheinlich das Substitutionsprod. VIII. der hypothetischen Verb. VI., wonach das Tribromid Formel IX. und das Tetrabromid Formel X. besitzen müßte.

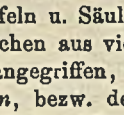


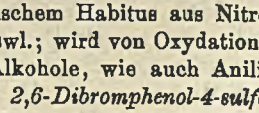
Bei der Umsetzung von *1-Methyl-1-trichlormethyl-4-keto-1,4-dihydrobenzol* (I.) mit

äth. $CH_3 \cdot MgJ$-Lsg. erzielt man 80—90% der berechneten Menge an *1,4-Dimethyl-1-trichlormethyl-4-oxy-1,4-dihydrobenzol* (III.), das beim Verdampfen des Ä. in Blättchen vom F. 50—60° zurückbleibt, durch Umlösen aus Bzn. aber in eine wahrscheinlich stereoisomere Form: Nädelchen oder Blättchen, F. 131—132°, übergeht. Die in Alkalien unl., in organischen Solvenzien außer Bzn. aber ll. Verb. liefert beim Erwärmen ihrer mit Brom versetzten Chlf.-Lsg. das *Dibromderivat* VIII. (?), dünne Blättchen aus Methylalkohol; F. 90—91°; ll., außer in A. — Wird die unter Kühlung mit Brom versetzte Chlf.-Lsg. des Carbinols dagegen nach kurzem Stehen in der Kälte verdunstet, so hinterbleibt das *Tribromderivat* IX. (?); Nädelchen aus Bzn.; F. 106—107° unter Zers.; ll., außer in Bzn. und PAe.; verwandelt sich bei kurzem Erhitzen über den F. unter HBr-Abspaltung in das Dibromprod. — Das *Tetrabromderivat* X. (?) entstand unter Anwendung der doppelten Menge Brom und hatte sich bei 5-stdg. Stehen der Lsg. in Nädelchen abgeschieden; es schm. unter Zers. bei 133°, ist swl. und geht beim Schmelzen oder Kochen mit Bzl., rascher noch bei der Reduktion mit $SnCl_2$, ebenfalls in das Dibromprod. über. — Bleibt das Carbinol III. längere Zeit bei 0° stehen, so zerfließt es zu einem gelben Öl, das schließlich zu Krystallen des *1-Methyl-4-β,β,β-trichloräthylbenzols* (V.) erstarrt; Blättchen aus wenig Methylalkohol; F. 31—33°; ll.; bei der Oxydation mit CrO_3 erhält man Terephthalsäure, bei kurzem Kochen mit alkoh. Kali *1-Methyl-4-β,β-dichlorvinylbenzol* (VI.); anisartig riechende Blättchen aus Methylalkohol; F. 40—41°; ll., außer in A. und Bzn. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 897—902. 21/3. [26/2.] Marburg. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Th. Zincke u. **R. Brune**, *Über chinoide Sulfoverbindungen.* Das *2,6-Dibromphenolsulfochlorid* (I.) zeigt ein den Pseudohalogeniden ähnliches Verhalten; seine Acetonlsg. färbt sich auf Zusatz von Alkalien (Na-Acetat) unter Abspaltung von HCl intensiv gelb und enthält dann augenscheinlich das *Sulfochinon* II., das aber nicht isolierbar ist, da es sich unter Entfärbung rasch polymerisiert. (Noch leichter erfolgt die Chinonbildung bei den *Pseudobromiden des p-Äthylphenols, o-Oxymesitylens und o-Oxydurols*, bei welchen zum Teil die monomolekularen Formen isoliert werden konnten; vgl. ZINCKE, v. HOHORST, LIEBIGS Ann. **353**. 368; C. **1907**. II. 400.) — Das *polymere Dibromsulfochinon* (III.?) wird nur zu etwa 40% der Theorie

I. 

II. 

III. 

erhalten, da ein Teil des Sulfochlorids unverändert bleibt, ein anderer aber in die Sulfosäure übergeht; kleine Tafeln u. Säulen von rhombischem Habitus aus Nitrobenzol, rasch verwitternde Blättchen aus viel Bzl.; meist swl.; wird von Oxydations- und Reduktionsmitteln kaum angegriffen, nimmt aber Alkohole, wie auch Anilin leicht auf unter B. von *Estern*, bezw. des *Anilids der 2,6-Dibromphenol-4-sulfosäure.* Der Methylester, $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2 \cdot OCH_3$, dieser S. entstand, als das Sulfochinon mit Methylalkohol erwärmt und dann 25%ig. KOH hinzugefügt wurde, sowie auch direkt aus dem Sulfochlorid beim Versetzen der Lsg. in k. A. mit 25%ig. NH_3 oder der entsprechenden Menge Alkali, wobei sich die intermediäre B. des Sulfochinons an der vorübergehenden Gelbfärbung der Fl. erkennen ließ. Rhombische Täfelchen aus Bzl.; F. 196—197°; ll. in A., Ä., Eg., schwerer in Bzl.; Soda und Ätzalkalien lösen ohne Veränderung. — Ganz analog wurde der *Äthylester*, $C_8H_8O_4Br_2S$, gewonnen; leicht spaltbare Prismen; F. 146—147°; ll. in Alkalien,

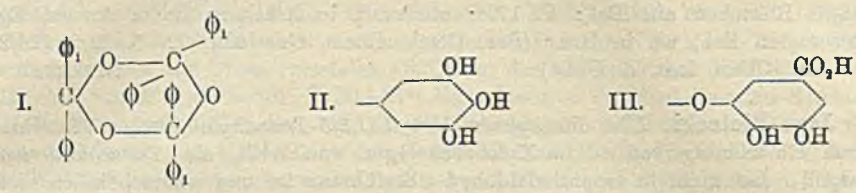
A., Ä., Eg., schwerer in Bzl. u. Bzn. — *2,6-Dibromphenolsulfosäureanilid*, $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, erhältlich durch Erhitzen des Chinons mit Anilin, sowie durch Erwärmen des Sulfochlorids mit Anilin und etwas A. bis zur Lsg.; zu Rosetten vereinigte Blättchen aus Bzl.; F. 177°; unzers. l. in Alkalien; ll. in A., Ä., Eg., schwerer in Bzl., wl. in Bzn. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 902—5. 21/3. [26/2.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Jean Bielecki, *Über Mesitylentrialdehyd (1,3,5-Trimethylalbenzol)*. Vf. erhielt durch Chlorierung von sd. *m-Xylol* bei Ggw. von $AlCl_3$ ein *Tetrachlorderivat*, $C_8H_6Cl_4$, das nicht in Isophthalaldehyd überführbar ist und wahrscheinlich nicht alle Chloratome in den Seitenketten enthält; lange, feine, seideglänzende Nadeln (aus sd. A.), Kp. 223—223,5° (korr.). — Mesitylen läßt sich durch gleichzeitige Oxydation und Acetylierung in einen Aldehyd überführen. Man fügt bei 0° zu einem Gemisch von 150 g Essigsäureanhydrid und 50 g Eg. allmählich 25 g konz. H_2SO_4 und 2,5 g Mesitylen, dann während 5—6 Stdn. mit 12 g CrO_3. Es entsteht *Mesitylentrialdehydhexaacetat*, $C_6H_3[CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]_3$; feine Nadeln (aus h. CH_3OH), F. 125—126° (korr.). Durch Verseifung mit sd. 4%ig. HCl gibt es *Mesitylentrialdehyd*, F. 94°. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 29—32. Januar. Genf. Univ.-Lab. u. Warschau. Lab. d. Museums f. Industrie u. Landwirschaft.) HÖHN.

F. Mauthner, *Die Synthese des Trimethylgallusaldehyds*. Von den wegen ihrer Beziehungen zu verschiedenen Naturprodd. interessanten Aldehyden des Pyrogallols waren bisher nur der Daphnetin- u. Syringaaldehyd künstlich dargestellt; Vf. hat deshalb die *Synthese des Gallus- und Trimethylgallusaldehyds* in Angriff genommen, von welchen der erstere vor kurzem von NIERENSTEIN (S. 824) bei der Oxydation des Acetyltannins beobachtet worden ist. — *Trimethylgallussäurechlorid*, $(CH_3O)_3^{3,4,5} \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot Cl$, liefert bei der Behandlung mit wasserfreier Blausäure in absolutem Ä. bei Ggw. von Pyridin das *3,4,5-Trimethoxybenzoylcyanid*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CN$; gelbe Nadeln aus Lg.; F. 136—137°; ll. in Bzl., A., Ä.; unl. in k. Lg., PAe. — Beim Kochen mit verd. SS. oder Alkalien entsteht *Trimethylgallussäure*, $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot COOH$; läßt man dagegen k. rauchende HCl 10 Tage im Rohr auf das Cyanid einwirken, so resultiert *3,4,5-Trimethoxyphenylglyoxylsäureamid*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln aus Bzl.; F. 149—150°; ll. in Bzl., A., Ä.; fast unl. in Lg., PAe.; geht beim Kochen mit verd. SS. oder Alkalien in Trimethylgallussäure, bei zehntägiger Einw. von k. konz. HCl dagegen in *Trimethoxyphenylglyoxylsäure*, $C_{11}H_{12}O_6$, über. Nadeln aus Bzl., F. 155—156°; ll. in Ä., A., Bzl., h. W., wl. in sd. Lg., unl. in PAe.; beim Kochen mit SS. oder Alkalien erhält man Trimethylgallussäure, ebenso (unter CO-Entw.) beim Erwärmen der roten Lsg. in konz. H_2SO_4. — *Phenylhydrazon der Trimethoxyphenylglyoxylsäure*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$. Gelbe Nadeln aus Eg.; F. 213—214°; ll. in h. Eg., swl. in w. Bzl., unl. in Lg., PAe. — Erwärmt man die α-Ketonsäure $^1/_2$ Stunde mit Anilin, destilliert die überschüssige Base im Vakuum ab und kocht das hinterbleibende Anil 30′ mit 25%ig. H_2SO_4, so erhält man reichliche Mengen *Trimethylgallusaldehyd*, $(CH_3O)_3^{3,4,5}C_6H_2 \cdot CHO$; Blättchen aus Lg., Nadeln aus viel W.; F. 74—75°; unl. in PAe., wl. in W., sonst ll.; wird von $KMnO_4$ zu Trimethylgallussäure oxydiert. — Zur Charakterisierung des Aldehyds besonders geeignet ist das *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{17}O_5N_3$; Nadeln aus A.; F. 201—202°; ll. in Bzl., A., w. Eg.; unl. in Lg., PAe. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{15}O_4N_3$. Nadeln aus W.; F. 219—220°; wl. in Ä., ll. in h. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 920—25. 21/3. [9/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Stewart J. Lloyd, *Über die Konstitution von Gallusgerbsäure und Gerbstoffen im allgemeinen*. Vorläufige Mitteilung. Vf. schließt aus Molekulargewichtsbestst.

krystallisierter Derivate der Gallusgerbsäure, besonders der *Pentaacetylverb.*, ferner aus anderen experimentellen Daten, daß das Molekül der Gallusgerbsäure aus drei in einem Kohlenstoff-Sauerstoff-Sechsring vereinigten Digallussäuremolekülen be-



steht (I.). ϕ = II, ϕ_1 = III. (Chem. News **97**. 133. 20/3.) HÖHN.

Ernst Mohr und **Theodor Geis**, *Benzoylaminoisobuttersäurelactimon.* Vorläufige Mitteilung. *Benzoylaminoisobuttersäure*, $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, ist aus Aminoisobuttersäure durch sehr langsame Benzoylierung in konz., k., wss. Lsg. bei Ggw. von Kaliumdicarbonat mit 60—65% Ausbeute darstellbar; farblose, rechteckige Tafeln oder derbe Prismen (aus sd. W.), F. 198°. — Durch 1-stdg. Erhitzen mit 1,2 Mol. Essigsäureanhydrid und fraktionierte Vakuumdest. erhält man das *Lactimon*, $C_{11}H_{11}O_3N$ (I.); farblose, rhombenförmige Tafeln, F. 34°, Kp_9. 123°. Mit k. gesättigter, alkoh. NH_3 gibt es das *Amid*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (dünne, seideglänzende Nadeln aus A., F. 201°), das durch kurzes Kochen mit überschüssiger, n. NaOH und Übersäuern mit Eg. in das *cyclische Imid* (*Lactam*) *der Benzoyl-*

aminoisobuttersäure, $C_{11}H_{12}ON_2$, wahrscheinlich II., übergeht; weiße Nadeln, F. 202°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 798—99. 21/3. [20/2.] Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.) HÖHN.

Gabriel Bertrand, *Untersuchungen über die Melanogenese; Einwirkung der Tyrosinase auf verschiedene, dem Tyrosin nahestehende Körper.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 335—43. 5/3. — C. **1908**. I. 633. 1391.) DÜSTERBEHN.

A. Béhal und **M. Tiffeneau**, *Synthesen von Phenolen und Phenoläthern mit einer Isoallyl-(Propenyl-)Seitenkette.* I. Synthesen in der Anetholreihe. Läßt man einen Überschuß von C_2H_5MgBr (3 Mol.) auf *p-Oxybenzaldehyd* bei Wasserbadtemperatur einwirken und zers. das Reaktionsprod. alsdann mit der berechneten Menge verd. H_2SO_4, so erhält man *p-Isoallylphenol* (*Anol*, *p-Propenylphenol*), $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, Blättchen aus sd. W., F. 93°, Kp_{14}. 138—140°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in sd. W., Geruch schwach, an Isoeugenol erinnernd, Geschmack süß, zugleich schwach brennend, färbt $FeCl_3$ blau, entfärbt $KMnO_4$ augenblicklich, wird in der Hitze zu p-Oxybenzoesäure oxydiert. — *Anisaldehyd* liefert unter dem Einfluß von überschüssigem C_2H_5MgBr (2—3 Mol.) bei Wasserbadtemperatur *Anethol*, F. 22°, Kp. 222,5°, neben einem *Dimeren* vom Kp_{15}. 205—210°, welches mit dem *Dianethol* von ORNDORFF und MORTON identisch zu sein scheint. — Aus *p-Äthoxybenzaldehyd*, Kp. 255° (*Semicarbazon*, F. 208°), und überschüssigem C_2H_5MgBr erhält man *p-Isoallylphenetol* (*p-Propenylphenetol*), $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, Krystalle aus A., F. 58—59°, Kp. 242°, bildet ein krystallinisches *Dibromid* vom F. 55°, neben einem *Polymeren*, $C_{22}H_{26}O_2$, Kp_{14}. 233°, D^0. 1,0336.

II. Synthesen in der Isoeugenolreihe. Die Verss. zur Synthese von *Propenylbrenzcatechin* (*Isoallylbrenzcatechin*) aus *Protocatechualdehyd* und C_2H_5MgBr

lieferten nur geringe Mengen eines Phenols vom F. 87—88°, welches $FeCl_3$ grün färbte, $KMnO_4$ augenblicklich entfärbte, Brom addierte und ein Stereoisomeres des von SCHIMMEL & Co. aus dem Betelöl isolierten Propenylbrenzcatechins vom F. 48—49° sein kann. — *Vanillin* bildete mit überschüssigem C_2H_5MgBr bei 105° *Isoeugenol*. — *Isovanillin* lieferte unter den gleichen Bedingungen *Isochavibetol* in einer Ausbeute von 10%. — Läßt man *Methylvanillin*, F. 43° (*Semicarbazon*, F. 177°) bei gelinder Hitze auf die äquimolekulare Menge C_2H_5MgBr einwirken, so erhält man den *Alkohol*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Kp_{15}. 180—185°, der bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck zum Teil in *Methylisoeugenol* (*Isoallylveratrol*, *Propenylveratrol*), $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, übergeht. Letzteres Prod. entsteht in besserer Ausbeute, wenn man Methylvanillin auf einen Überschuß von C_2H_5MgBr reagieren läßt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 301—10. 5/3.) DÜSTERBEHN.

A. Béhal u. M. Tiffeneau, *Über die Phenoläther mit Pseudoallyl-(Methovinyl-) Seitenkette —C(: CH_2)·CH_3. I. Darstellung, allgemeine Eigenschaften u. Nomenklatur.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1904**. II. 593; **1905**. II. 1536.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der Darst. der Pseudoallylverbb. durch Einw. von überschüssigem CH_3MgJ (4—5 Mol.) auf die entsprechenden Ester entsteht als Nebenprod. eine geringe Menge des betreffenden *Dimeren*. Letztere sind höchst wahrscheinlich s. Tetramethylenderivate, $CH_3 \cdot \overline{C(Ar) \cdot CH_2 \cdot C(Ar)(CH_3) \cdot CH_2}$, die kein Brom addieren und in der Kälte wss. $KMnO_4$-Lsg. nicht entfärben. Die physikalischen Konstanten der Pseudoallylphenoläther liegen zwischen denjenigen der Allyl- und Isoallylverbb. Die Pseudoallylverbb. oxydieren sich spontan zu Trioxymethylen und dem betreffenden Acetophenon, $Ar \cdot CO \cdot CH_3$. — Die rationellste Nomenklatur würde die sein, das aromatische Radikal in der konventionellen, die Seitenkette in der neuen Nomenklatur anzugeben, z. B. Anisyl-1-propen-1 für Anethol, Veratryl-2-propen-1 für Pseudomethyleugenol etc. Empfehlenswerter ist es jedoch, die alten Bezeichnungen (Eugenol, Safrol, Esdragol etc.) beizubehalten und die Seitenkette durch Allyl-, Isoallyl-, Pseudoallyl- u. Cycloallyl- kenntlich zu machen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 310—14. 5/3.) DÜSTERBEHN.

A. Béhal und M. Tiffeneau, *Über die Phenoläther mit Pseudoallylseitenkette —C(: CH_2)·CH_3. II. Anis- und Homoanissäurereihe.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1904**. II. 593; **1905**. II. 1536.) Nachzutragen ist folgendes. I. Anissäurereihe. *o-Pseudoallylanisol*, $C_{10}H_{12}O$, kann sowohl durch Methylierung des korrespondierenden Phenols, als auch durch direkte Einw. von CH_3MgJ auf o-Methoxybenzoesäuremethylester erhalten werden. — *o-Pseudoallylphenol*, Kp. 204°, D^0. 1,0528, dargestellt aus Salicylsäuremethylester und 3 Mol. CH_3MgJ; die Methylierung erfolgt durch Methylsulfat in Ggw. von Kalilauge. Läßt man auf o-Methoxybenzoesäuremethylester 2 Mol. CH_3MgJ einwirken, so entsteht *Dimethyl-o-anisylcarbinol*, F. 15°, Kp. 239°, arbeitet man dagegen mit 3 Mol. CH_3MgJ in der Siedehitze, so erhält man direkt o-Pseudoallylanisol. Durch Reduktion mittels Na u. A. geht dieses Pseudoallylanisol in *o-Isopropylanisol*, $C_{10}H_{14}O$, Kp. 194—196°, D^0. 0,9655, D^{16}. 0,9532, n_D^{15} = 1,508 91, über, welches seinerseits durch sd. HJ in *o-Isopropylphenol*, F. 9—10°, Kp. 207—208°, färbt $FeCl_3$ grün, verwandelt wird.

Der zur Darst. des *m-Pseudoallylanisols* (*m-Methovinylanisol*), $C_{10}H_{12}O$, dienende *m-Methoxybenzoesäureäthylester*, Kp. 250—252°, D^{18}. 1,100, wird durch Oxydation des m-Kresolmethyläthers mittels $KMnO_4$ u. Esterifizierung der resultierenden *m-Methoxybenzoesäure*, F. 109°, erhalten. Durch Einw. von 2 Mol. CH_3MgJ auf den m-Methoxybenzoesäureester erhält man das *Dimethyl-m-anisylcarbinol*, $C_{10}H_{14}O_2$, Krystalle aus PAe., F. 34°, Kp_{770}. 242°, durch Einw. von 3 Mol. CH_3MgJ dagegen

das m-Pseudoallylanisol, Kp_{770}. 216—217°, D^0. 1,0041, D^{18}. 0,9901. Durch Reduktion des letzteren mittels Na und A. entsteht das *m-Isopropylanisol*, Kp. 210—211°, D^0. 0,9624 (*m-Isopropylphenol*, F. 26°), durch Oxydation mittels $KMnO_4$ das *m-Methoxyacetophenon*, Kp. 240°. HgO + J überführen das m-Pseudoallylanisol in *m-Methoxyphenylaceton*, Kp. 258—260°, D^0. 1,0812 (*Semicarbazon*, F. 175°), welches bei der Einw. von J und Natronlauge in m-Methoxyphenylessigsäure u. Jodoform, bei der Oxydation mittels CrO_3 in m-Methoxybenzoesäure, F. 109°, übergeht.

p-Pseudoallylanisol (*Pseudoesdragol*, *p-Methovinylanisol*) erhält man aus Anissäureester und 2 Mol. CH_3MgJ bei Wasserbadtemperatur in einer Ausbeute von ca. 50% neben einem *Dimeren* vom F. 58°, Kp_{15}. 210—215°, während bei Anwendung von 3 Mol. CH_3MgJ die Ausbeute eine geringere ist u. sich auf Kosten des Pseudoallylanisols der *Äther* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, Kp_{31}. 260—270°, bildet, der sich bei der Wasserdampfdest. in Ggw. von 10%ig. H_2SO_4 teilweise in krystallisiertes Pseudoesdragol umwandelt. Letzteres wird durch HgO + J in das entsprechende Jodhydrin, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2J$, verwandelt, welches unter dem Einfluß von festem KOH in *Pseudoesdragoloxyd*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \overline{C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O}$, Kp_{12}. 130—135°, übergeht. Durch Dest. unter gewöhnlichem Druck lagert sich dieses Oxyd in *p-Methoxyhydratropaaldehyd*, Kp_{15}. 135°, um; das *Semicarbazon* schm. bei 135°. Beim Aufbewahren geht der p-Methoxyhydratropaaldehyd in ein *Polymeres*, Krystalle aus A. oder Bzl., F. 103—104° (106° auf dem MAQUENNEschen Block), über; *Semicarbazon*, F. 207—208° (MAQUENNEscher Block). Unter dem Einfluß von $AgNO_3$ liefert das erwähnte Jodhydrin *Anisylaceton*. Durch Na u. A. wird das p-Pseudoallylanisol zu *p-Isopropylanisol*, Kp. 210—212°, D^0. 0,9638, D^{16}. 0,9518, n_D^{16} = 1,5088, reduziert. Erhitzen mit HJ verwandelt letzteres in *p-Isopropylphenol*, F. 59—60°, Kp. 228—229°; *Benzoylderivat*. F. 70—71°.

Homoanissäurereihe. Aus *p-Äthoxybenzoesäureäthylester*, Kp. 274—275°, Kp_{14}. 148—149°, D^{21}. 1,076, und CH_3MgJ erhält man das *p-Pseudoallylphenetol* (*p-Methovinylphenetol*), $C_{11}H_{14}O$, F. 27—28°, Kp_{15}. 113—114°, Kp. 234—235° (korr.). D^{31}. 0,969, n_D^{24} = 1,540 536, neben einem *Dimeren* vom F. 74°. — *p-Isopropylphenetol*, Kp. 220°, D^0. 0,9464, D^{23}. 0,9286, n_D^{24} = 1,4974, schwierig entäthylierbar. — *Äthoxyphenylaceton*, Kp. 270—272°, F. 41°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 314—21. 5/3.) DÜSTERBEHN.

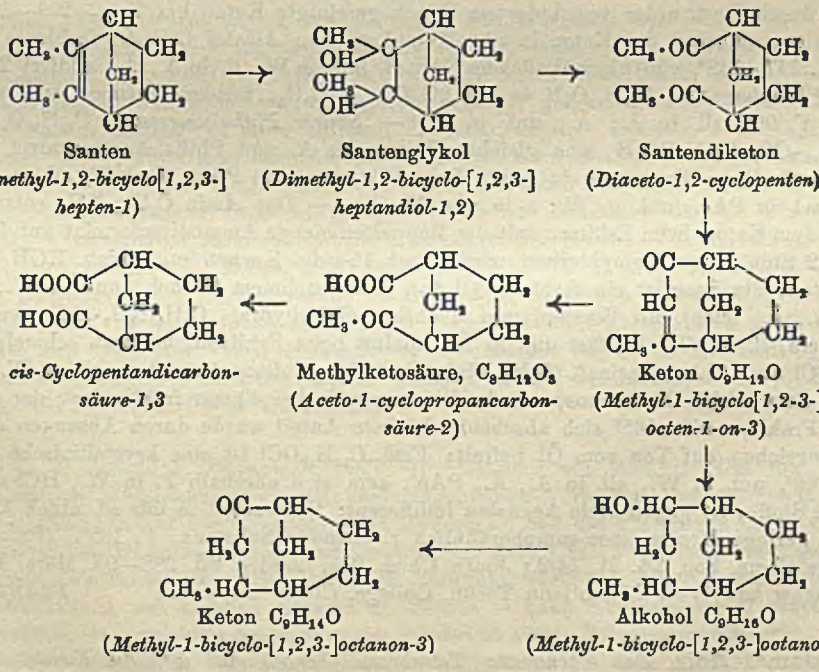
M. Daufresne, *Über das Jodhydrin und Methyljodhydrin des Esdragols.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 322—27. 5/3. — C. **1908**. I. 130.) DÜSTERBEHN.

M. Daufresne, *Über den Methyläther des sich vom Esdragol ableitenden Jodhydrins*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2J$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 327—30. 5/3. — C. **1908**. I. 130.) DÜSTERBEHN.

M. Daufresne, *Zusammensetzung des Esdragonöles.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 330—35. 5/3. — C. **1908**. I. 1057.) DÜSTERBEHN.

F. W. Semmler u. K. Bartelt, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über Derivate des Santens, im besonderen über das Santenglykol, $C_9H_{14}(OH)_2$, und über das ungesättigte Keton $C_9H_{12}O$, das sich aus dem Diketon $C_9H_{14}O_2$ bildet.)* (Fortsetzung von S. 836.) Das *Santen*, C_9H_{14}, steht in naher *Beziehung zum Camphen*, $C_{10}H_{16}$, obwohl bei ihm die Doppelbindung cyclisch, bei letzterem aber semicyclisch ist; so entspricht z. B. der Überführung des Camphens in Isoborneol und Campher die Umwandlung des Santens in Norisoborneol u. Norcampher. Dagegen gelingt die Aufsprengung des Fünfrings im Camphen weit leichter als im

Santen: Löst man letzteres in Aceton, gibt W. bis zu beginnender Trübung und dann allmählich die 1 Atom O entsprechende Menge $KMnO_4$ hinzu, so erhält man mit sehr guter Ausbeute das *Santenglykol*, $C_9H_{16}O_2$, das durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und deshalb zur Identifizierung des KW-stoffs besonders geeignet ist. Krystalle aus Ä.; F. 193°; Kp_{10}. 135°. Leitet man durch die mit H_2SO_4 versetzte Lsg. in viel W. einen Dampfstrom, so geht ein *Keton* $C_9H_{14}O$ über; Kp_{10}. 76—80°; D^{20}. 0,988; n_D = 1,479 80; ist mit Camphenilon, das bei dieser Rk. erwartet werden könnte, nicht identisch. — Das schon beschriebene *Dioxim des Santendiketons*, $C_9H_{14}(:N\cdot OH)_2$, liefert bei der Reduktion mit A. + Na eine *Base* $C_9H_{17}N$; Kp_{10}. 78—80°; D^{20}. 0,953; n_D = 1,498 56; Mol.-Refrakt. 42,79, ber. 42,82; F. des Pikrats 192°. — Das früher mittels Natriumäthylat dargestellte *Keton* $C_9H_{12}O$ läßt sich mit weit besserer Ausbeute (ca. 50%) durch 2-stdg. Erhitzen des Diketons mit dem doppelten Gewicht konz., alkoh. NH_3 auf 170° darstellen; die Fraktion vom Kp_{10}. 104—110° wird in das bei 205° schm. *Semicarbazon* übergeführt, welches dann bei der Zerlegung mit Phthalsäureanhydrid und Wasserdampf das reine Keton mit folgenden Konstanten ergibt: Kp_{10}. 104—105°; D^{20}. 1,029; n_D = 1,513 90; Mol.-Refrakt. 39,78, ber. 39,12. — Liefert bei der Reduktion mit Na + A. den ebenfalls schon früher erwähnten *Alkohol* $C_9H_{16}O$ (Kp_{10}. 100°; D^{20}. 1,012; n_D = 1,500 45; Mol.-Refrakt. 40,73, ber. 40,85), der sich zu dem entsprechenden, gesättigten *Keton* $C_9H_{14}O$ (Kp_{10}. 87—91°; D^{20}. 1,002; n_D = 1,485 19; Mol.-Refrakt. 39,49, ber. 39,51; F. des *Semicarbazons* 214°) oxydieren läßt. — Das ungesättigte Keton $C_9H_{12}O$ wird in Aceton von der 3 Atomen O entsprechenden Menge $KMnO_4$ zu einer *Methylketosäure* $C_8H_{12}O_3$ oxydiert; Kp_{10}. 173—175°; D^{20}. 1,150; n_D = 1,479 36; Mol.-Refrakt. 39,0, ber. 39,1. — *Semicarbazon*, $C_9H_{15}O_3N_3$. Nadeln aus A.; F. 182°. — Durch weitere Oxydation mit alkal. Bromlsg. geht diese S. in die bei 121° schm. *cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure* über.



Der genetische Zusammenhang zwischen den beschriebenen Substanzen, sowie

deren Konstitution und Nomenklatur erläutert obenstehende Übersicht, zu der nur noch bemerkt sei, daß das Santen als ein Dimethylbicyclohepten- und das Keton $C_9H_{12}O$ jetzt nicht mehr als ein Bicyclo-[2,2,2-]octen-, sondern als ein Bicyclo-[1,2,3-] octenderivat erscheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 866—71. 21/3. [Ende Februar.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

George Gerald Henderson u. **Isidore Morris Heilbron**, *Beiträge zur Chemie der Terpene.* Teil III. *Einige Oxydationsprodukte des Pinens.* (Fortsetzung von HENDERSON, GRAY, SMITH, Journ. Chem. Soc. London **83**. 1299; C. **1904**. I. 95.) Die *Säure* $C_9H_{15}\cdot CO_2H$ geht beim Kochen mit einer Lsg. der berechneten Menge PCl_5 in PAe. in das *Chlorid* $C_9H_{15}\cdot COCl$, farblose Fl., Kp_{30}. ca. 130°, über, das beim 24-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 100° das gebromte Chlorid $C_9H_{14}BrCOCl$ liefert. Letzteres wird durch W. zur *Säure* $C_9H_{14}Br\cdot CO_2H$, farblose Prismen aus verd. A., sll. in A., Ä., zwl. in W., zers., welche durch ihre Löslichkeit in Na_2CO_3 von einer geringen Menge der neutralen *Verb.* $C_{10}H_{15}OBr$, farblose Prismen aus A., F. 173°, zwl. in A., unl. in W., getrennt werden kann. Durch mehrstündiges Kochen mit wss. Na_2CO_3 wird die gebromte S. hydrolysiert; die eingeengte Lsg. wird angesäuert und ausgeäthert. — Der äth. Extrakt löst sich zum größten Teil in sd. W.; der zurückbleibende Teil ist die *Säure* $C_{10}H_{14}O_3$, Blättchen aus A., F. 144°, unl. in W., zwl. in A. Silbersalz, $Ag\cdot C_{10}H_{13}O_3$, farblose Nadeln aus W., swl. in W. Aus der wss. Lsg. krystallisiert beim Abkühlen die *Oxysäure* $C_9H_{14}(OH)CO_2H$, farblose Prismen, F. 227°, sll. in A., zl. in W., unl. in PAe., schm. beim Erwärmen unter W. zu einem Öl; Na-Salz, farblose Krystalle, ll. in W.; Ag-Salz, weißer, krystallinischer Nd.

Das früher beschriebene *Keton* hat die Zus. $C_9H_{14}O$, während bisher $C_{10}H_{14}O$ angenommen war; demnach kommt dem *Semicarbazon* die Formel $C_{10}H_{17}ON_3$ zu; das durch Dest. unter vermindertem Druck gereinigte Keton hat Kp_{757}. 209—210°. Natrium reduziert das Keton in sd. alkoh. Lsg. zum *Alkohol* $C_9H_{16}O$, farbloses Öl, Kp_{90}. 147—148°, von pinenähnlichem Geruch, unl. in W., ll. in A., Ä.; addiert 2 Br. — *Phenylurethan*, $C_{16}H_{21}O_2N = C_9H_{15}O\cdot CO\cdot NHC_6H_5$, farblose Prismen aus verd. A., F. 96°, sll. in A., Ä., unl. in W. — *Saurer Phthalsäureester*, $C_{17}H_{20}O_4 = C_9H_{15}\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, aus gleichen Teilen des A. und Phthalsäureanhydrid bei mehrstündigem Erwärmen in wenig Bzl., Blättchen aus PAe., F. 107°, sll. in A., Ä., wl. in PAe., unl. in W.; l. in wss. Na_2CO_3. — Das *Amin* $C_9H_{15}\cdot NH_2$ entsteht aus dem Keton beim Erhitzen mit der doppelten Menge Ammoniumformiat auf 165° in 12 Stdn.; das Formylderivat wird durch 15-stdg. Kochen mit alkoh. KOH gespalten; die Base ist ein farbloses Öl von unangenehmem Geruch, unl. in W., ll. in A., Ä., leicht mit Wasserdampf flüchtig. Chlorhydrat, $C_9H_{15}NH_2\cdot HCl$, weiße Nadeln, ll. in W., A., fast unl. in Ä.; spaltet beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, NH_4Cl ab. Chloroplatinat, $(C_9H_{15}NH_2)_2\cdot H_2PtCl_6$, gelbliche Blättchen, zll. in W. — Das chlorhaltige Oxydationsprod. des Pinens wurde bei 40 mm fraktioniert; der aus der Fraktion 160—165° sich abscheidende feste Anteil wurde durch Absaugen und Aufstreichen auf Ton vom Öl befreit: *Verb.* $C_{10}H_{15}OCl$ ist eine krystallinische M., F. 168°, unl. in W., sll. in A., Ä., PAe.; zers. sich oberhalb F. in W., HCl und ölige Stoffe; ist gegen viele Agenzien indifferent; Na erzeugt in der sd. alkoh. Lsg. eine geringe Menge einer campherähnlich riechenden Substanz, F. 165°. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 31. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 288—95. März. The Glasgow and West of Scotland Techn. College. Chem. Departm.) FRANZ.

James Moir, *Das sogenannte „Tetrabromdiphenochinon" und die Konstitution des Cörulignons.* (Forts. von Proceedings Chem. Soc. **22**. 110; C. **1906**. II. 247.)

Vf. hat die Einw. von Reduktionsmitteln auf MAGATTIS Verb. studiert. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 308. 30/12. 1907.) FRANZ.

Alex. Mc Kenzie und **Henry Wren**, *Die Darstellung von l-Benzoin.* Die Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf rac.- und l-Mandelsäureamid führt im Sinne der Ketonsynthese von BÉIS (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 575; C. **1903**. II 1110) zum rac.- und l-Benzoin. 48 g *rac.-Mandelsäuremethylester*, nach FISCHER-SPEIER dargestellt, Kp_{12}. 135—136°, und 80 ccm A. sättigt man zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und dann in einer Kältemischung mit trockenem NH_3; nach 3 Tagen haben sich 35 g *rac.-Mandelsäureamid*, Blättchen aus Bzl., F. 133—134°, wl. in Ä., abgeschieden. 5 g des Amids trägt man innerhalb 20 Minuten in eine Lsg., welche aus 4,7 g Magnesium, 40 g Jodbenzol und 75 ccm Ä. hergestellt wurde, kocht nach Beendigung der Rk. 8 Stunden lang, fügt dann Eis und verd. Schwefelsäure hinzu, zieht mit Bzl. aus, behandelt den Extrakt mit Wasserdampf und krystallisiert das zurückbleibende *Benzoin* aus Methylalkohol um, wobei Nadeln, F. 132,5—133,5°, erhalten werden. Ausbeute 1,3 g. — *l-Mandelsäuremethylester*, F. 54—55°, Kp_{12}. 135°. — *l-Mandelsäureamid*, $C_8H_9O_2N$, Blättchen aus Bzl., F. 122 bis 122,5°, $[\alpha]_D^{12} = -72,4°$ (c = 0,6112 in Aceton). — *l-Benzoin*, $C_{14}H_{12}O_2$, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 131—132,5°, ll. in Aceton, h. A., h. Methylalkohol, $[\alpha]_D^{12} = -117,5°$ (c = 1,2508 in Aceton); liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Benzil. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 25. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 309—14. März. London. BIRKBECK College.) FRANZ.

G. Bargellini u. **C. Gialdini**, *Einwirkung des Ozons auf das Santonin.* Vff. haben durch eine Lsg. von 10 g Santonin in trockenem Chlf. etwa 40 Stdn. unter Ersatz des verdampfenden Chlf. einen Strom von schwach ozonisiertem Sauerstoff geleitet. Dabei wurde neben unverändertem Santonin nach dem Eindampfen eine Lsg. von stark saurer Rk. erhalten, die $KMnO_4$ entfärbt, w. FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. $AgNO_3$ reduziert, mit Jod und KOH CHJ_3 liefert u. mit Phenylhydrazinacetat das *Hydrazon*, $C_{15}H_{20}O_5(N_2HC_6H_5)_2$, gelbe Krystalle, gegen 70° erweichend u. bei 100° zu einer tiefroten Fl. schm., ergibt. Dieselbe *Verb.* $C_{15}H_{20}O_7$ entsteht auch, wenn man ozonisierten O auf eine schwachalkal. Lsg. von Natriumsantoninat einwirken läßt. Das Licht spielt bei dieser Rk. keine Rolle, da auch in der Dunkelkammer Ozon in gleicher Weise auf Santonin wirkte. Die Verb. $C_{15}H_{20}O_7$ ist offenbar identisch mit der Ketonsäure der gleichen Formel, die ANGELI und MARINO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 159; C. **1907**. I. 1333) aus Santonin, bezw. Santoninsäure durch mäßige Oxydation mit $KMnO_4$ erhalten hatten. Vff. verweisen noch darauf, daß HARRIES und NERESHEIMER (S. 522) bei Einw. von Ozon auf Pinen ebenfalls die bei mäßiger Oxydation mit $KMnO_4$ entstehende Pinonsäure erhalten hatten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 248—49. 1/3. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

I. W. Brandel, *Pflanzenfarbstoffe.* (Fortsetzung von S. 470). Um das Verhalten von Blütenfarbstoffen mit dem allgemeinen Verhalten von Chinonen und Hydrochinonen auf der Grundlage der Hypothese, daß die Färbungen durch Chinhydrone hervorgerufen werden, zu vergleichen, stellte Vf. Verss. mit einer großen Anzahl von Blüten an. Die erhaltenen Resultate, zugleich mit den in der Literatur verzeichneten, von anderen Autoren an Blüten — ohne Kenntnis der Chinhydronhypothese — gemachten Beobachtungen werden in einer „Botanischen Klassifikation" zusammengestellt, in der die verschiedenen geprüften Pflanzen nach Familien angeordnet sind. Die Einzelheiten der Unters. lassen sich im Auszuge nicht wieder-

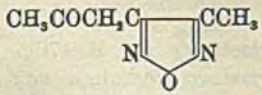
geben, ihretwegen muß auf das Original verwiesen werden. (Pharmaceut. Review **26**. 65—73. März.) HELLE.

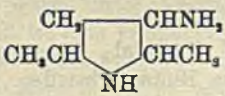
L. Marchlewski und **J. Robel**, *Studien über die färbenden Substanzen in der Chlorophyllgruppe.* Vgl. S. 1058. Vff. nennen das aus Chlorophyllsg. durch Einw. von gasförmiger HCl erhaltene Sediment *Phyllogen.* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 1037—39. Dezember.) JOST.

Beintker, *Zur Wirkung verschiedener Reduktionsmittel auf Verbindungen des Hämoglobins.* Untersucht wurden Schwefelammonium, Natriumhypophosphit, Natriumhydrosulfit, Hydroxylaminchlorhydrat, H_2S, Ferrotartrat in ammoniakalischer Lsg. und $SnCl_2$. Nach den Ergebnissen der Verss. ist das hydroschwefligsaure Natrium ein in seiner Wrkg. dem Ammoniumsulfid und Ferrotartrat gleichwertiges Reduktionsmittel für Blut. Seine Vorzüge sind folgende: es vermehrt die Blutmenge nicht bedeutend u. gibt eine klare, farblose Lsg. Vf. empfiehlt daher dieses Salz als Reduktionsmittel für Blut beim spektroskopischen Blutnachweis. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **35**. 262—65. April. Köln. Bakteriol. Lab. der Stadt.) PROSKAUER.

A. Bourguignon, *Reduktion des Furfurans.* Bei der Reduktion von 50 g *Furfuran* nach SABATIER und SENDERENS mit H_2 und Ni während 6 Stunden bei 170° blieben 17 g Furfuran unangegriffen, während 6 g *Tetrahydrofurfuran* und 4 g *n. Butylalkohol* entstanden. Außerdem aber scheint die Ringsprengung von einer B. niedriger, gesättigter KW-stoffe begleitet zu sein. *Tetrahydrofurfuran*, C_4H_8O, farblose, bewegliche Fl., Kp_{760}. 64—65°, F. —65°, von durchdringendem Geruch und brennendem, ein wenig bitterem Geschmack, zl. in W., l. in organischen Mitteln. D^{21}_4. 0,888 ± 0,002, n_D^{21} = 1,40762, Mol.-Refr. 19,98. Mit Brom entsteht *Tetramethylenbromid*, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, Fl., Kp_{15}. 78° wohl nach vorheriger B. des Bromhydrins, $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 87—93. Februar 1908. [Juli 1907.] Bruxelles. Lab. de chimie générale de l'Univ.) LEIMBACH.

E. Morelli und **G. Marchetti**, *Untersuchungen über die Nitrosopyrrole.* Das von ANGELI und MARCHETTI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 271; C. **1907**. I. 1499) beschriebene *Trioxim*, $CH_3C(NOH)CH_2C(NOH)C(NOH)CH_3$, verliert leicht, wie Vff. bestätigen konnten, 1 Mol. W. unter B. eines *Furazans*, $C_6H_9O_2N_3$, der bereits angegebenen Konstitution. Dieses spaltet sich beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Hydroxylamin und das *Keton* (Formel I.), das mit Jod und KOH CHJ_3 gibt u. mit Hydroxylamin das Furazan zurückbildet. Mit Reduktionsmitteln liefert das Trioxim an Stelle des zunächst wohl entstehenden Triamins, $CH_3CH(NH_2)CH_2 \cdot CH(NH_2)CH(NH_2)CH_3$, unter Abspaltung eines Mol. NH_3 wohl das *α,α-Dimethyl-β-aminopyrrolidin* der Formel II. Denn das Chlorhydrat der so erhaltenen Base ist

I. 

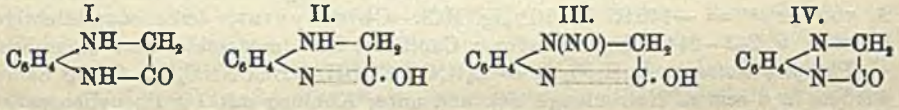
II. 

in verd. wss. Lsg. beständig gegen $KMnO_4$ und gibt mit $NaNO_2$ unter N-Entw. ein Nitrosamin. Vff. verweisen noch auf die große Tendenz des Trioxims, heterocyclische Fünfringe zu bilden.

Experimenteller Teil. *Anhydrid des Trioxims (Furazans).* Darst. 70 g einer sehr konz. NaOH-Lsg. wurden unter Kühlung zu 90 g Hydroxylaminchlorhydrat gefügt und die Lsg., immer unter Kühlung, zur alkoh. Lsg. des aus 30 g

Dimethylpyrrol gewonnenen Nitrosoprodukts gegeben. Aus der Lsg. läßt sich das Trioxim, F. des reinen Prod. 159°, gewinnen, das beim Einengen im Vakuum auf dem Wasserbade das Anhydrid, F. 84°, bildet. Dieses (1 g) gibt beim Erhitzen über 1 Stunde mit 6 ccm 25%ig. H_2SO_4 und ebensoviel W. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler das *Keton* (I.) $C_6H_8O_2N_2$, weiße Nadeln, F. 19°; liefert in wss. Lsg. mit KOH u. Jod CHJ_3. Bildet mit Hydroxylamin und Na_2CO_3 das Anhydrid zurück und gibt mit Semicarbazidchlorhydrat in wss. alkoh. Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat das *Semicarbazon*, $C_6H_8N_2O(N_2HCONH_2)$, Krystalle (aus A.), F. 188°. — Mit Na und A. gibt das Trioxim eine Base, deren *Pikrat*, gelbe Prismen (aus sd. W.), gegen 220° sich verändernd und bei 242° unter Zers. schm., wl. in sd. W., fast unl. in A., sich in der Wärme leicht hydrolysierend, der Zus. $C_6H_{14}N_2, 2C_6H_3O_7N_3$ entsprach. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 250—54. 1/3. Florenz. Chem.-pharmazeut. Lab. K. Inst. f. höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

Sigmund Motylewski, *Dihydrooxychinoxalin*. Die von HINSBERG unter Anwendung von Chloressigester vergeblich versuchte Synthese des *2-Oxy-3,4-dihydrochinoxalins* (I. oder II.) gelingt mit einer Ausbeute von ca. 34% der verwendeten Base, wenn man ein Gemisch von o-Phenylendiamin mit Chlor- oder Bromessigsäure in Ggw. von Zinkstaub schüttelt, nach Ablauf der ersten heftigen Einw. noch 1 Stde. erwärmt und das Prod. dann mehrmals mit h. W. auszieht. Verfilzte, bei 96—97° schm. Nadeln, die 1 Mol. H_2O enthalten, das sie über H_2SO_4, beim Erwärmen auf 50° oder 2-maligem Umlösen aus Bzl. verlieren. Das wasserfreie Prod. schm. bei 132—133°, ist in h. W., Bzl., Chlf., A. ll., in Ä. schwerer und in Lg. zwl.; mit SS. und Alkalien bildet es Salze, von welchen die ersteren ziemlich beständig, die letzteren aber zersetzlich sind; Au-, Pt- und Ag-Salze reduziert es partiell zu Metall; beim Schmelzen mit Kalium entstehen, neben Essigsäure, kleine Mengen eines Indolderivats. — Ferrocyanat, $C_8H_8ON_2, H_4Fe(CN)_6$. Blättchen. — *Acetylderivat*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$. Nadeln aus Essigester; F. 166°; die Lsg. in HCl färbt sich nach einigen Tagen unter Verseifung rot. — *Benzoylderivat*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$. Mkr. Nadeln aus Bzl; F. 210—211°. — Bei der Einw. von $NaNO_2$ + HCl auf die wss. Lsg. der Base $C_8H_8ON_2$ entsteht das *Nitrosoderivat* III.; gelbe, prismatische Nadeln aus A., die sich bei 164° unter partieller Zers. in eine weiße M. verwandeln u. bei 210° geschm. sind; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit KOH vorübergehend rot. — Wird das wasserhaltige Oxydihydrochinoxalin einige Stunden auf 125° erhitzt, so verliert es das Krystallwasser und dann auch zwei Atome Wasserstoff unter B. einer gelben, amorphen, bei 264° unter Zers. schm. *Verb.* $C_8H_6ON_2$



(IV. oder V.). — Eine ähnliche Substanz hat HINSBERG aus dem *Oxydihydrotoluchinoxalin* gewonnen; seine Vermutung, daß hierbei eine Verschiebung der Methylgruppe eintritt, muß jetzt jedoch als wenig wahrscheinlich gelten. — Eine mit der gelben isomere farblose *Verb.* $C_8H_6ON_2$ erhielt Vf. bei der Oxydation des Oxydihydrochinoxalins mit $KMnO_4$, sowie bei raschem Destillieren desselben oder längerem Kochen mit A. + Tierkohle. Nadeln aus W.; F. 269°; wl. in organischen Solvenzien, dagegen l. in Alkalien und SS. (in letzteren unter B. gelber, leicht dissoziierender Salze). — Ag-Salz, $C_{16}H_{10}AgN_4O_4, Ag_2O$. Weißer, in Ammoniak fast unl. Nd. — Das grüne Cu-Salz, $C_{16}H_{10}Cu_3N_4O_2, 2CuO$, ist in der Hitze teilweise unzers. flüchtig, in Ammoniak und SS. ll.; beim Erhitzen mit W. zerfällt es unter Abscheidung von CuO und Rückbildung seiner Muttersubstanz.

Oxydiert man mit W. angerührtes Oxydihydrochinoxalin mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ oder behandelt die farblose Verb. $C_8H_6ON_2$ mit salpetriger S., bezw. Acetanhydrid + Na-Acetat, so entsteht *o-Phenylenoxamid* (VI.); Nadeln aus W.; F. 410°; gibt mit ammoniakal. $AgNO_3$, resp. Cu-Acetat die Salze $2C_{16}H_{10}Ag_4N_4O_5 + 4^1/_2 H_2O$ und $C_{16}H_{10}N_4O_4Cu, 3CuO$. — Von PCl_5 wird das o-Phenylenoxamid, wie auch die farblose Verb. $C_8H_6ON_2$ in *2,3-Dichlorchinoxalin* (VII.) übergeführt; Nadeln aus

V. $C_6H_4<\begin{matrix}N-CH\\ \|\\ N-C\cdot OH\end{matrix}$ VI. $C_6H_4<\begin{matrix}NH-CO\\ |\\ NH-CO\end{matrix}$ VII. $C_6H_4<\begin{matrix}N=C\cdot Cl\\ |\\ N=C\cdot Cl\end{matrix}$

W. oder Bzl.; F. 149—150°. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 32; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 800—5. 21/3. [10/1.*] Krakau. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Felix Ehrlich, *Über die Spaltung racemischer Aminosäuren mittels Hefe. II.* (Mitbearbeitet von **A. Wendel.**) (Vergl. Biochem. Ztschr. **1**. 8; C. **1906**. II. 501.) Die Spaltung gelang nach der früher beschriebenen Methode weiterhin beim *Phenylalanin*, *Serin*, der *α-Aminophenylessigsäure* und der *α-Aminomethyläthylessigsäure*. Da bei letzteren beiden Substanzen Vergleichsangaben über die Aktivität nicht vorliegen, so bleibt es in diesen Fällen zweifelhaft, ob die Spaltung ganz vollständig verlaufen ist. Aus *β-Aminobuttersäure* ließ sich mit Hilfe von Hefe überhaupt keine aktive S. gewinnen. — Es hat sich von neuem gezeigt, daß bei der Vergärung mit Hefe nicht ausschließlich eine optische Komponente angegriffen wird, sondern stets auch ein Teil des Antipoden. Vorteilhaft verwendet man für die Verss. Hefen von geringem N-Gehalte.

d-Phenylalanin, $C_9H_{11}O_2N$. 10 g synthetisches Phenylalanin lieferten 3,2 g reine aktive Aminosäure, $[\alpha]_D^{20} = +34,56°$ in wss. Lsg., $[\alpha]_D^{20} = +6,86°$ in 20%ig. HCl. — *Optisch-aktive α-Aminophenylessigsäure*, $C_8H_9O_2N$. (Über die Überführung der Aminophenylessigsäure in Benzylalkohol und Benzaldehyd mittels Hefe vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1047; C. **1907**. I. 1346.) Die bei verschiedenen Verss. erhaltenen SS. zeigten sehr wechselnde Drehungswerte; die zuerst abgeschiedene Krystallmasse war sogar häufig inaktiv, selbst dann, wenn zur Verhinderung einer Wiederracemisierung das Eindampfen nach der Vergärung in ammoniakal. Lsg. vorgenommen wurde. Die höchste beobachtete Drehung war: $[\alpha]_D^{20} = -90,35°$ in wss. Lsg.; $[\alpha]_D^{20} = -144,83°$ in 10%ig. HCl. Von dieser Säure erforderte 1 Teil 177 Teile W. von 14° zur Lsg. Beim Kochen mit 10%ig. HCl wird sie ziemlich rasch racemisiert. Sie schmilzt im offenen Röhrchen bei 293°, im geschlossenen bei 303—305° unter Aufschäumen. Zu der Darst. der folgenden Derivate diente eine S. von $[\alpha]_D^{20} = -140,95$ in 10%ig. HCl. Chlorhydrat, derbe, durchsichtige Prismen, F. 242—244° (Zers.) in offener Capillare, 235° im geschlossenen Röhrchen. — *Phenylcyanatverb.*, $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5CH(COOH)\cdot NHCONHC_6H_5$. 0,85 g Säure werden in 6 ccm n. Natronlauge gel. und unter Kühlung mit 1 g Phenylisocyanat versetzt. Der abgeschiedene Phenylharnstoff wird abfiltriert, das Filtrat mit HCl angesäuert. Farblose Nädelchen aus 50%ig. A., schm. bei 168° unter Schäumen. Fast unl. in W., ll. in A. $[\alpha]_D^{20} = -129,27°$ in $^1/_2$-n. Natronlauge. — *l-Diphenylhydantoin* (s. nebensteh. Formel), $C_{15}H_{12}O_2N_2$, durch mehrfaches Eindampfen der vorigen Verb. mit viel verd. HCl. Feine Nädelchen, F. 191°, wl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte, l. in w. W., A., Chlf., Bzl. Die alkoh. Lsg. dreht links. — *Optisch-aktive α-Aminomethyläthylessigsäure* (*Isovalin*), $C_5H_{11}O_2N = (C_2H_5)(CH_3)C\cdot(NH_2)\cdot COOH$. Zur Darst. der inaktiven S. diente das wie folgt abgeänderte Verf. von SLIMMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 406; C. **1902**. I. 575): In einer Lsg. von 100 g Methyläthylketon in 800 ccm Ä.

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH\cdot CO\\ |\qquad\quad |\\ NH\qquad |\\ |\qquad\quad |\\ CO\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$$

werden 100 g fein gepulvertes KCN suspendiert und dazu unter Kühlung 111 ccm HCl (D. 1,19) zugetropft. Nach einigem Stehen wird die äth. Lsg. vom KCl abgegossen, der Ä. im Vakuum verdampft und die hinterbleibende hellgelbe Fl. mit 240 ccm 10%ig. alkoh. NH_3 5 Stunden im Autoklaven auf 50—60° erhitzt. Dann werden unter Kühlung 100 ccm konz. HCl zugefügt und nach einiger Zeit nach Zusatz von weiteren 100 ccm HCl das Ganze auf dem Dampfbade erhitzt. Nach mehrmaligem Eindampfen mit frisch zugegebener HCl bringt man im Vakuum bei 50° zur Trockne, nimmt zur Abtrennung vom gebildeten NH_4Cl in absol. A. auf und löst endlich den Rückstand der alkoh. Lsg. in viel W. Nach Entfernung des Chlors mit PbO wird wiederum eingedampft und der gelbliche Rückstand aus heißgesättigter wss. Lsg. mit absol. A. gefällt. Ausbeute 77 g. — Bei den Spaltungsverss. wurden auch hier SS. mit stark wechselnden, immer ziemlich niedrigen Drehungswerten erhalten. Es erwies sich als vorteilhaft, die vergorenen Lsgg., welche die aktive S. enthielten, unter Zugabe von NH_3 einzudampfen. Die höchste beobachtete Drehung betrug: $[\alpha]_D^{20} = -9{,}10°$ in wss. Lsg., $[\alpha]_D^{20} = -6{,}11°$ in 20%ig. HCl. Die salzsaure Lsg. der aktiven S. zeigt auch nach 10-stdg. Kochen keine wahrnehmbare Drehungsverminderung, dagegen wird die freie S. beim Kochen ihrer wss. oder alkoh. Lsg. leicht racemisiert. Die aktive S. ist ll. in W., das Cu-Salz ist ll. in CH_3OH und A. — Bei Verss. zur Spaltung der *β-Amino-n-buttersäure* zeigte sich, daß die S. zwar stark von Hefe verbraucht wird, die zurückgewonnene S. erwies sich aber als inaktiv. Es scheint demnach der Abbau dieser S. bei der Gärung symmetrisch zu erfolgen. — *d-Serin.* 10 g d,l-Serin lieferten 2,5 g reines d-Serin, F. 223—224° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = +6{,}67°$ in wss. Lsg., $[\alpha]_D^{20} = -14{,}14°$ in n. HCl. Daß bei der Spaltung mit Hefe das d-Serin zurückbleibt, kann als ein weiterer Beweis dafür betrachtet werden, daß das l-Serin die in der Natur vorkommende Form dieser Aminosäure ist, da die Hefe stets die natürliche Komponente eines Racemkörpers bevorzugt. (Biochem. Ztschr. **8.** 438—66. 4/3. [10/1.]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908.** 198—222. März. Berlin. Inst. für Zuckerindustrie.)

MEISENHEIMER.

Felix Ehrlich und **Adolf Wendel**, *Zur Kenntnis der Leucinfraktion des Eiweißes.* (Vgl. EHRLICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37.** 1809; **40.** 2538; C. **1904.** I. 1645; **1907.** II. 388.) Reindarstellung von l-Leucin aus Eiweiß. 250 g *Ovalbumin* wurden durch Kochen mit verd. H_2SO_4 hydrolysiert, die H_2SO_4 mit Barytwasser entfernt u. das Ganze bis zur Krystallisation des Tyrosins eingedampft. Nach dessen Abtrennung und weiterem Eindampfen krystallisierten 55 g rohes *Leucin.* Diese wurden in 2 l W. gel., mit Tierkohle behandelt und durch Kochen mit $CuCO_3$ in das Cu-Salz übergeführt. Den nach dem Eintrocknen hinterbleibenden Rückstand des tiefblauen Filtrats kochte man zur Entfernung des Isoleucin- und Valinkupfers erschöpfend mit Methylalkohol aus, vereinigte den ungel. Anteil mit dem vorher abgesaugten Cu-Salz u. zerlegte es mit HCl. Aus der Lsg. wurde das Cu mit H_2S entfernt, das Filtrat zur Vertreibung der HCl wiederholt eingedampft und schließlich von neuem mit $CuCO_3$ gekocht. Das erhaltene Cu-Salz wurde wiederum mit Methylalkohol extrahiert und der unl. Teil weiter behandelt. Nach noch zweimaliger Wiederholung dieser Operationen blieben schließlich 1,1 g reines, umkrystallisiertes l-Leucin; F. 295°; l. in 45 Tln. W. von 20°. $[\alpha]_D^{20} = -10{,}42°$ in wss. Lsg., $[\alpha]_D^{20} = +15{,}53°$ in 20%ig. HCl. — Nach dem gleichen Entmischungsverf. ließen sich aus 250 g *Casein* nach der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 5,2 g reines l-Leucin gewinnen, davon 3,8 g aus dem zunächst auskrystallisierten Rohleucin u. 1,4 g aus der nach dem FISCHERschen Esterverf. aufgearbeiteten Mutterlauge. Analog lieferten 3 kg obergäriger Brauereihefe der Rasse XII nach der Selbstverdauung etwa 2 g reines l-Leucin; hier war die ganze M. nach der FISCHERschen Methode behandelt worden. — d- und l-Leucin werden durch 24-stdg. Kochen mit

33%ig. H_2SO_4 oder konz. HCl nicht racemisiert. — Es ist in diesen Verss. zum ersten Male gelungen, reines Leucin, dessen Drehung in wss. und salzsaurer Lsg. vollkommen mit dem aus synthetischem Leucin durch Spaltung erhaltenen übereinstimmt, aus natürlichen Stoffen in der ursprünglichen, aktiven Form zu isolieren. Die Ausbeute betrug im höchsten Falle 2%; trotzdem bei der Verarbeitung sicherlich Verluste stattgefunden haben, darf man doch wohl schließen, daß die früheren Schätzungen über den Gehalt der natürlichen Proteine an eigentlichem Leucin bedeutend zu hoch gegriffen waren.

Zur Kenntnis des Isoleucins. Melasseschlempen verschiedener Herkunft geben sehr wechselnde Ausbeuten an Rohleucin, im Durchschnitt 1—2% der Trockensubstanz der Strontianentzuckerungslaugen. Eine aus den Melasserückständen mehrerer Fabriken dargestellte Probe *Isoleucin* zeigte genau die früher angegebenen Eigenschaften. — Nickelsalz, $(C_6H_{12}NO_2)_2Ni$. Bläulichgrüne Blättchen aus W., viel schwerer l. in W. als das Kupfersalz, etwa ebenso l. wie letzteres in A., CH_3OH, Benzylalkohol. Das Kobaltsalz bildet undeutlich krystallinische, rötliche Blättchen, wl. in W., l. in Alkoholen. — Zur Gewinnung des Isoleucins kommen bisher nur Strontianmelasseschlempen als Rohmaterial in Betracht. Aus natürlichen Eiweißstoffen erhält man, wie schon FISCHER angegeben und wie neue Verss. mit *Casein*, *Ovalbumin*, *Schwamm* und *Horn* bestätigen, stets ein nach den bisherigen Methoden nicht trennbares Gemisch von Isoleucin mit *Valin*. Eine Möglichkeit zur *Trennung beider Aminosäuren* bietet sich auf folgendem Wege: Man erhitzt das Gemenge längere Zeit im Autoklaven unter 10—14 Atmosphären Druck mit Barytwasser. Dabei wird d-Valin völlig racemisiert, d-Isoleucin etwa zur Hälfte in *d'-Alloisoleucin* verwandelt. Die Cu-Salze der beiden letzteren lösen sich ziemlich leicht in Alkoholen (1 : 55 in Methylalkohol bei 17°, 1 : 476 in 99%ig. A. bei 18°), das r-Valinkupfer dagegen sehr schwierig (1 : 3644 in CH_3OH bei 20°, 1 : 9230 in 96%ig. A. bei 21°). Auf Grund dieser Löslichkeitsunterschiede der Kupfersalze gelang es in Kombination mit dem früheren Verf., die Leucinfraktion aus Casein u. Hefeeiweiß fast vollständig in ihre reinen Komponenten zu zerlegen, nämlich in l-Leucin, dl'-Valin und ein Gemisch von d-Iso- und d-Alloisoleucin. Die Ausführung war folgende: Das aus den methylalkohollöslichen Kupfersalzen erhaltene Gemisch von d'-Isoleucin und d-Valin wurde mit Barytwasser 20 Stunden lang erhitzt, die nach Entfernung des Baryts wiedergewonnenen Aminosäuren in die Cu-Salze verwandelt u. das Gemisch von diesen mit CH_3OH in der Kälte geschüttelt oder mit A. ausgekocht, bis das Cu-Salz des r-Valins fast rein zurückblieb. Zur näheren Identifizierung des Valins u. Isoleucins wurde dann noch die Spaltung der umgelagerten Aminosäuren mittels Hefegärung vorgenommen, die zur Gewinnung von fast reinem l-Valin und d-Alloisoleucin führte. Es wurde gewonnen: Aus 250 g Casein 0,5 g d-Alloisoleucin (F. 280°; $[\alpha]_D^{20} = -34{,}38°$ in 20%ig. HCl) und 0,3 g l-Valin ($[\alpha]_D^{20} = -31{,}2°$ in 20%ig. HCl). Aus 9 kg Hefe 0,6 g d-Alloisoleucin (F. 280°; $[\alpha]_D^{20} = -35{,}7°$) u. 1,2 g l-Valin (F. 293°; $[\alpha]_D^{20} = -27{,}62°$). (Biochem. Ztschr. **8**. 399—437. 4/3. [10/1.]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 294—326. Berlin. Inst. f. Zuckerind.) MEISENHEIMER.

E. **Wedekind**, *Eiweiß und Chlorophyll im Lichte der modernen Chemie.* Kurze, leichtverständliche Schilderung der neuesten Errungenschaften u. des gegenwärtigen Standes unserer Kenntnisse auf diesen Gebieten. (Aus der Natur **3**. 526—32. [Dezember 1907.] Sep. v. Vf.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

D. Spence, *Analyse des Latex von Ficus Vogelii und des aus demselben dargestellten Memleku-Kautschuks.* Vf. vertritt die Anschauung, daß der Erfolg der Kautschukproduktion in der Zukunft wesentlich von der Nutzbarmachung jeder natürlichen Kautschukquelle abhängen wird, und glaubt, daß eingehende Unterss. der Milchsäfte zu der für die Ausnutzung weniger ergiebiger Kautschukquellen notwendigen Erkenntnis führen werden. Ein als Kautschukproduzent seit langem bekannter Baum, der reichliche Mengen Kautschukmilch liefert u. in großen Beständen in Französisch Guiana, an der Goldküste und in Liberia vorkommt, ist Ficus Vogelii. Der aus dem Latex gewinnbare Kautschuk ist aber sehr harzreich u. deshalb von geringem Handelswert.

Kautschukmilchsäfte werden am besten sofort an der Produktionsstätte untersucht. Wenn dies nicht möglich ist, so ist es für die chemische Unters. wesentlich, daß der Milchsaft in sterilen Gefäßen aufgefangen, mit Formalin (ca. 30 g pro l) oder einem anderen starken Konservierungsmittel versetzt und in vollkommen gefüllten, hermetisch verschlossenen Flaschen befördert wird. Die Unterss. des Vf. wurden mit so behandeltem Latex von Ficus Vogelii aus dem botanischen Garten in Aburi ausgeführt. Da sich der Latex schon bei der Ankunft in halbkoaguliertem Zustande befand, konnte die vom Vf. angegebene dialytische Methode (S. 743) nicht angewendet werden. Es wurde deshalb durch Erhitzen auf dem Wasserbade vollkommen koaguliert und der ausgeschiedene Kautschuk und die Mutterlauge gesondert untersucht. Die Ausbeute an technisch reinem (vgl. S. 744) trocknem Kautschuk betrug bei zwei untersuchten Proben 33,8 u. 32,4%. Dieser enthielt: Reinkautschuk 64,36 u. 59,08%, Harze 32,90 u. 37,84%, N 0,305 u. 0,287% (als Protein 1,9 u. 1,8%), Mineralsubstanz (Asche) 2,54 u. 3,26%, unlösliche Substanz 2,54 und 3,26% (darin N 5,6 u. 4,3%). Die physikalischen Eigenschaften der Produkte sind die eines sehr minderwertigen Kautschuks. Sie besitzen geringe Zähigkeit und werden schon bei wenig erhöhter Temperatur weich und klebrig, was zweifellos auf die Beschaffenheit der vom Vf. schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 999; C. **1907**. I. 1207) untersuchten Harze zurückzuführen ist. Eine mkr. Unters. dünner Schnitte des gewaschenen trockenen Kautschuks zeigte, daß die Harze in Form weißer, amorpher Körner durch die feste M. verteilt sind, von denen nicht angenommen werden kann, daß sie im ursprünglichen Latex in den Kautschukkügelchen gelöst gewesen sind. Die Asche besteht hauptsächlich aus Mg und Spuren von Fe, Ca u. K, sowie einer kleinen Menge Phosphorsäure. Chloride, die im Latex in großer Menge enthalten sind, fehlen im gut gewaschenen Prod. vollkommen. (Kriterium der Vollständigkeit des Auswaschens.) Die Unters. der Mutterlaugen ergab folgendes: Gesamttrockenrückstand 3,1 u. 3,95%, Asche in den Mutterlaugen 1,05 u. 1,24%, Asche in den Trockenrückständen 32,67 und 31,42%, N in den Mutterlaugen 0,0095 u. 0,0196%, N auf die Trockensubstanz ber. 0,307 u. 0,49%. Die Asche enthält: MgO 16,82 u. 28,97%, CaO 3,2 u. 3,2%, Fe_2O_3, Al_2O_3 1,1 u. 1,6%, K_2O 30,4 u. 29,3%, Cl′ 50,4 u. 35,9%, CO_3'' nachgewiesen aber nicht bestimmt. Aus den Mutterlaugen scheidet sich beim Stehen eine krystallinische Substanz aus, die als äpfelsaures Mg identifiziert wurde. Auch scheint im Latex ein glucosidartiger Körper enthalten zu sein. Auffallend ist der äußerst geringe N-Gehalt der Mutterlaugen. Die Hauptmenge des N befindet sich im gewaschenen Kautschuk, u. zwar sicher als Protein. Die Natur des l. oder nicht koagulierbaren N in den Mutterlaugen konnte nicht festgestellt werden. (Liverpool Univ. Inst. of Commercial Research in the Tropics. Ber. Nr. 19. Sep. v. Vf.) ALEXANDER.

D. Spence, *Die sogenannte Karite-Gutta aus Sierra Leone.* Bei der Unters. einer Probe guttaartiger Substanz aus Sierra Leone erhielt Vf. Resultate, die darauf hindeuten, daß das von Butyrospermum Parkii stammende, *Karite-Gutta* genannte Prod. vorliege. Es beginnt schon bei 35° plastisch zu werden und ist bei 75° sehr weich und klebrig. Das getrocknete Prod. enthält: Gutta 18,4%, Harze (acetonl. Anteile) 75,7%, Asche (hauptsächlich Ca, Mg u. K neben Spuren von Fe, Al sowie Sulfate, aber keine Chloride oder Phosphate) 1,0%, unl. Substanz 5,6%. Der unl. Anteil enthält 11% N, was nach der üblichen Berechnungsweise ca. 70% Protein entspricht. Vf. hält diesen unl. Anteil, wie den des Kautschuks für ein vegetabilisches Protein. Durch Verseifen der Harze mit alkoh. KOH wurde Zimtsäure erhalten. Die aus der Lsg. des harzfreien Prod. in Chlf. durch A. gefällte Substanz verhält sich mehr kautschuk-, als guttaartig. Ähnliche Substanzen hat FENDLER (Gummi-Ztg. **20.** 868. 921; C. **1906.** II. 259) aus Karite-Gutta isoliert und in denselben einen großen Gehalt an O und Asche ermittelt. (Liverpool Univ. Inst. of Commercial Research in the Tropics, Ber. Nr. 19. Sep. v. V.) ALEXANDER.

D. Spence, *Über einen besonderen Fall der Verfälschung des sogenannten „Block Plantation Rubber".* Bei der Analyse eines gewaschenen u. getrockneten Musters von sogenannten „Straits Block Plantation Rubber" von geringer Reißfestigkeit u. schwacher Nervigkeit, dessen Bewertung Schwierigkeiten bot, fand Vf.: Acetonlösliches 4,8%, darin S 0,73%, Kautschuksubstanz 83,46%, N 0,405% (als Protein ber. 2,53%), Asche 4,4%. Der Vulkanisationskoeffizient betrug 1,2, der Gewichtsverlust des in Aceton unl. Anteils nach dem Verseifen mit alkoh. KOH 0,3%. Die tiefbraun gefärbte Asche unterschied sich wesentlich von der Asche des gewöhnlichen Plantagenkautschuks. Sie enthielt: Pb, Fe, Al, Zn, Ca, Sr, Ba, Mg u. SiO_2, sowie SO_3 u. Cl. Die Acetonlsg. fluorescierte und hinterließ nach dem Abdestillieren des Acetons eine viscöse, stark pechartig riechende M., die verseifbare Fette, Steinkohlenteer und S enthielt. Allem Anschein nach lag ein Gemenge eines minderwertigen Plantagenkautschuks mit regeneriertem Kautschuk vor, da weder Plantagenkautschuk, noch regenerierter Kautschuk bekannt ist, der sich in der angegebenen Weise verhält. (Gummi-Ztg. **22.** 634. 13/3.) ALEXANDER.

H. Micheels und P. de Heen, *Zweite Mitteilung über die Reizwirkung, die durch Mischungen kolloidaler Lösungen auf die Keimung ausgeübt wird.* Vff. machen gegenüber AUG. H. PERRET (Revue scientifique **1906.** II. Nr. 19) ihre Priorität in der Beobachtung der Wrkg. kolloidaler Lsgg. auf die Keimung geltend und berichten im Anschluß an ihre früheren Arbeiten (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907.** 119; C. **1907.** I. 1441 u. a. O.) über die Wrkg. von *Magnesium* und *Platin* in kolloidaler Form auf das Keimen von Weizen. Die Ergebnisse der Unters. sind ähnlich wie bei der Mischung kolloidaler Lsgg. von Mg und Sn. In kolloidaler Pt-Lsg., kolloidaler Mg-Lsg. und einer Mischung beider beträgt die Anzahl der Keimungen bezw. 80, 84, 84%, die mittlere Länge des ersten Blattes 180, 210, 230 mm, und die mittlere Länge der Wurzeln 25, 170, 175 mm. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907.** 1027—28. März 1908. [7/12.* 1907.] Lüttich. Inst. phys. de l'Univ.) LEIMBACH.

J. Browiński, *Über die Gegenwart von Proteinsäuren im Blute.* Vorläufige Mitteilung. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908.** 101—3. Februar. — C. **1908.** I. 1403). BUSCH.

Marcus, *Beitrag zur „Antifermentwirkung" des menschlichen Blutes.* Zur Best. der die Eiweißverdauung hemmenden Kraft des menschlichen *Blutserums* mittels

des MÜLLER-JOCHMANNschen Verf. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1507. 1552; C. **1906**. II. 807. 808) ist die 1%ig. Trypsinlsg. (Trypsinaufschwemmung) ein zuverlässiger Testkörper. Die antitryptische Kraft des Blutserums entspricht dem Normalen, wenn sie noch das 3-fache Vol. einer 1%ig. Trypsinlsg. an der Dellenbildung auf dem LÖFFLERschen (Hammel- oder Rinderblutserum u. Traubenzucker enthaltenden) Nährboden hindert. Sie ist also verringert, wenn sie weniger, sie ist aber verstärkt, wenn sie mehr als das 3-fache Vol. der Trypsinlsg. wirkungslos macht. Die antitryptische Kraft des Blutserums weicht in verschiedenen pathologischen Zuständen von dem Normalen ab. Ob sich klinisch wertvolle, diagnostisch oder prognostisch sichere Schlüsse aus der Abschwächung oder Verstärkung der die Trypsinverdauung hemmenden Eigenschaft des Blutserums ziehen lassen, müssen weitere Unterss. ergeben. (Berl. klin. Wchschr. **45**. 689—91. 6/4. Pyrmont. Hydrotherap. Anst. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

Georg Jochmann und **Alfred Kantorowicz**, *Zur Kenntnis der Antifermente im menschlichen Blutserum.* Nach Verss., die JOCHMANN mit LOCKEMANN angestellt haben, gelingt es, aus Leukocyten durch Fällen mit A., Ausziehen mit Glycerinwasser u. nochmaliger Alkoholfällung ein Präparat herzustellen, das starke proteolytische Wirksamkeit entfaltet. Dieses Leukocytenferment konnte auch aus leukämischer Milz, leukämischem Blut, normaler Milz und Knochenmark, sowie aus Kokkeneiter gewonnen werden. Sein *Antiferment* ließ sich aus Blutserum u. Ödemflüssigkeiten auf ähnliche Weise leicht darstellen. Mittels dieses dosierbaren Fermentes wurden fallende Fermentlsgg. hergestellt, und diese dienten zu Schlüssen über die Relation zwischen den verschiedenen Antifermenten im gesunden und kranken Körper, wobei die von JOCHMANN und L. MÜLLER empfohlene Serumplattenmethode benutzt wurde (Münch. med. Wchschr. **53**. 1507; C. **1906**. II. 807). Vff. stellten fest, daß bei Überschwemmung des Kaninchenkörpers mit *Leukocytenferment* eine Absättigung des Antifermentgehaltes stattfindet. Das Antiferment gegen das proteolytische Ferment des Pankreas und das Leukocytenantiferment sind offenbar identisch. Die Bindung zwischen Leukocytenferment u. Antiferment ist nicht dissociabel; Erhitzen auf die Vernichtungstemperatur des Antifermentes (60°) macht das Ferment nicht frei. — Im n. menschlichen Blutserum ist ein drittes Antiferment enthalten, das *Antipepsin.* Es kommt auch in Ödemflüssigkeiten u. in Exsudaten vor; aus diesen ist es durch A. fällbar. Im Blute kreisen mindestens zwei Antipepsine, eins, das die Serumeiweißverdauung hemmt (erstarrtes menschliches Serum) und bei 80—85° zerstört wird, und ein zweites, das die Eiweißverdauung (erstarrtes Hühnereiweiß) hemmt, und das die Erhitzung auf 100° verträgt. (Münch. med. Wchschr. **55**. 728—30. 7/4. Berlin. Infektionsabtlg. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) PROSKAUER.

Heinrich Schlecht, *Über eine einfache Methode zur Prüfung der Pankreasfunktion beim gesunden und kranken Menschen.* Mittels des MÜLLER-JOCHMANNschen Verf. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1507; C. **1906**. II. 807) läßt sich *Pankreastrypsin in den Faeces nachweisen*, so daß man dieses Verf. zu einer Pankreasfunktionsprobe verwerten kann. Die Faeces werden mit Glycerin verrieben u. kleine Mengen davon auf der Serumplatte 24 Stdn. lang bei 55—60° bebrütet. Man wird Stuhl, welcher durch Verabreichung von Abführmitteln erhalten wird und daher einen höheren Fermentgehalt aufzuweisen pflegt, vorteilhaft hierfür verwenden. Stark saure Stühle sind vorher leicht zu alkalisieren. Die Ausführung des Verf. bei 55—60° gestattet ein steriles Arbeiten; in Betracht kommen hierbei nur höchstens vereinzelt sich vorfindende thermophile Bakterien, die nicht störend wirken. (Münch. med. Wchschr. **55**. 725—27. 7/4. Breslau. Med. Univ.-Klin.) PROSKAUER.

K. Lendrich, *Über das Verhalten von Baumwollsamenöl im Kaninchenkörper und sein Einfluß auf das Fett bei Fütterung und Impfung.* Nach kurzer Besprechung der von Gröning durchgeführten Fütterungs- und Impfverss. und Verweisung auf frühere ähnliche Verss. an Schweinen (FARNSTEINER, LENDRICH und BUTTENBERG, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **11.** 1; C. **1906.** I. 604) bespricht Vf. den Befund der chemischen Unterss. der aus den verschiedenen Versuchskaninchen erhaltenen Fette. Danach macht sich bei den Fütterungsversuchen der Übergang gewisser Bestandteile des Baumwollsamenöles in das Körperfett der Kaninchen bei einigen Tieren nur in dem Eintreten der HALPHENschen Rk. bemerklich, bei anderen aber auch in der Konsistenz, dem Ansteigen der Jodzahl des Fettes und des fl. Anteiles der Fettsäuren, und ferner, abweichend von den Befunden an Schweinen, in dem Sinken der VZ. der Fette. Dieser Übergang findet aber, selbst bei andauernder Fütterung baumwollsamenölhaltigen Futters, anscheinend nur innerhalb gewisser Grenzen statt; wird wieder normales Futter gereicht, so scheinen die in das Körperfett der Kaninchen übergegangenen Fettsäuren darin zu verbleiben, der die HALPHENsche Rk. bedingende Körper aber, wenn auch sehr langsam, daraus wieder zu verschwinden. Einige der aus dem Fett der Kaninchen gewonnenen Anteile Cholesterinacetat zeigten auffällig hohe F.F. (5. u. 6. Krystallisation F.F. 116—116,7°). Da indes das aus dem Fett eines Kontrolltieres, welches nur normales Futter erhalten hatte, gewonnene Acetat denselben F. zeigte und andererseits bei den übrigen Versuchstieren solche abnorme Befunde nicht eintraten, so kann hieraus nicht auf einen Übergang von Phytosterin aus dem Baumwollsamenöl in das Körperfett geschlossen werden.

Das bei den Impfversuchen in die Bauchhöhle eingeführte Baumwollsamenöl wird schnell resorbiert, und zwar nicht nur die Glyceride, sondern auch der die HALPHENsche Rk. bedingende Körper und das Phytosterin; letzteres findet sich bald im Unterhautfett, erstere sind erheblich später im ganzen Körperfett nachweisbar. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15.** 326—34. 15/3. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

K. Farnsteiner, *Beobachtungen über Aldehyd- oder Ketonbildung bei der Essiggärung.* Alle Fll., die eine mehr oder minder weit gehende Essiggärung durchgemacht haben, können flüchtige, neutrale, FEHLINGsche Lsg. reduzierende und somit Ggw. von Zucker vortäuschende Stoffe enthalten; der scheinbare Zuckergehalt kann bis zu 0,75 g in 100 ccm betragen, so daß es in solchen Fällen nötig ist, die Fl. vor der Zuckerbest. zu entgeisten. Natürlich kann auch die Alkoholbest. in solchen Fällen beeinflußt werden. Die Art dieses Körpers ist mit Sicherheit nicht erkannt; er ist in seinen physikalischen Eigenschaften, seinem Reduktionsvermögen und seinem schwachen Bindungsvermögen für SO_2 dem Acetol ($CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$) ähnlich, unterscheidet sich aber wesentlich durch den F. seines Osazons (243°) von dem des Osazons aus Acetol (145°). Da aus dem unbekannten Körper mit Phenylhydrazin neben dem krystallinischen Osazon noch ein öliger Körper entstand, enthalten solche reduzierende Destillate wahrscheinlich mehrere hiermit reagierende Verbb. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15.** 321—26. 15/3. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

F. Ehrlich, *Die Rolle des Eiweißes und der Eiweißabbauprodukte bei der Gärung.* Der Vortragende schildert kurz den heutigen Stand der Eiweißchemie. Daran schließt sich eine Besprechung der *Veränderungen*, welche die *Eiweißstoffe*

der Gerste bei der Keimung, Vermälzung und Gärung unterliegen. Fuselöl und Bernsteinsäure entstehen aus Eiweißabbauprodd. (Aminosäuren) unter dem Einfluß der Hefe. Aus Tyrosin bildet sich dabei *Oxyphenyläthylalkohol*, welcher sich im Bier nachweisen läßt und vielleicht einen der natürlichen Bitterstoffe des Bieres darstellt. (Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranstalt für Brauerei in Berlin **10**. 515—29. [1907.].) MEISENHEIMER.

Eduard Buchner und **Fritz Klatte**, *Über das Koferment des Hefepreßsaftes.* (Vgl. HARDEN u. YOUNG, Proc. Royal Soc. London **78**. Serie B. 369; C. **1906**. II. 1853; BUCHNER und ANTONI, Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 136; C. **1905**. II. 1505.) Hefepreßsaft, welcher seine Gärwrkg. auf Zucker bereits ausgeübt hat u. dabei in einigen Tagen unwirksam geworden ist, erlangt durch Kochsaftzusatz neue Gärkraft. Manchmal gelingt es, durch immer erneutes Zufügen von Kochsaft innerhalb 3 bis 4 Wochen noch über das Doppelte des ursprünglichen CO_2 zu entwickeln. Ebenso verhält sich Acetondauerhefe. Offenbar ist in diesen Verss. bei der Gärung das *Koenzym* schneller zerstört worden als das Enzym; die im Überschuß vorhandene, für sich allein unwirksame *Zymase* wird durch Hinzufügen von Koenzym in Form von Kochsaft zu neuer Tätigkeit angeregt. Bleibt Hefepreßsaft ohne Zuckerzusatz 3 Tage stehen, so läßt sich durch Zufügen von Kochsaft u. Zucker keine Gärung herbeiführen; ebensowenig läßt sich daraus durch Aufkochen und Filtrieren wirksamer Kochsaft gewinnen: Beim Stehen von Preßsaft ohne Zucker werden Enzym und Koenzym zerstört. Nach früheren Verss. (BUCHNER, RAPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2669; C. **98**. I. 70) ist die Abnahme der gesamten Gärkraft des Preßsaftes der Ggw. von Verdauungsenzymen, speziell der Endotryptase, zuzuschreiben. Das Koenzym dagegen wird nicht durch Verdauungsenzyme vernichtet, denn mit *Tryptase* 1—3 Tage lang behandelter Kochsaft zeigte noch fast die gleiche Regenerationswrkg. auf durch Gärung unwirksam gewordenen Saft wie vor der Einw. des Tryptasepräparates. Auch durch Eindampfen im Vakuum gewonnener Preßsaftsirup, der durch monatelanges Lagern seine Gärkraft völlig eingebüßt hatte, aber noch sehr stark Gelatine verflüssigte, war nicht imstande, das Koenzym im Kochsaft zu vernichten. Dagegen verschwindet dieses innerhalb 24 Stdn., wenn man Kochsaft mit frischem, durch Stehen ohne Zuckerzusatz unwirksam gewordenem Preßsaft digeriert. Es müssen also andere Enzyme im Preßsaft die Vernichtung des Koenzyms bewirken. Es zeigte sich nun, daß die lipasehaltige Emulsion aus Ricinussamen, welche zur Verseifung von Fetten im großen Maßstabe dient, die Regenerationswrkg. des Kochsaftes schon nach dreitägiger Digestion bei 26° völlig aufzuheben vermag, während sie, frischem Saft zugesetzt, dessen Gärkraft nur wenig schädigt. Das Verschwinden des Koenzyms im Preßsaft dürfte demnach auf Lipasen der Hefe zurückzuführen sein. Betreffs der Natur des Koenzyms ergibt sich daraus der Schluß, daß es vielleicht aus einem organischen Phosphorsäureester besteht. — Preßsaft aus Berliner Hefe liefert wirksameren Kochsaft als solcher aus Münchener Hefe und läßt sich stärker regenerieren. — Extrahiert man den bei der Darst. des Preßsaftes verbleibenden Preßrückstand mit Kochsaft, so läßt sich nochmals sehr wirksamer Saft gewinnen. — *Glycerinphosphorsaures Natrium* erhöht die Gärkraft des Preßsaftes etwa ebenso stark wie Lecithin und Dinatriumphosphat. Dagegen wirkt *Phytin*, sowie dessen neutrales Natriumsalz schon in geringen Dosen schädlich auf die zellfreie Gärung. Keine von allen diesen Substanzen vermag, ähnlich wie Kochsaft, nach Ausübung der Gärtätigkeit gärunwirksam gewordenen Saft zu regenerieren. — Primäres Kaliumphosphat bewirkt nur in der Menge von 2,5% dem Preßsaft zugesetzt eine beschleunigte Angärung. Größere Mengen sind schädlich. Sekundäres Kaliumphosphat dagegen erweist sich ähnlich günstig wie Di-

natriumphosphat. (Biochem. Ztschr. **8**. 520—57. 4/3. [30/1.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) MEISENHEIMER.

A. Calmette, L. Massol u. M. Breton, *Über die lecithinophilen Eigenschaften des Tuberkelbazillus und des Tuberkulins. Lecithin* enthaltende Sera geben inaktiviertem Cobragift hämolytische Eigenschaften. Das Lecithin der aktivierenden Sera kann durch Tuberkelbazillen u. durch Tuberkulin unwirksam gemacht werden. Während das Serum gesunder Menschen u. Tiere nicht fähig ist, inaktiviertes Gift zu aktivieren, besitzt das Serum tuberkulöser Menschen u. Tiere (Rinder) dieses Vermögen in ausgesprochenem Maße. Es herrscht offenbar eine Verwandtschaft zwischen Tuberkelbazillen und Tuberkulin gegenüber dem im Serum tuberkulöser Menschen und Tiere reichlich enthaltenen Lecithin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 676—79. [30/3.*].) LÖB.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. B. Lehmann, *Untersuchungen über das Tabakrauchen.* In Gemeinschaft mit vielen Mitarbeitern hat sich Vf. u. a. mit der *Chemie des Tabakrauches* beschäftigt. Nach den Unterss. von KREPELKA u. TANI werden aus 1 g Zigarettentabak etwa 15—23,5 ccm, aus 1 g Zigarrentabak 74—85 ccm und aus 1 g Pfeifentabak etwa 74,5—77,8 ccm CO gebildet. Der Rauch, wie er in die Mundhöhle gesaugt wird, enthält ca. 1—6% CO. — Durch einen besonderen App. gelang es, festzustellen, daß beim Rauchen von Zigaretten im Mittel 82%, bei Zigarren 85—97% des vorhandenen Nicotins im abgesaugten Rauch erscheinen. Praktisch gelangt aber höchstens etwa $^1/_3$ des Nicotins der Zigarre in den Mund. Während aus 1 g Zigarre etwa 5 mg Nicotin in die Mundhöhle aufgenommen werden (aus einer Zigarette 4 mg), kommen gleichzeitig etwa 1,2 mg Pyridin (bei Zigaretten 0,9 mg) und 5, resp. 3,2 mg NH_3 dahin. — Vf. beleuchtet die toxikologische Frage und resumiert dahin, daß das *Nicotin* der wichtigste und bisher der praktisch einzig in Frage kommende giftige Körper des Tabakrauches ist; ohne Bedeutung sind für den Raucher CO, H_2S, CNH und Pyridin. Die Symptome der akuten Tabakrauchvergiftung decken sich im allgemeinen mit denen der akuten Nicotinvergiftung, auch die ermittelten Absorptionsgrößen des Nicotins aus dem Rauch passen sehr gut zu dem, was vom Standpunkte der Toxikologie aus zu erwarten war. Alle Bedingungen, welche die in der Zeiteinheit absorbierte Nicotinmenge vergrößern, lassen das Rauchgut giftiger erscheinen. Rauch nicotinfreier Pflanzenteile enthält Spuren eines Alkaloids, das mit dem Nicotin entfernte Ähnlichkeit zeigt und vielleicht neben dem Pyridin die Wrkg. auf Kinder, die solche Pflanzenteile rauchen, erklären könnte. (Münch. med. Wchschr. **55**. 723—25. 7/4. [Febr.*] Vortrag in d. Physik. Med. Ges. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Philipp Fischer, *Über die Bedeutung und den Nachweis des Schmutzgehaltes in der Milch.* Als die hauptsächlichsten Ursachen des Milchschmutzes lassen sich ungefähr folgende zusammenstellen: 1. Mangel an Reinlichkeit beim Melken und Behandeln der Milch. 2. Unreinlich gehaltenes Vieh. 3. Unreinliches Geschirr beim Melken u. Aufbewahren der Milch. 4. Unreinliche, dunkle, schlecht gelüftete Stallungen voller Staub etc. 5. Ungenügende Milchfiltration (vgl. TEN SIETHOFF, Milch-Ztg. **36**. 496; C. **1907**. II. 1864).

Ferner bespricht Vf. die bestehenden qualitativen u. quantitativen Bestimmungsmethoden des Schmutzgehaltes in der Milch, insbesondere den in neuester Zeit von GERBER in Leipzig in den Handel gebrachten App., der nicht auf Sedimentation,

sondern auf Filtration beruht. Man bedient sich gleichartiger Flaschen, wie bei der GERBERschen Sedimentierprobe, nur mit dem Unterschiede, daß an dem abgeschliffenen Halse ein vernickelter Drahtnetzhebelverschluß so in der Rille festsitzt, daß damit das auf die Halsöffnung gelegte Wattescheibchen fest angepreßt wird, und die Milch durch dieses filtrieren muß. Dieser App. läßt sich auch zur quantitativen Best. gut benutzen. (Pharmaz. Ztg. **53**. 230. 18/3. Uchtspringe. Landesheil- u. Pflegeanstalt.) HEIDUSCHKA.

H. Weigmann, *Über die Entstehung des Steckrübengeschmackes der Butter.* (Unter Mitwirkung von **O. Makowka**, **R. Eichloff**, **Th. Gruber**, **H. Huß** und **O. Lindemann**.) Nach den vorliegenden Unterss. dürfte der Steckrübengeschmack der Butter als eine Kombination eines der frisch gewonnenen „Steckrübenmilch" eigenen besonderen Aromas einerseits und von Mikroorganismen hervorgebrachter Geschmacksstoffe andererseits anzusehen sein. Hierzu gehört ein von hauptsächlich koliartigen Pseudomonaden erzeugter kohlartiger Geschmackstoff, ein von Penicillium brevicaule gelieferter knoblauchartiger, ein von Actinomyces odorifer hervorgebrachter erdiger und schließlich ein von gewissen Milchsäurebakterien gebildeter saurer Bestandteil des Rübengeschmacks. Bezüglich des Verhaltens und des V. der hierbei in Betracht kommenden Mikroorganismen muß auf das Original verwiesen werden. Vff. erörtern hieran anschließend die Ergebnisse ihrer Unterss. im Vergleich zu den Erfahrungen der Milchwirtschaft und die zur Bekämpfung des *Milch-* bezw. *Butterfehlers* geeigneten Maßnahmen. (Landw. Jahrbb. **37**. 261—309. 17/3. Kiel. Ver.-Stat. f. Molkereiwesen.) MACH.

Julius Neudörfer, *Über das Aroma der Margarinebutter.* F. RIENKS (Trierer Organ f. d. Öl- u. Fetthandel **1908**. Nr. 11) behauptet, daß die bisherigen Methoden, um mittels künstlicher Riechstoffe der Margarinebutter Aroma zu verleihen, sich durchaus nicht bewährt haben, und daß man nur durch eine rationelle Behandlung der Milchstoffe ein wertvolles Aroma erreicht. Demgegenüber verweist Vf. auf die Herst. der *Margarine-Schmelzbutter* (Margarineschmalz, Schmelzmargarine, Kunstrindschmalz) nach der sogen. österreichischen (neueren) Methode (vgl. hierüber BENEDIKT-ULZER, Analyse der Fette, V. Aufl., 1908, Kapitel Margarine [von J. NEUDÖRFER u. J. GALATZER] S. 271), bei der das Prod. ohne Milch unter Zusatz gewisser Aromasubstanzen erzeugt wird. Für diesen Zweck hat sich ein von GALATZER hergestelltes Präparat, *Margol*, bewährt (vgl. PICK, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 175; C. **1903**. II. 631), das der Schmelzmargarine völlig den spezifischen Geschmack und Geruch des Naturrindschmalzes bleibend verleiht und sich nicht verflüchtigt. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 84—85. April. Wien.) ROTH-Cöthen.

E. A. Pairault, *Zusammensetzung der frischen Frucht des Advokat.* (Vgl. GARCIA, S. 664.) Die ganze Frucht bestand aus 21,4% Schale u. 78,6% eßbarem Teil. Letzterer enthielt 82% W., 8,7% Fett, 2,9% Zucker, 1,2% stickstoffhaltige Substanz, 0,5% Asche, 4,6% Cellulose und Unbestimmtes, keine Stärke und kein Tannin. Das Fett ist ein grünes, lorbeerähnlich riechendes Öl, das bei +15° erstarrt. Der Zucker reduziert FEHLINGsche Lsg. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 777—78. Febr.) MEISENHEIMER.

P. Buttenberg, *Ein eigenartiges Pflanzenöl.* Ein als „Butteröl" bezeichnetes Öl unbekannter Abstammung zeigte folgende Konstanten: Refraktion bei 40° 47,0, REICHERT-MEISSLsche Zahl 34,85, POLENSKEsche Zahl 0,55, VZ. 234,7, Jodzahl 64,6, unverseifbare Substanz 0,381%, HALPHENsche Rk. negativ, Sesamölrk. schwach positiv (vielleicht infolge Verunreinigung mit Sesamöl), Phytosterinacetat (8. Kry-

stallisation): F. korr. 179,6—180,6°, Phytosterin (aus dem Acetat): F. 163,7—166,2°. Sollte das Fett später zur Herst. von Margarine verwendet werden, so würde es nicht mehr möglich sein, zu hohen Zusatz von Milchfett zu Margarine durch Best. der REICHERT-MEISSLschen Zahl zu ermitteln. Der aus dem Öl gewonnene und als Phytosterin bezeichnete Körper stimmt nach dem Aussehen u. Mk. und nach den Farbenrkk. mit dem Phytosterin überein, während der gefundene F. wesentlich höher als bei diesem liegt. Trotzdem gibt mit Butteröl versetztes Butterschmalz nur eine geringe Erhöhung des F. der aus dem Gemisch erhaltenen Acetate (bei 10% Butteröl: F. korr. der 6. u. 7. Krystallisation 116,5°), vielleicht weil, wie WINDAUS und HAUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 3681; C. **1907.** II. 1598) für das Phytosterin der Calabarbohne erwiesen haben, der wirkliche Gehalt der unverseifbaren Substanz des Butteröles an Phytosterin nur sehr gering gewesen ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15.** 334—38. 15/3. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

Agrikulturchemie.

Ach. Grégoire, *Über die Ackerböden, die vom Kohlenkalk kommen.* 1. Die landwirtschaftlich ungünstigen Eigentümlichkeiten, welche die *Tone* zeigen, die vom Zerfall des Kohlenkalks herrühren und nicht durch oberflächliche Abwaschung ihre Tonerde verloren haben, können nicht dem Hinzutreten des Dolomits und einem Überschuß von Magnesia zugeschrieben werden. 2. Diese Boden haben auf eine sehr große Tiefe eine starke Entkalkung erfahren. Die Auswaschung hat sich sogar auf die Magnesia erstreckt, welche an der B. beständiger Silicate beteiligt war. 3. Man muß die ungünstigen landwirtschaftlichen Eigentümlichkeiten dieser Böden dieser Entkalkung zuschreiben, welche auch die Abwesenheit von „Tonerdeflokulation" im Gefolge hat. 4. Die Versetzung des Bodens und des Untergrundes auf eine genügende Tiefe mit Kalk ist mühsam und sehr schwer durchführbar. 5. Am besten lassen sich diese Böden wohl als Wiesenböden ausnutzen. Aber auch dann muß häufig Kalk zugeführt werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22.** 93—104. Febr. [13/1.] Gembloux. Inst. chim. et bactériol. de l'État.) LEIMBACH.

L. Kießling, *Sechsjährige Gerstenanbauversuche.* Vf. berichtet über die Ergebnisse der mit 6 Sorten, mit denen noch andere, nicht so regelmäßig angebaute Sorten verglichen wurden, angestellten Anbauverss. in bezug auf die Erträge, die Gewichts- und Größenverhältnisse der Gersten, sowie die Inhaltsbestandteile der Körner in ihren Beziehungen zueinander und in ihrer Abhängigkeit von der Sorte und den Wachstumsfaktoren. Einzelheiten s. Original. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31.** 84—88. 28/2.; 93—96. 6/3.; 103—8. 13/3.; 114—18. 21/3. Weihenstephan. Saatzuchtanst.) MACH.

Ernst Vital, *Einiges über die Fütterung der Zugpferde.* Vf. behandelt die rationelle Ernährung der Zugpferde, die Möglichkeit eines Ersatzes des *Hafers* durch andere Futtermittel, die Verabreichung der Rauhfutterstoffe u. die Bemessung der Futtermengen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31.** 97—100. 6/3.; 108—12. 13/3.) MACH.

Ostertag u. Zuntz, *Untersuchungen über die Milchsekretion des Schweines und die Ernährung der Ferkel.* (Unter Mitwirkung von **Striegel** und **Hempel**.) Die ausgedehnten Unterss. der Vff. haben zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen geführt: 1. Die *Milch* der Schweine ist viel reicher an Fett u. auch reicher an Eiweiß, als man bisher angenommen hat. — 2. Auch die Größe der Milchsekretion ist erheblicher; Mutterschweine von etwa 150 kg liefern zwischen 4—8 Liter mit

45—90 g N u. 7000—14000 Calorien täglich. — 3. Der Nährstoffbedarf der Mutterschweine übertrifft nicht diesen Aufwand für die Milch unter Zuziehung des von MEISSL gefundenen Erhaltungsbedarfes u. des Aufwandes für die Verdauungsarbeit. Die Arbeit der Milchdrüsen scheint daher keinen erheblichen Energieaufwand zu erfordern. — 4. Das Saugferkel verwendet 60—80% der mit der Muttermilch aufgenommenen Energie und bis zu 70% des aufgenommenen N zum Ansatz. Der relative N-Ansatz nimmt mehr noch als der Fettansatz im Laufe der Lactation ab. — 5. Gelingt nach der Entwöhnung die Zufuhr derselben Nährstoffmenge, wie mit der Muttermilch, so wird auch derselbe Zuwachs erzielt. Der Ansatz von Eiweiß ist sogar größer als in der letzten Lactationsperiode. — 6. Für einen möglichst großen Zuwachs nach der Entwöhnung ist ein enges Nährstoffverhältnis (nicht weiter als 1 : 4) u. ein Überwiegen leicht verdaulicher Kohlehydrate über die Fette notwendig. — 7. Das Diastasieren eines Teiles der Kohlehydrate erweist sich nur während der ersten 14 Tage nach dem Entwöhnen als vorteilhaft, weil es die Nahrungsaufnahme erhöht. — 8. Homogenisierte Milch (Magermilch + Erdnußöl), welche wesentlich billiger ist als Vollmilch, erwies sich als ebenso bekömmlich, wie Vollmilch, doch sollte wegen des großen Eiweißbedarfes der Tiere ihr Fettgehalt nicht über 3% gebracht werden. — 9. Ein Einfluß der verschiedenen Fütterungsweisen auf die Resistenz der Ferkel gegen Infektion (Schweinepest und Schweineseuche) ließ sich nicht nachweisen. (Landw. Jahrbb. **37**. 201—60. 17/3. Berlin. Tierärztl. Hochsch. u. Landw. Hochsch.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Féry und **G. Millochau**, *Beitrag zum Studium der Wärmestrahlung der Sonne.* In Verfolg ihrer früheren Bestst. (S. 1354) leiten Vff. theoretisch den Wert für die Sonnenkonstante ab u. finden außer anderen Daten die Sonnentemperatur, welche den gesamten Wärmeeffekt auf der Erde veranlaßt, zu $T = 5351^0$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 661—64. [23/3.*].) LÖB.

Ellen Gleditsch, *Über Lithium in radioaktiven Mineralien.*. (cf. S. 550.) Die Menge *Lithium*, die die Vff. in uranhaltigen Mineralien gefunden hat, ist stets sehr gering. Folgende Tabelle gibt die Resultate:

Mineral	% Cu	% Li	Aktivität (Aktivität des Urans = 1)
Pechblende von Joachimstal .	1,2	0,000 17	1,50
Pechblende von Colorado . .	0,15	0,000 34	1,75
Chalkolith	6,54	0,000 11	2,00
Autunit	0	0,000 83	1,48
Carnotit	0,15	0,03	0,52
Thorit	Spuren	0,003 3	0,59
Gangart von Chalkolith . . .	„	0,012	0,59
Gangart von Autunit	„	0,003 3	0,59

Die Resultate bestätigen weder, noch widerlegen sie die Theorie von RAMSAY u. CAMERON. (Le Radium **5**. 33—34. Febr. [12/2.] Lab. v. Frau CURIE.) SACKUR.

William Ramsay und **Alex. Cameron**, *Das Lithium in aktiven Mineralien.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Frl. GLEDITSCH hat Lithium in radioaktiven Mineralien gefunden, doch kommt diesem Befunde nicht die ihm von der Vfn. gegebene Be-

deutung zu. Nach den Anschauungen der Vff. (Journ. Chem. Soc. London **90**. 1593) zersetzt sich Kupfer durch Radiumstrahlen in Elemente mit niederem Atomgewicht (Li, Na, Ca?) und sowohl der Betrag wie die Art der Zersetzung hängt von den jeweiligen Umständen, z. B. der Gegenwart von W. oder Metallen ab, gerade so wie z. B. bei der Einw. von Ammoniak auf Chlorcalcium je nach den Umständen Stickstoff oder Wasserstoff entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 456—57. [2/3.*].) SACKUR.

A. **Lacroix**, *Das Chlornatrium von der Oase Bilma.* Das in Gruben durch Verdunstung gewonnene und in die Gegenden westlich vom Tschadsee ausgeführte Salz enthält neben 5 % Unlöslichem 82,0 Chlornatrium, 9,8 Thenardit u. 2,6 Trona. (Bull. Soc. franç. Minéral. **31**. 40—43. Januar.) HAZARD.

A. **Lacroix**, *Vanadinate aus der Gegend von Saïda (Oran).* Höhlen im Dolomitspat werden von Vanadinit, Endlichit, Descloizit und Cerussit ausgekleidet, auf denen gelegentlich Calcit sitzt, das V. ähnelt also sehr dem vom Lake Valley in Neumexiko. Um den *Vanadinit* und *Endlichit* zu unterscheiden, empfiehlt Vf., das zu untersuchende Fragment zu pulvern, auf dem Objektträger mit HNO_3 zu behandeln und einzudampfen, liegt Vanadinit vor, so wird die Probe tiefrot, ist es Endlichit, so nimmt sie eine nur lichtrote Farbe an. (Bull. Soc. franç. Minéral. **31**. 44—46. Januar.) HAZARD.

Federico Millosevich, *Bemerkungen zur Mineralogie Sardiniens. Das Vorkommen von Zeolithen bei Montresta.* Dieses V. ist eines der interessantesten in Sardinien. Der Felsen, der die Zeolithe einschließt, ist ein *Augithypersthenandesit.* Vf. beschreibt eingehend in mineralogischer Hinsicht den Heulandit, Stilbit, Chabasit u. Mesolith, von denen das letztere Mineral am häufigsten vertreten ist. Vf. folgert aus seinen Unterss., daß bei dem V. von Montresta sich auf Kosten der Mineralien mit Vulkancharakter die Zeolithe gebildet haben, und zwar nacheinander immer diejenigen Zeolithe, die weniger reich an Si waren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 266—71. 1/3. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

R. **Bärtling**, *Die nordschwedischen Eisenerzlagerstätten mit besonderer Berücksichtigung ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer bis jetzt nachgewiesenen Erzvorräte.* Eine mit vielen Analysen ausgestattete Besprechung der einzelnen Lagerstätten und der wirtschaftlichen Lage ihrer Ausbeutung. Der vertragsmäßig festgesetzte Export nach Deutschland ist nicht so groß, daß er die normale Bedarfssteigerung deckt, so daß wir uns noch nach anderen Produktionsstätten umsehen müssen. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 89—108. 13/3.) ETZOLD.

R. **Michael**, *Das Manganerzvorkommen in der Nähe von Ciudad Real in Spanien.* Es handelt sich um fluviatile Umlagerungsprodd. von Verwitterungs- und Zersetzungsprodd. von Basalten und deren Tuffen, nämlich um Körner, Schnüre, Bänder, Knollen, Konkretionen und Linsen von Psilomelan in braunen, tonigen Schichten. Im Gebiet anstehender Basalte herrschen wie am Vogelsberg die Eisenerze vor. Die Gewinnung von versandfähigem Erz mittels Baggerung, Waschens und Sortierens dürfte keine Schwierigkeit machen, Erz mit (nach PUFAHL) im Mittel 0,185 P, 43 Mangan, 3—4 Eisen, 0,14—0,37 % Kobalt in hinreichender Menge vorhanden sein. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 129—30. 13/3.) ETZOLD.

Louis Gentil, *Der Vulkan von Siroua (marokkanischer Antiatlas).* Vf. hat den von ROHLFS, FRITSCH u. a. gesehenen Djebel Siroua besucht und gibt kurze petro-

graphische Beschreibungen eines *Biotittrachyts* u. eines Hauyn u. Ägyrin führenden *Phonoliths*, zu denen PISANI die Bauschanalysen beisteuert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 185—87. [27/1.*].) HAZARD.

R. Beck, *Über die Struktur des uralischen Platins.* Bezüglich der durch Polieren und Ätzen sichtbar gemachten Strukturdetails sei auf das Original verwiesen, hier sei der Nachweis hervorgehoben, daß sich das Pt augenscheinlich aus dem Schmelzfluß, u. zwar erst nach dem Festwerden des Chromits und Pyroxens ausgeschieden hat. Aus Rohplatin von der Kamenuschka wurde mit w. Königswasser reichliches Osmiridium (Newjanskit) in Gestalt 3- bis 6-eckiger Schüppchen isoliert. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **59**. 387—96. [2/12.* 1907.] Freiberg.) ETZOLD.

H. Stremme, *Über Kaolinbildung.* Die Annahme früherer Autoren, daß bei der atmosphärischen Verwitterung Kaolin entstünde, ist in neuerer Zeit namentlich von WEINSCHENK, dann aber auch von agronomischer Seite verworfen worden. Ersterer nimmt als Ursache der Kaolinbildung postvulkanische Prozesse (Pneumatolyse und Thermenwrkg.) an, während die Agrikulturchemiker dabei an bei der organischen Verwitterung entstehende Verbb. denken. Vf. vermißt für beide Ansichten den analytischen Nachweis und kommt durch die Gegenüberstellung der Analysen frischer, verwitterter u. kaolinisierter Gesteine zu der Überzeugung, daß die Verwitterung u. Kaolinisierung (d. h. die B. von technisch verwertbarem Rohkaolin auf primärer Lagerstätte) durch schwache SS. erfolgen, daß nebenher aber bei der Verwitterung ein Oxydationsvorgang läuft, der bei der Kaolinisierung fehlt, ja eher in Reduktionsprozesse umschlägt. Rohkaolin kann durch postvulkanische Gasexhalationen entstehen, wenn in denselben lediglich CO_2 und genügend viel Lösungswasser enthalten ist, wenn O nicht hinzutreten kann und die Gesteine wenig Eisen in der Oxydulform enthalten. Diese Bedingungen werden besonders durch Säuerlinge erfüllt (Basalt von der Bramburg im Solling und dessen Zersetzungsprod.). Bei Thermen, die an der Oberfläche kaum noch eine Lösungsfähigkeit besitzen, ebenso bei Erzgängen (Granit bei Karlsbad, Quarztrachyt bei Nagyag) ist für die Kaolinisierung erst der Nachweis zu führen. Mit postvulkanischen Prozessen läßt sich die flächenhafte Verbreitung der Rohkaoline und deren graue und braune, erst beim Glühen verschwindende Färbung nicht erklären. Vf. sucht nun nachzuweisen, was SENFT schon vor Jahrzehnten ähnlich behauptet hat, daß Eruptivgesteine unter Mooren, bezw. deren fossilen Vertretern (Braun- und Humussteinkohlenlagern) kaolinisiert sein müssen, indem das Moorwasser alle zur Kaolinbildung nötigen Bedingungen: Kohlensäure, organische Substanz (wegen der Färbung), vollständigen Sauerstoffmangel erfüllt. Den Kohlensäurenachweis führt er an Wässern der Berliner Gegend selbst, da auf denselben seither wenig geachtet worden ist, ebenso zeigt er an Analysen erzgebirgischer Granite u. Porphyre, sowie ihrer Zersetzungsprodd. unter Moorbedeckung, daß die Zers. unter diesen Verhältnissen tatsächlich eine Kaolinisierung ist. Als Schlußresultat ergibt sich also, daß sowohl die atmosphärische Verwitterung, wie die Zers. durch postvulkanische Prozesse und die durch Moorwasser zur Kaolinbildung führen kann, indem in allen 3 Fällen die Kohlensäure auf die Kaolinitbildung hinwirkt; große Wichtigkeit besitzt dabei das Fe, das bei der Verwitterung als Oxyd fixiert, bei der Pneumatolyse unter den für die Kaolinbildung günstigen Bedingungen gleichfalls, aber als Eisenkies fixiert, dagegen durch Moorwasser ausgelaugt wird. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 122—28. 13/3. Berlin.) ETZOLD.

O. Stutzer, *Versuche über das Eindringen schmelzflüssiger Metallsulfide in Silicatgesteine.* Die Durchäderung der aus Schamotte und Gneis aufgebauten Grund-

mauer eines abgebrochenen Schmelzofens mit Bleiglanz gab Veranlassung zu ähnlichen Injektionsverss. von Sulfiden in Silicatgesteine, bei denen die letzteren vorgewärmt in die Schmelze der ersteren gebracht wurden. Das Eindringen von Bleiglanz, Zinkblende und Magnetkies in Silicatgesteine und -mineralien auf Spaltrissen wurde konstatiert, die Sulfide erschienen alsdann kompakt, die Silicate entweder nicht verändert, oder randlich korrodiert oder auch teilweise unter B. neuer Mineralien eingeschmolzen. Die Möglichkeit der Injektion schmelzflüssiger Sulfide und die der chemischen Korrosion der Silicate durch dieselben, wie sie an vielen magmatischen Ausscheidungen zu beobachten ist, erfährt damit ihre experimentelle Bestätigung. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 119—22. 13/3. Freiberg.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Georges de Voldere u. **Willem de Smet**, *Ein Gegenstand der Gasanalyse.* Vff. machen darauf aufmerksam, daß die Arbeit ANEMAS und VAN DEVENTERS (S. 1086) nichts wesentlich neues bringt, sondern nur besondere Fälle für allgemeine Gesetze anführt, die von den Vff. schon früher (Revue générale de Chimie pure et appl. **1906**. Nr. 23) abgeleitet worden sind. (Chemisch Weekblad **5**. 171—75. 14/3. [Februar.] Gent.) LEIMBACH.

Wilhelm Vaubel, *Zur Analyse der Mineralquellen.* Vf. wendet sich gegen die Kritik ROLOFFS (S. 1086) über seine Stellungnahme gegenüber der Darst. der Bestandteile einer Mineralquelle in einer Ionentabelle. Vf. hat keinen grundsätzlichen Widerspruch gegen eine solche Darst. erhoben, sondern nur auf die Mängel hingewiesen, die jeder Ionentabelle neben einigen Vorzügen eigen sind. Der Charakter einer Quelle ist aus der Ionentabelle nicht so deutlich zu ersehen wie aus der Salztabelle, so daß letztere größere Vorteile als erstere zu bieten scheint. Vf. ist aber weit davon entfernt, die Darst. in einer Ionentabelle völlig verwerfen zu wollen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 104—6. 30/3. [19/3.].) RÜHLE.

Alexander Classen, *Zur Elektroanalyse.* Erwiderung auf die Bemerkung von F. FOERSTER (S. 1086). (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 141—42. 20/3. [26/2.] Aachen.) SACKUR.

F. M. Perkin, *Zur Elektroanalyse.* (cf. S. 760—1086.) Im Anschluß an die Diskussion zwischen FOERSTER und CLASSEN über die Anwendung rotierender Elektroden bemerkt der Vf., daß er gleichzeitig und unabhängig von CLASSEN u. GOOCH und MEDWAY im Jahre 1903 die Benutzung der rotierenden Elektroden empfohlen habe (Jahrb. der Elektrochem. **10**. 477). (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 143. 20/3. [1/3.] Elektrochem. Lab. BOROUGH. Polytechn. Institute London.) SACKUR.

A. Chevallier und **L. Vérain**, *Über die Trennung der Mineralien mittels des Elektromagneten.* Vff. empfehlen, den von den Zentralstationen gelieferten Strom zu verwenden und vor der Spule des Elektromagneten ein Ampèremeter, einen Unterbrecher, sowie einen Rheostaten anzubringen. Ist letzterer mit einem System verschiedener Glühlampen verbunden, so hat man es in der Hand, mit beliebigen genau regulierbaren Stromstärken zu arbeiten u. besonders die gleiche Stromstärke längere Zeit wirken zu lassen. Eine Tabelle ist alsdann leicht zu erhalten, welche angibt, bei wie viel Ampère die verschiedenen eisenhaltigen Mineralien angezogen werden. Der Vers., synthetisch die Beziehung zwischen dem Eisengehalt und der zum Anziehen notwendigen Induktion darzustellen, ergab eine gleichschenkelige Hyperbel. Die Vorteile der Methode für die Unters. von Sedimenten, für die

Silicatanalyse (Reinigen des Materials) u. vieles andere sind einleuchtend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 487—89. [2/3.*].) HAZARD.

F. Bordas, *Nachweis kleiner Mengen Helium in den Mineralien.* Vf. benutzt einen modifizierten, von D'ARSONVAL und ihm (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1058; C. **1906**. II. 156) früher angegebenen App. Mittels fl. Luft wird ein Vakuum während des Erhitzens des Minerals im Quarzkolben erzielt. Die entweichenden Gase kommen mit durch fl. Luft gekühlter Kohle in Berührung u. werden durch sie absorbiert, am wenigsten He, das dadurch zuletzt in einer von den Gasen durchspülten PLÜCKERschen Röhre bleibt u. spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Es gelang so der Nachweis bei nur 2 cg Ausgangsmaterial in einigen Fällen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 628—30. [23/3.*].) LÖB.

H. J. F. de Vries, *Die Bestimmung von Kali nach der Platinchloridmethode.* Bei Best. von Kali in demselben Salz nach derselben Methode werden häufig verschiedene Werte gefunden. Vf. geht unter Berücksichtigung der gesamten Literatur über Kalibestst. den Gründen dieser Erscheinung nach. Die besten Resultate bei der Kalibest. in reinem KCl sowohl als auch in Gemischen von KCl mit NaCl, KCl mit $MgCl_2$ und KCl, NaCl u. $MgCl_2$ werden mit 96%ig. A. erhalten. Sowohl mit 80%ig. als auch 96%ig. A. werden viel bessere Resultate bei Benutzung des empirischen Faktors 0,3056 erhalten als bei Benutzung des theoretischen Faktors 0,3071 (oder 0,194 für K_2O), der aus den internationalen Atomgewichten, Pt = 194,8, berechnet ist. Die Gründe für die bis 4% betragenden Abweichungen der Analysenwerte in der Praxis können aber nicht in der Art des verwendeten A. oder in der Art der Berechnung liegen, sondern sind wohl, wie Verss. des Vf. lehren, in erster Linie der Ggw. von H_2SO_4 zuzuschreiben, bei den in der Praxis häufigen Beststt. von Kali in Kainit, Patentkalimagnesia etc. Mit 96%ig. A. werden stets zu hohe Werte gefunden, mit 80%ig. A. zu niedrige. (Chemisch Weekblad **4**. 231—42. 20/4. [März] 1907; 333—43. 25/5. [April] 1907; 455—62. 13/7. [Juni] 1907; **5**. 176—84. 14/3. [Jan.]; 261—69. 18/4. [März] 1908. Groningen. Rijkslandbouwproefstation.) LEIMBACH.

L. L. de Koninck und **E. von Winiwarter**, *Bestimmung der Kohle in Gußeisen etc.* Vorläufige Mitteilung. Man erhitzt das Metall mit Bleiborat in einem O-Strom und bestimmt die Menge gebildeter CO_2. Das Fe und der C reduzieren das Pb-Borat unter B. von Fe-Oxyd, CO_2 etc., S wird wahrscheinlich zu SO_2 oder SO_3. Die Metalloxyde werden durch das sich im O-Strom regenerierende Pb-Borat gelöst. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 104—5. Febr. [13/2.] Lüttich. Lab. de chimie analyt. de l'Univ.) LEIMBACH.

Edg. Raymond, *Die volumetrische Bestimmung des Mangans in Gußeisen und Stahl.* Man fällt das Mn als Dioxyd, löst das Dioxyd in einer angesäuerten Lsg. von Ferroammoniumsulfat, um es in eine Manganoverb. überzuführen nach der Gleichung: $MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + 2H_2O$ und bestimmt volumetrisch mittels einer Permanganatlsg. von bekanntem Titer auf Fe die Menge Ferrosalz, die in Ferrisalz umgewandelt worden ist. Die Oxydation des Mn erfolgt bei seiner Behandlung mit HNO_3 (D. 1,20) und Kaliumchlorat nach folgenden Gleichungen:

$$KClO_3 + HNO_3 = KNO_3 + HClO_3$$
$$2HClO_3 + Mn(NO_3)_2 = 2HNO_3 + MnO_2 + 2ClO_2$$
$$ClO_2 + 2Mn(NO_3)_2 + 2H_2O = 2MnO_2 + 4HNO_3 + Cl.$$

Bei der Best. des Mn im grauen Gußeisen fügt man vor dem Zusatz von $KClO_3$

zu der salpetersauren Lsg. etwas HF und erleichtert damit die Filtration. Dieser Zusatz ist auch sonst ganz nützlich, wird aber in größerem Maße sogar nötig, wenn Ferrosilicium zur Unters. steht. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 75—80. Februar 1908. [Nov. 12/12.* 1907.] Lüttich. Lab. des aciéries d'Angleur.) LEIMBACH.

A. Scholl, *Herstellung und Aufbewahrung von alkoholischer Kalilauge.* Es ist zu vermeiden, daß die Konzentration beim Lösen unter Erwärmung zu groß wird, was leicht eintritt, wenn das KOH mit A. übergossen und auf dem Wasserbade sich selbst überlassen wird; an den Stellen stärkster Konzentration tritt dann bereits bei 40° Braunfärbung ein. Vf. übergießt das zerkleinerte KOH in einem Erlenmeyerkolben mit k. A., wobei sich unter Umschwenken der größte Teil des Pulvers schon in der Kälte, der Rest bei schwachem Erwärmen löst; in längstens $^1/_2$ Stunde ist alles gelöst. Die geklärte Lauge wird in einem App. mit automatischer Abmeßvorrichtung (zu beziehen von der Firma FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig), dessen Abbildung beigefügt ist, vor dem Zutritt von CO_2 geschützt aufbewahrt. Gegenüber SIEGFELD (S. 674) betont Vf., daß das Zerkleinern des KOH leicht ausführbar ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 343—44. 15/3. Münster i. W.) RÜHLE.

A. Kirpal, *Zur Kenntnis der quantitativen Bestimmung von Methoxy- und Methylimidgruppen.* Der *Methyläther* des aus β-Oxypyridin und Chloressigsäure entstehenden *β-Oxypyridinbetains* gibt bei der Methoxylbest. nach ZEISEL zu geringe und schwankende Werte (vergl. DECKER, SSOLONINA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3217; C. **1902**. II. 1187). Eine im Zusammenhang mit der Methoxylbest. angestellte Methylimidbest. ergab einen zu hohen Wert an Methoxyl infolge Zerfalls des Moleküls während der Rk. Auch β-Oxypyridinbetain, das überhaupt kein CH_3 enthält, spaltet bei der Behandlung nach HERZIG u. MEYER CH_3J ab. — Die quantitative Methoxylbest. ist also unter Umständen undurchführbar, da einerseits beim Erhitzen mit sd. HJ nach ZEISEL Alkylwanderung an den N eintreten kann, andererseits aber bei der Ermittlung des an den N getretenen Alkylrestes nach HERZIG und MEYER wegen sekundärer B. von Alkyljodid infolge der hohen Temperatur unbrauchbare Werte gefunden werden. Die relative Stellung der Substituenten, besonders der OH-Gruppe, scheint auf den *Zerfall der Betaine* im obigen Sinne von großem Einfluß zu sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 819—22. 21/3. [29/2.] Prag. Univ.-Lab.) HÖHN.

G. R. Thompson und **Arnold R. Tankard**, *Bestimmung von Cocosfett in Butter.* Bei der Nachprüfung des Verf. von HODGSON (S. 416 u. 1334) ergab sich die Unbrauchbarkeit des Verf. aus den gleichen Gründen, welche bereits von ROSS und RACE (S. 1494) hervorgehoben worden sind. (Chem. News **97**. 146. 27/3. Newport, Monmouthshire. County Analyst's Lab.) RÜHLE.

Luigi Ermanno Cavazza, *Beitrag zum Studium der Gerbstoffe.* Vf. empfiehlt folgendes *Extraktionsverf.*: Anwendung von destilliertem W. von 80° in einem O-freien Raume, und zwar entweder in einem hermetisch geschlossenen Gefäße oder im Vakuum oder in indifferenten Gasen (N, CO_2 etc.). Mit O- n. NH_3-freiem W. gelang es bei Ausschluß von Luft unter anderen *Ampelogerbsäure* als schöne, glimmerartige Blättchen zu erhalten. Das durch Einw. der atmosphärischen Luft entstehende Oxydationsprod. der Ampelogerbsäure blieb beim Verdampfen der Lsg. in rubinroten Lamellen zurück. — Eine Reinigung der Gerbstoffextrakte hält Vf. durch Herst. der *Tannate* folgender Basen für möglich: Tl, Cs, Rb, Sr, V, Th, Co, Ni, U, As und der Doppelsalze SeK u. CoK. Diese Salze sind auch wertvoll zum Nach-

weis vieler Gerbstoffe in den pflanzlichen Geweben selbst. Am besten lassen sich die Gerbstoffe reinigen durch mehrmaliges Verdampfen ihr Lsgg. in einem App., der es ermöglicht, dies in indifferenten Gasen (CO_2, N) vorzunehmen, dabei sind die sich am Rande u. in der Mitte ausscheidenden Krystalle zu entfernen. — Thalliumcarbonat u. Uranylnitrat eignen sich für den mikrochemischen Nachweis der Gerbstoffe, und zwar gibt Kastaniengerbsäure (in geschälten Kastanien nachweisbar) mit dem ersten Reagens eine strohgelbe Färbung, mit dem zweiten eine rostbraune; Kaffeegerbsäure eine smaragdgrüne Färbung, bezüglich einen haselnußbraunen Nd.; Geraniengerbsäure (in Pelargonienarten gefunden) hyalinen, bezüglich gelbroten Nd.; Eichengerbsäure käsigen Nd. bezüglich gelbbraune Lösung mit wenig rotem Niederschlag; Galläpfelgerbsäure sattgelbe Lsg. mit wenig rotem Niederschlag, bezüglich farblosen Niederschlag, Ampelogerbsäure braunen Niederschlag, bezüglich ziegelrote Färbung. Auch Strontiumhydrat liefert bemerkenswerte Unterscheidungsmerkmale und gibt mit Kastaniengerbsäure eine rote Verb., Thoriumnitrat mit Geraniengerbsäure eine starke milchige Trübung. Mit Hilfe dieser Reagenzien läßt sich auch z. B. bei der Eiche, insbesondere mit Tl, Sr, U nachweisen, ob die vorliegenden Gerbstoffe pathologische oder physiologische sind. Vf. erwähnt dann noch *Cäsium-*, *Rubidium-* u. *Thoriumtannate*, ferner *Kaliumselen-* und *Kaliumkobalttannat.* Spektroskopische Unterss. der Gerbstoffe ergaben keine unterschiedlichen Absorptionsspektren. Besonders geeignet für den Nachweis der Gerbstoffe in Pflanzenteilen hält Vf. das Vanadinchlorid, das sich bildende *Vanaditannat* ist durch eine intensive, indigoblaue Farbe ausgezeichnet. (Sep. v. Vf. 11 Seiten. 28/2. Bologna.) HEIDUSCHKA.

Gg. Metzges, *Eine neue Gerbstoffbestimmungsmethode.* 100—120 ccm der nach dem Vereinsverf. bereiteten Gerbstofflsg. werden in einer Al-Schale nach dem Einführen einer Scheibenelektrode aus Al der Einw. eines einfachen Wechselstromes von langer Phase ausgesetzt. Nach etwa 30 Minuten haben sich die Gerbstoffe abgeschieden, was durch die Tüpfelprobe oder in einem abfiltrierten Teile der Lsg. durch Zusatz von Eisensalz- oder Gelatinelsg. kontrolliert werden kann. Im Filtrate vom Nd. sind die Nichtgerbstoffe wie üblich zu bestimmen. Kontrollbestst. gaben sowohl unter sich, als auch mit Bestst. nach dem Hautpulverfilterverf. sehr gut übereinstimmende Werte. Ob die Fällung der Gerbstoffe hierbei in chemischer oder physikalischer Weise mittels des entstehenden $Al_2(OH)_6$ stattfindet oder durch Elektroosmose oder beide Vorgänge zugleich bewirkt wird, bleibt zunächst dahingestellt. (Chem.-Ztg. **32**. 345. 1/4.) RÜHLE.

H. Garner Bennett, *Die Aufstellung von Vorschriften für Hautpulver für die Gerbstoffanalyse. Eine Antwort.* Die Vorschläge des Vfs. über „Standard-Hautpulver" (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 455; C. **1907**. II. 748) und die Arbeiten von PROCTER u. BENNETT (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 79; C. **1907**. I. 997) über die Chromierung von Hautpulver mit basischem Chromchlorid, welches Verf. jetzt bei dem offiziellen Schüttelverf. der Gerbstoffbest. vorgeschrieben worden ist, haben in einem Bericht des Komitees der „Vereinigung amerikanischer Lederchemiker" über den „Säuregehalt von Hautpulver" (Journ. American Leath. Chem. Assoc. **2**. 347) und in einer Arbeit REEDS (Journ. American Leath. Chem. Assoc. **2**. 426) eine Kritik erfahren; der Vf. sieht sich somit veranlaßt, auf Grund neuer Verss. hierauf zurückzukommen. Der Haupteinwand der Kritik gründet sich auf den Einfluß des Säuregehaltes des Hautpulvers auf die Nichtgerbstoffe. Den Säuregehalt teilt Vf. wie bisher in den in dem Pulver ursprünglich vorhandenen und den diesem durch das Chromieren erteilten. 1. Der ursprüngliche Säuregehalt. Die Best. desselben ist durchaus sicher, wenn hierbei genau nach dem vom Vf. ausgearbeiteten

Verf. gearbeitet (Collegium **1907**. 149; C. **1907**. I. 1758) und insonderheit die Titration nicht übereilt, sondern erst nach dem Auftreten eines beständigen Umschlages in Rot als beendigt angesehen wird. Da ein hoher Säuregehalt des Hautpulvers auch eine vermehrte Absorption der Nichtgerbstoffe durch dasselbe bedingt, so können nur Hautpulver mit geringem Säuregehalte Verwendung finden; als Grenze ist ein solcher unter 5,0 (bei Titration von 6,5 g trockenen Pulvers) zu empfehlen (vgl. auch S. 559 und PARKER u. BENNETT, Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 1193; Collegium **1907**. 37; C. **1907**. I. 768). 2. Der durch das Chromieren bedingte Säuregehalt. Bei Einhaltung der für das Chromieren gegebenen Vorschrift ist, wie die bisherigen Erfahrungen damit bestätigt haben, ein schädlicher Einfluß vorhandener freier S. auf die Best. der Nichtgerbstoffe nicht vorhanden (vgl. auch PROCTER u. MC CANDLISH, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 458; Collegium **1907**. 247; C. **1907**. II. 642). (Journ. American Leath. Chem. Assoc. **3**. 35; Collegium **1908**. 98—100. 21/3. 102—6. 28/3.) RÜHLE.

H. C. Reed, *Die Gelatine-Kochsalzprobe auf Gerbstoff.* Die Einwände EARPS (Journ. American Leath. Chem. Assoc. **3**. Januar) gegen die Kritik des Vfs. (Journ. American Leath. Chem. Assoc. **2**. 159; Collegium **1907**. 374; C. **1907**. II. 1991) werden durch neuere, eingehende Verss. mit verschiedenen Gelatinemarken widerlegt. (Journ. American Leath. Chem. Assoc. **3**. 52; Collegium **1908**. 87—90. 14/3. 97—98. 21/3.) RÜHLE.

G. Fendler und **O. Kuhn**, *Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid.* Vff. polemisieren gegen BUDDE (S. 774) und weisen an Hand von experimentellem Material auf die Wichtigkeit der von ihnen (S. 490) vorgeschlagenen Modifikationen des BUDDEschen Verf. (Lösen der Probe durch Erhitzen mit Toluol, Erhöhung der Einwirkungsdauer des Bromierungsgemisches auf 24 Stdn.) hin. (Gummi-Ztg. **22**. 710—13. 3/4. Pharmazeutisches Inst. d. Univ. Berlin.) ALEXANDER.

Emile Lecocq, *Verfahren zur Bestimmung der asphaltartigen Stoffe in den Mineralölen.* Zur Entfernung der KW-stoffe behandelt man die Mineralöle mit überhitztem Wasserdampf. Den Rückstand der Wasserdampfdestillation aber schüttelt man mit PAe. (Kp. unter 50°) oder einem Gemisch von 4 Teilen 95%ig. A. und 3 Teilen CS_2 nach dem Vorgange von D. HOLDE (die Unters. der Schmiermittel). Was ungelöst bleibt, ist Asphalt. Zahlreiche Bestst. gaben gute Resultate. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 81—87. Febr. 1908. [21/12. 1907.] Charleroi.) LEIMBACH.

Lothar Dreyer, *Zur Prüfung des Eiters mit Millons Reagens.* EDUARD MÜLLER hat die Beobachtung gemacht, daß der *tuberkulöse Eiter*, in MILLONS Reagens gebracht, ein festes, zusammenhängendes Häutchen bildet, wogegen der Tropfen, der dem *gewöhnlichen Eiter* entstammt, zerfließt, wobei sich das Reagens selbst lebhaft rot färbt. Vf. kann diese Beobachtung bestätigen, nur trat die rote Färbung beim gewöhnlichen Eiter nicht konstant auf. Das Verf. hat zur Voraussetzung einen nicht zu zähen, gut austropfbaren Eiter, dessen Blutgehalt nicht zu stark sein darf. Es gestattet dann, tuberkulösen vom gewöhnlichen Eiter zu unterscheiden. (Münch. med. Wchschr. **55**. 728. 7/4. Breslau. Chirurg. Klinik.) PROSKAUER.

James Moir, *Die Verfälschung von Schießbaumwolle mit Mercurichlorid und dessen Nachweis.* Zum Nachweis von $HgCl_2$ erwärmt man die feuchte *Nitrocellulose* mit einem Silberblech im sd. Wasserbad und leitet durch das Gefäß Luft, die man vorher 2%ig. H_2SO_4 passieren läßt. Das nicht vom Silber aufgenommene Hg findet sich dann in der verd. H_2SO_4 und läßt sich aus dieser elektrolytisch unter An-

wendung des Silberblechs als Kathode abscheiden. — Eine andere Methode besteht in Extraktion der Nitrocellulose mit h., verd. KJ-Lsg. und elektrolytische Abscheidung des Hg aus dem eingedampften Auszug. (Journ. of the Chem. Metallurg. and. Min. Soc. of South Africa 8. Nach Chem. News **97**. 133. 20/3.) HÖHN.

Technische Chemie.

N. P. Marasuew, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Bleigehaltes der Glasuren von Tongefäßen des St. Petersburger Marktes.* Die untersuchten Tongeschirre gaben, nach Vorschrift mit 4%ig. Essigsäure behandelt, bis 28,8 mg Pb, bezogen auf 1 l Extraktionsfl., ab; Citronen- und Milchsäure übten bei gewöhnlicher Temperatur selbst in 0,5%ig. Lsg. eine stärker korrodierende Wrkg. auf die Bleiglasuren aus, als Essigsäure unter den gleichen Bedingungen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 338—42. 15/3. St. Petersburg. Städt. Unters.-Amt. Direktor: Prof. Dr. S. A. PRSCHIBYTECK.) RÜHLE.

Gaston Fouquet, *Bemerkungen über den Gebrauch der schwefligen Säure in der Zuckerfabrikation.* Nach der zweiten Carbonisierung werden die Zuckersäfte einer Behandlung mit chemischen Regenzien unterworfen, deren Zweck in einer Aufhellung der Säfte, besonders aber in einer Verminderung der für die Krystallisation des Zuckers hinderlichen Viscosität besteht. Vf. hat das gebräuchlichste Verf., die Behandlung mit SO_2, genauer untersucht, u. zwar den Fall, daß diese bei Abwesenheit von freiem Kalk angewendet wird. — Durch das Sulfitieren wird stets eine starke Entfärbung, aber meist keine Erhöhung der scheinbaren Reinheit bewirkt; der dabei gebildete Niederschlag ist sehr gering. Ein Teil der eingeführten SO_2 wird zur H_2SO_4 oxydiert, insbesondere auch noch bei dem nachfolgenden Eindampfen. Obwohl nur geringe Mengen organischer Substanzen entfernt, bezw. zerstört werden, sinkt doch die Viscosität erheblich; infolgedessen krystallisieren mit SO_2 behandelte Säfte weit schneller. Gleichzeitig wird auch die Konzentrierungsgeschwindigkeit erhöht. Es genügen 15 g SO_2 pro Hektoliter. SO_2 im Überschuß bewirkt Inversion des Rohrzuckers; man darf daher nur bis zur B. neutraler Sulfite SO_2 einführen, d. h. nur so viel, daß die Rk. auf Phenolphthalein schwach alkal. oder neutral bleibt. Es ist vorteilhaft, den Dünnsaft nur teilweise mit SO_2 abzusättigen und dann auch die Sirupe u. Nachprodd. nochmals mit SO_2 zu behandeln. Da letztere sehr konz. sind, und die Einführung der SO_2 daher Schwierigkeiten macht, empfiehlt sich hier ein Zusatz der Legierung von Zinn und Aluminium nach BESSON in Pulverform, welcher durch den sich entwickelnden H den Zutritt der SO_2 erleichtert. — Die Best. der Menge der in den Saft eingeführten SO_2 macht Schwierigkeiten, die sich indessen durch Anwendung verschiedener Indicatoren bei der acidimetrischen Titration überwinden lassen; näheres s. Original. Vf. empfiehlt, trotz des höheren Preises verflüssigte SO_2 anzuwenden, da der Gebrauch des durch Verbrennen von S gewonnenen Gases mancherlei Übelstände mit sich bringt. Bewährt hat sich das Sulfitometer von PACOTTET. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1660; C. **1907**. II. 1886.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 733—56. Febr.) MEISENHEIMER.

A. Aulard, *Verfahren der Preßdiffusion von Hyross und Rak.* (Vgl. v. HYROSS Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **31**. 660; C. **1907**. II. 645.) Das Verfahren, welches Vf. in Schafstädt bei Merseburg in Betrieb gesehen hat, hat nach seiner Ansicht folgende Mängel: Zu großer Kraftverbrauch, nämlich 150 Pferdestärken für eine tägliche Verarbeitung von 4—500 Tonnen Rüben; zuviel Verbrauch an Dampf;

Gewinnung sehr verdünnter und unklarer Säfte; geringere Reinheit der filtrierten Säfte im Vergleich mit den nach dem gewöhnlichen Diffusionsverf. gewonnenen; kleinere Ausbeute an Schnitzeln, dazu sind diese in einem sehr fein verteilten, leicht in Gärung geratenden Zustande, so daß sie unbedingt getrocknet werden müssen. Vorteile sind der geringe Wasserverbrauch und infolgedessen Beschränkung der lästigen Abwässer. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 757—64. Febr.) MEISENHEIMER.

A. Démichel, *Krystallisation des Zuckers.* In Anlehnung an die frühere Mitteilung S. 563 weist Vf. auf Grund einfacher Überlegungen und Rechnungen nach, daß der Faktor von n in der Gleichung: $S = E \cdot c + 0{,}32\ n$ nicht, wie dort angenommen wird, konstant ist, sondern wechselt, nach seinen Beobachtungen zwischen 0,41 und 0,24. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 764—66. Februar.) MEISENHEIMER.

F. Verbièse und **E. Darras-Verbièse**, *Zusammensetzung und Wert vergorener Rübenrückstände.* Vff. geben zahlreiche Analysen derartiger Rückstände wieder u. vergleichen den *Stickstoff-, Kali- u. Phosphorsäuregehalt* u. den daraus berechneten *Wert als Düngemittel* mit Rücksicht auf die verschiedenen Arbeitsmethoden der Fabriken (Maceration, Diffusion, Preßverf.) und das Ausgangsmaterial (zuckerarme oder -reiche Rüben). Die beste Verwendung bestände wohl darin, die Rückstände in ein leicht transportierbares trockenes Düngemittel überzuführen. Vielleicht würde es sich verlohnen, das bei der Vergärung entstandene Glycerin aus den Rückständen zu gewinnen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 767—76. Febr. [11/2.] Lille.) MEISENHEIMER.

Paul Rinckleben, *Über trockene Destillation der Melassenendlaugen mit besonderer Berücksichtigung der Melassenteere.* Vf. beschreibt eingehende Verss. zur Nutzbarmachung der in den Melassenendlaugen und Melassenteeren vorhandenen Stoffe; hiernach sind Pyridinbasen u. das Kreosot vorderhand allein von Interesse, da sie im Teer in deutlich nachweisbaren, wenn auch kleinen Mengen vorhanden sind. Ihre Gewinnung ist sehr einfach; es empfiehlt sich allerdings, die Ergebnisse der beschriebenen Verss. durch ähnlich anzustellende Verss. im Großen nachzuprüfen. (Chem.-Ztg. **32**. 343—44. 1/4. 358—61. 4/4. Braunschweig. Lab. f. Chem. Technologie II u. landw.-chem. Technik an der Herzogl. Techn. Hochsch.) RÜHLE.

J. Rosenberg, *Thioindigorot.* Vortrag über Neuerungen auf diesem Gebiete. (Färber-Ztg. **19**. 101—6. 1/4.; 119—24. 15/4. [29/2.*] Frankfurt a. M.].) BLOCH.

W. Minajew, *Zur Frage über die Einwirkung verschiedener chemischer Agenzien auf die Baumwollfaser.* Die Cuticula der rohen Baumwollfaser bleibt bei den meisten technischen Operationen erhalten; durch aufeinanderfolgende Operationen der Bleichprozesse (Bearbeitung mit Bleichflüssigkeiten und H_2SO_4 von 2° Bé.) wird sie zerstört. Sie widersteht der Einw. von konz. Kupferoxydammoniak, von konz. Laugen, sowohl beim Kochen wie unter den üblichen Mercerisationsbedingungen, ferner von ziemlich konz. H_2SO_4; in Monohydrat löst sie sich ohne Rest. Die Cuticula der gebleichten Fasern zeigt dieselben Eigenschaften etwas weniger ausgeprägt, die der stark oxydierten Fasern wird mehr oder weniger schwach und zerbricht daher leicht. — Der Hauptbestandteil der Baumwollfaser, die Faserwandung, löst sich in konz. Kupferoxydammoniak; in verd. quillt sie stark auf u. zeigt ihre geschichtete Struktur. Letzteres ist auch bei mäßig verd. H_2SO_4 der Fall; durch konz. H_2SO_4 wird sie gelöst u. in amyloidartige Substanz verwandelt, durch 10%ig. H_2SO_4 u. Mk. nicht sichtbar verändert; der konz. NaOH widersteht sie auch beim Kochen und ändert sich in bekannter Weise bei der Mercerisation.

Durch Oxydation (B. von Oxycellulose) verliert sie ihre Festigkeit und wird von Kupferoxydammoniak nicht aufgequellt. — Die innere protoplasmatische Auskleidung (im Lumen) verhält sich in mancher Hinsicht der Cuticula ähnlich. (Ztschr. f. Farbenindustrie **7**. 1—3. 1/1. 17—21. 15/1. Kiew. Polytechn. Inst. Lab. f. chem. Technologie d. Färb- u. Faserstoffe.) HÖHN.

A. Lottermoser, *Einige Bemerkungen über die Herstellung von Metallfäden für elektrische Glühlampen, besonders aus kolloiden Metallen.* (*Verfahren Dr. Kužel.*) Vf. schildert das Verf. von KUŽEL teils nach den Patenten (S. 1007 u. 1008, ferner cf. KUŽEL, Journ. f. Gasbeleuchtung **49**. 336; C. **1906**. I. 1641), teils nach Besuchen bei der Firma JULIUS PINTSCH. Es gelang dem Vf., auch im Laboratorium auf diese Weise ausgezeichnete Metallhydrosole zu erhalten. Theoretisch betrachtet, stellt die Behandlung des mechanisch äußerst fein zerteilten Metallpulvers mit abwechselnd sauren und alkal. Fll. nichts anderes als eine „Anätzung" (Kornverkleinerung bis zu ultramikroskopischer Größe) dar; die angewendeten Reagenzien bringen außerdem gewisse Ionen in Lsg., welche in bestimmter kleiner Konzentration die Metallhydrosole stabilisieren. Die Herst. mißlingt nur bei Außerachtlassung der bekannten Wrkgg. von Elektrolyten auf Kolloide oder bei ungenügender mechanischer Zerkleinerung des anzuätzenden Metallpulvers. Die Kolloide werden trotz ihrer feinen Verteilung nach dem Verf. von KUŽEL verhältnismäßig wenig oxydiert (höchstens 1,5% O). Die entstandenen (ebenfalls kolloiden) Oxyde bieten für die Verarbeitung der „plastischen Masse" keinen Nachteil; auch können sie nach erfolgter Herst. der Fäden durch H_2 reduziert werden. Die erhaltenen Fäden sind frei von Kohlenstoff, vollkommen gleichmäßig und vertragen starke Überlastungen (bis auf 0,31 W. für 1 Normalkerze) ohne Störung der Lampenkonstanten. (Chem.-Ztg. **32**. 311—13. 25/3. Dresden.) GROSCHUFF.

W. Fahrion, *Gerbung und Färbung.* Vf. bespricht an Hand neuen Beweismaterials die zurzeit bestehenden Ansichten über Gerbung u. Färbung, ausgehend von seiner Gerbtheorie (Ztschr. f. angew. Ch. **16**. 665; C. **1903**. II. 534) und ihrer Kritik durch STIASNY (Chem.-Ztg. **31**. 1218). (Chem.-Ztg. **32**. 357—58. 4/4.) RÜHLE.

Max Goldmann, *Die Theorie des Gerbens.* Kritik verschiedener, die „Theorie des Gerbens" behandelnder, anonymer Artikel (Leather Trades Review **1907**. 885 u. **1908**. 23 u. 119; vgl. auch die Kritik STIASNYs, „Gerber" Nr. 802, S. 33). (Collegium **1908**. 93—97. 21/3. [6/3.] Leeds.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 197467 vom 10/10. 1906. [15/4. 1908].

Valentin Lapp, Berlin, *Verfahren zur Aufbereitung von Darrmalz bezw. gedarrter Gerste für die Herstellung von Brauereimaische durch Weichen und Naßschroten des Malzes.* Um bei Herst. von *Brauereimaischen* aus Darrmalz, bezw. gedarrter Gerste durch *Weichen und Naßschroten des Malzes* die *Weichzeit*, die bisher 24 Stdn. und mehr dauert u. während welcher das Malz leicht milchsauer wird, selbst u. damit die Einmaischzeit überhaupt möglichst abzukürzen u. dadurch das Auslaugen wertvoller Stoffe möglichst zu verhindern, wird nunmehr das Weichen derart unter Druck ausgeführt, daß das Malz einem *hohen hydraulischen Druck* bis zu 15 und mehr, nicht unter 10 Atmosphären ausgesetzt wird. Hierdurch wird das W. in das

Malz eingepreßt, durchdringt es vollkommen und schließt auch die härtesten Teile auf, während die Einweichzeit auf 5—15 Min. verkürzt wird. Das leicht zwischen den Fingern zerdrückbare Malz wird dann sofort der Naßschrotmühle zugeführt.

Kl. 6b. Nr. 197468 vom 28/12. 1906. [15/4. 1908].

Bogdan Hoff, Breslau, **Gustav Hermann Zschiesche**, Dresden und **Karl Paul Schürer**, Reichenbach i. V., *Verfahren zum Verzuckern stärkemehlhaltiger Stoffe unter Überführung der Stärke in Dextrose mittels eines Pilzes.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß das *Oidium lactis*, das bekanntlich Eiweiß peptonisiert, unter günstigen Bedingungen ein *Enzym* liefert, welches im hohen Grade Stärke verflüssigt und verzuckert, indem sie es in ganz kurzer Zeit in *Dextrose* überführt. Ganz reines Oidium lactis, welchem nichts vom Nährsubstrat, auf dem es gezüchtet wurde, anhaftet, vermag allerdings Stärke nur zu verflüssigen, jedoch nicht zu verzuckern; sobald aber auch nur die geringste Menge eines verzuckernden Körpers, beispielsweise *Malzdiastase*, zugegen ist, geht die Verzuckerung sehr schnell und vollständig vor sich. Oidium lactis läßt sich schnell u. in großer Ausbeute (bis zur Mycelbildung) auf Kartoffelkleister und auch auf zerquetschten Getreidekörnern (Dreschabfall) züchten. Zur Verzuckerung der stärkemehlhaltigen Stoffe wird das gesamte Oidiumsubstrat unter Zusatz von Malz oder Malzdiastase mit W. vermischt, maceriert und dann mit dem gedämpften stärkemehlhaltigen Material vermischt, dessen vollständige Verzuckerung in $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. beendet ist. Da die erhaltene Maische die Kohlehydrate fast ausschließlich als *Dextrose* enthält, so geht ihre Vergärung mittels Hefe außerordentlich schnell vor sich, so daß auf diese Weise in vorteilhaftester Weise *Spiritus* erzeugt wird; aber auch zur Gewinnung von *Stärkesirup* und *Stärkezucker* eignet sich das neue Verf.

Kl. 12c. Nr. 197378 vom 14/6. 1906. [14/4. 1908].

Max Erich Alfred Gerhardt, Magdeburg, *Vorrichtung zum Auskrystallisieren gesättigter Lösungen.* Diese Vorrichtung besteht aus einem um hohle Zapfen drehbaren, geschlossenen, zweckmäßig kugelförmigen Behälter, durch dessen hohle Zapfen ein Rohrsystem zur Einführung von Dampf, bezw. eines Kühlmittels u. ein Rohr zur Abführung der Brüdendämpfe, bezw. zum Einleiten von Druckluft oder W. geführt ist; sie dient dazu, die gesättigten Lösungen, bezw. die aus ihr abgeschiedenen Krystalle, der Reihe nach, an sich bekannten Operationen zu unterwerfen, die darin bestehen, daß man die Lsg. abwechselnd krystallisieren läßt und unter Luftleere weiterhin eindampft, worauf nach erfolgter Ausscheidung der Krystalle, die unter zeitweiser Abkühlung bewirkt werden kann, die Krystalle in dem Behälter von der Mutterlauge und dem etwa zugeführten Waschwasser mittels Druckluft befreit und unter Erwärmen und Luftleere getrocknet werden.

Kl. 12g. Nr. 197379 vom 13/12. 1905. [16/4. 1908].

Hans Kužel, Baden b. Wien, *Verfahren zur Überführung von Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Bor, Silicium, Thorium, Zirkonium, Platin, Osmium, Iridium in den kolloidalen Zustand.* Dieses neue *Kolloidverfahren* besteht darin, daß man die genannten, entweder durch mechanische Mittel oder durch Kathodenzerstäubung möglichst fein verteilten Elemente unter mäßiger Erwärmung und gutem Rühren abwechselnd, einmal mit verd. Lsgg. von saurem Charakter, dann wieder mit verd. Lsgg. von alkal. oder neutralem Charakter, längere Zeit behandelt, zwischen diesen Behandlungen jeweils ein vollständiges Auswaschen mit destilliertem W. oder einer anderen Imbibitionsflüssigkeit, z. B. A., vornimmt und diese abwechselnde Behandlung so oft wiederholt, bis die angewandten Elemente mit destilliertem W. oder einer anderen Imbibitionsflüssig-

keit vollständig in kolloidale Lösung übergehen. — Als solche Lösungen von saurem Charakter dienen z. B. 0,5—20%ige Lsgg. *organischer Säuren*, wie *Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Salicylsäure* etc., dann von *Phenolen*, wie *Benzolphenolen, Resorcin, Phloroglycin* etc., ferner *anorganische Säuren*, wie *Cyanwasserstoffsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure* u. dgl., dann *Salze mit saurer Rk.*, wie *Chlorammonium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Aluminiumchlorid* etc., *salpetersaures Eisenoxyd* etc., *Sulfate, Disulfate, Sulfite, Pyrosulfate* etc. — Als Lsgg. von alkalischem Charakter dienen 0,5—10%ige Lsgg. von *Ätzalkalien, Ätzerdalkalien, kohlensauren Alkalien, Cyanammonium, Ferrocyanalkalien* etc., dann Lsgg von *Ammoniak* und den kräftigen *organischen Basen*, wie z. B. *Methylaminen, Pyridin* und ähnlichen Basen etc. Auch können an Stelle der alkal. Lsgg. aber weniger gut *neutrale Salzlsgg.* angewandt werden. Als Lösungsmittel für alle Arten obiger Lsgg. können auch solche organische Lösungsmittel dienen, welche das Imbibitionswasser bei den Solen vertreten können, z. B. *Methylalkohol, Äthylalkohol, Glycerin* etc.

Auf diese Weise wird neben der mechanischen Zerkleinerung die Materie noch durch eine chemische Zerkleinerung desintegriert, deren Ursache in der abwechselnden B. u. des Zerfalls der Adsorptionsverbb. zu erblicken ist, welche Vorgänge ihrerseits wieder durch den fortwährenden Wechsel der einwirkenden Lsgg. und das damit abwechselnde Waschen mit destilliertem W. oder anderen Imbibitionsflüssigkeiten systematisch hervorgerufen werden. Dies kommt einem fortwährenden Anätzen der schon mechanisch auf das kleinstmögliche Ausmaß reduzierten Teilchen der Materie gleich und bewirkt eine fortschreitende Lockerung des Zusammenhanges der einzelnen Molekülgruppen, wodurch diese eine sich stetig steigernde Oberflächenentwicklung eingehen (MÜLLER, „Theorie der Kolloide", Leipzig und Wien 1903, S. 28), bis sie endlich nur mehr so lose zusammenhängen, daß sie die Eigenschaft homogener Quellbarkeit (LOTTERMOSER, „Anorganische Kolloide", Stuttgart 1901, S. 74, 6. Zeile von unten; MÜLLER, „Theorie der Kolloide", Leipzig und Wien 1903, S. 40, 3. Absatz von oben) annehmen und eigentümliche fl. Gebilde von Molekülkomplexen (MÜLLER, a. a. O., S. 48, 4. Absatz von oben) darstellen, welchen Zustand der Materie die Wissenschaft als ihren kolloidalen Zustand bezeichnet.

Kl. 12o. Nr. 197308 vom 20/11. 1906. [16/4. 1908].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dichlorhydrin aus Glycerin und gasförmiger Salzsäure.* Es wurde gefunden, daß sich die B. von *Monochlorhydrin* und *Dichlorhydrin* aus *Glycerin* und gasförmiger Salzsäure mit guter Ausbeute und bei verhältnismäßig niederer Temperatur vollzieht, wenn man dem Glycerin geringe Mengen (etwa 1—2%) einer organischen Carbonsäure, wie *Essigsäure, Propionsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Azelainsäure, Zimtsäure, Phenylessigsäure* etc., als Katalysator zusetzt. Die gasförmige Salzsäure wird unter diesen Umständen sehr rasch vom Glycerin aufgenommen; destilliert man, nachdem die entsprechende Gewichtszunahme erreicht ist, im Vakuum, so erhält man je nach der angewandten Salzsäuremenge Mono- oder Dichlorhydrin in guter Ausbeute (bis 85% der Theorie). Der Zusatz der Carbonsäure kann auch wesentlich über 2% der Glycerinmenge erhöht werden, aber nicht über 30%, da von hier ab die Nebenreaktionen infolge Beteiligung der Carbonsäure an der Rk. so störend sind, daß das Verf. unrentabel wird.

Kl. 12o. Nr. 197309 vom 15/12. 1906. [16/4. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 197308 vom 20/11. 1906; s. vorstehend.)

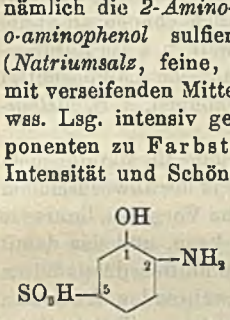
C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung*

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

von Mono- und Dichlorhydrin aus Glycerin und Salzsäure. Die Abänderung des durch Patent 197308 geschützten Verf. zur Darst. von *Mono-* und *Dichlorhydrin* aus *Glycerin* und Salzsäure besteht darin, daß man statt gasförmiger Salzsäure wss. Salzsäure verwendet.

Kl. 12q. Nr. 197496 vom 22/3. 1907. [16/4. 1908].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von 2-Amino-1-phenol-5-sulfosäure.* Eine von der durch Sulfieren von o-Aminophenol erhaltenen POSTschen 2-Amino-1-phenol-4-sulfosäure verschiedene S., nämlich die *2-Amino-1-phenol-5-sulfosäure*, wird nun erhalten, wenn man *Carbonyl-o-aminophenol* sulfiert und die entstandene *Carbonyl-o-aminophenol-5-sulfosäure* (*Natriumsalz*, feine, weiße, in reinem W. ll., in kochsalzhaltigem wl. Nädelchen) mit verseifenden Mitteln behandelt. Die *Diazoverb.* (lange, grünlichgraue, wl. Nadeln, wss. Lsg. intensiv gelb) der neuen S. verbindet sich glatt mit den üblichen Komponenten zu Farbstoffen, die sich vor denen aus der isomeren S. durch ihre Intensität und Schönheit der Nuance auszeichnen. Die neue S. selbst, aus dem zunächst erhaltenen ll. Natriumsalz durch Salzsäure abgeschieden, bildet weiße, in W. zll. Nadeln. Die Tatsache, daß man aus der neuen S. durch Verkochen ihrer Diazoverb. bei Ggw. von A. *1-Phenol-3-sulfosäure* erhält, führt zu der Annahme, daß ihr die nebenstehende Konstitution zukommt. Eine der Patentschrift zugefügte Tabelle gibt die Unterschiede der neuen S. und der POSTschen S. (LIEBIGS Ann. **205**. 51) an.



Kl. 18c. Nr. 197498 vom 31/10. 1906. [16/4. 1908].

William Speirs Simpson, London, *Verfahren zum Zementieren von Eisen oder Stahl.* Zwecks Zementierung wird der Gegenstand, nachdem die zu kohlenden Teile desselben in bekannter Weise mit einem Überzug oder einer Hülle von kohlenstoffhaltigem Stoff, z. B. mit animalischer oder vegetabilischer Kohle in der Form eines Teiges mit geeigneten Bindemitteln, wie Zucker oder Sirup, und die Teile, welche nicht gekohlt, getempert oder gehärtet werden sollen, mit feuerfestem Ton oder einem Stoff, welcher keine Kohle enthält, umgeben worden sind, in ein *Bad von geschmolzenem Metall* längere Zeit eingetaucht. Nachdem der Gegenstand genügend lange behandelt ist, wird er aus dem Schmelzbade entfernt, von der Hülle befreit und durch Eintauchen in W. oder Öl oder eine andere Fl. oder durch Besprengen mit solchen Fll. oder auf andere Weise plötzlich abgekühlt.

Kl. 23d. Nr. 197444 vom 23/4. 1904. [16/4. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 188511 vom 4/11. 1903; vgl. C. **1907**. II. 1766.)

Maurice Nicloux, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Cytoplasma aus Ricinussamen.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin verbessert, daß die zerkleinerten und mit Öl versetzten Ricinussamen vor dem Filtrieren mit einem Lösungsmittel, wie Benzol, versetzt und nochmals verrieben werden. Im Filter, das aus einem geeigneten feinen Zeuggewebe besteht, bleiben dann die festen Bestandteile zurück, und nur das Öl mit dem Lösungsmittel und das Cytoplasma können hindurchdringen. Beim Kochenlassen dieser Fl. sammelt sich das *Cytoplasma* auf dem Boden, während das Öl und die Fl. sich darüber befindet.

Schluſs der Redaktion: den 13. April 1908.