

# Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I.

Nr. 23.

10. Juni.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Friedrich Emich, *Über die Arbeitseinrichtungen der reinen Chemie*. Ob die WALD-OSTWALDSchen Prinzipien bei konsequenter Durchführung ein ebenso klares Weltbild geben als die Atomtheorie, ist noch nicht zu übersehen. In bezug auf die Ökonomie der Denkweise ist die *Atomtheorie* bisher noch unerreicht. Weder vom Standpunkte des Chemikers, noch des Physikers ist eine Reform unserer Anschauungsweise dringend nötig.

Die Arbeitsweise der organischen Chemie wird geschildert; der Vf. nennt sie die Wissenschaft der geometrischen Analogie. Der Zusammenhang zwischen Konfiguration und Krystallgestalt ist noch weiter zu erforschen. Von einer Theorie des Zusammenhanges zwischen Konstitution und Farbe ist man noch weit entfernt.

Da die chemischen Rkk. meist umkehrbar sind, könnten sich in entsprechend langer Zeit die organischen Stoffe in kleinen Mengen aus ihren Spaltstücken, ja sogar aus ihren Verbrennungsprodd. wieder aufbauen.

Weitere Entdeckungen inaktiver Gase sind nicht unwahrscheinlich, da die Ra-Emanation Argoncharakter besitzt, so daß MENDELEJEFFS Spekulationen (Prometheus 15. 97; C. 1904. I. 137) etwas von ihrer Kühnheit verlieren. — Bei Gasen und Lsgg. ist es durch die Erfolge der physikalischen Chemie bis zu einem gewissen Grade möglich geworden, die Erscheinungen bei gegebenen Versuchsbedingungen vorauszuberechnen. Dabei spielt die Wertigkeit, die in der organischen Chemie dominiert, nur noch im Zusammenhang mit dem FARADAYSchen Gesetz eine hervorragende Rolle. WERNERS Gedanken verknüpfen beide Anschauungsweisen.

Es ist möglich, daß sich die Enzyme ohne Mitwirkung der lebenden Zelle aus anorganischem Material bilden können.

Daß die von RAMSAY aufgefundenen Umwandlungen der Elemente von der Temperatur unabhängig sind, stellt diese Rkk. in den schärfsten Gegensatz zu allen bekannten Rkk. Elektrische und radioaktive Forschungen führen auf ganz verschiedenen Wegen zu demselben Resultat, daß die Atome teilbar sind. Die Radiochemie ist die Chemie der Atome, die gewöhnliche Chemie die der Moleküle. Beim Ra verhält sich die Empfindlichkeit des Elektroskops zu der des Spektroskops wie 500 000 : 1. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 105—9. 15/4. Graz.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Sirk, *Zur Berechnung der molekularen Dimensionen*. Bedeutet  $L$  die mittlere freie Weglänge einer Gasmolekel und  $\alpha$  den Raumerfüllungskoeffizienten, so muß nach der kinetischen Gastheorie und der AVOGADROSchen Regel das Prod.  $L^3 \alpha^3$  für alle Gase unter gleichen Drucken und Temperaturen konstant sein. Der Vf. prüft diese Beziehung durch Berechnung von  $L$  und  $\alpha$  aus bekannten Daten. Zur Berechnung von  $L$  werden lediglich Transpirationsverss. benutzt,  $\alpha$  dagegen auf drei verschiedene Weisen berechnet, nämlich 1. aus der Größe  $b$  der VAN DER

WAALSschen Gleichung, 2. und 3. aus den Gleichungen  $\alpha = \frac{K-1}{K+1} = \frac{n^2-1}{n^2+1}$

( $K$  = Dielektrizitätskonstante,  $n$  = Brechungsindex). Die tabellarische Zusammenstellung der Werte  $L^2 \alpha^2$  für eine große Zahl von Gasen und Dämpfen zeigt, daß es nicht ganz konstant ist, sondern mit steigender kritischer Temperatur abnimmt. H, He und O besitzen auffallend hohe Werte. Die 1. Methode gibt stets höhere Zahlen als die 2. und 3., wahrscheinlich auch unrichtigere, weil die kinetische Gastheorie eine Reihe von Voraussetzungen macht, die sicher nicht streng erfüllt sind. Die elektrischen und strahlungstheoretischen Methoden zur Berechnung der Molekeldimensionen geben ungefähre Übereinstimmung mit den nach der 2. und 3. Methode erhaltenen Werten. (Ann. der Physik [4] 25. 894—904. 28/4. [22/2.] Berlin. Physik.-chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

J. A. Newton Friend, *Über die Geschichte der Valenz*. Der Vf. bespricht den Ursprung der Valenztheorie, die Veränderlichkeit der Valenz, die Wertigkeit des Kohlenstoffs, THIELES und WEBNERS Theorien, die elektrochemischen Theorien und die drei Arten von Valenz, die er selbst annimmt (vgl. S. 1355). Keine Theorie kann als endgültig angesehen werden. (Chem. News 97. 171—73. 10/4.) BLOCH.

O. Lehmann, *Zur Geschichte der flüssigen Krystalle*. VORLÄNDER hat in seiner Schrift über kristallinisch-flüssige Substanzen die Ansicht ausgesprochen, daß die Entdeckung dieser Körperklasse eigentlich REINITZER zukomme. Demgegenüber hebt der Vf. hervor, daß er zuerst mit dem von ihm bereits 1872 konstruierten Krystallisationsmikroskop die Existenz der weich bildsamen und fließenden Krystalle systematisch untersucht habe. Zur Erkenntnis, daß es außer den fließenden auch wirklich fl. Krystalle gebe, ist Vf. ebenfalls unabhängig von den REINITZERSchen Beobachtungen gekommen. (Ann. der Physik [4] 25. 852—60. 28/4. [28/3.] Karlsruhe.) SACKUR.

M. Padoa, *Bemerkungen zu einer Notiz über die Krystallisationsgeschwindigkeit von isomorphen Mischungen*. (Gaz. chim. ital. 38. I. 241—42. — C. 1908. I. 585.)

W. A. ROTH-Greifswald.

L. W. Austin, *Kontakt-Gleichrichter*. Ein Aluminium-Tellur-Kontakt vermag, durch eine anscheinend thermoelektrische Wrkg., schwachen Wechselwrkg. von beliebiger Frequenz in Gleichstrom umzuwandeln. Sehr geeignet zu solchen Kontaktgleichrichtern ist Silicium. Dazu wird das Si in Lötmetall eingebettet und ein verschiebbarer Messing- oder Stahldraht daraufgepreßt. Bei der Inhomogenität des Si muß die Kontaktstelle auf dem Si gewechselt werden können. Unterhalb 0,2 Volt sind die gleichgerichteten Ströme mit großer Annäherung dem Quadrat der Wechselstromspannung proportional; bei höheren Spannungen ist die Wirkungsweise unregelmäßiger und nicht gut reduzierbar. Von der Wechselzahl sind die Erscheinungen fast unabhängig. Während im allgemeinen der gleichgerichtete Strom in dem Siliciumkontakt vom Stahl zum Silicium fließt, beobachtet der Vf. bei einer Probe, bei der auch die thermoelektromotorische Kraft umgekehrt gefunden wird, das Gegenteil. Kohle-Stahl ist ebenfalls ein guter Gleichrichter, dessen Widerstand durch Änderung des Kontaktdruckes leicht variiert werden kann. Bei hohem Widerstand ist die Gleichrichtung für Wechselströme gut, aber die einseitige Leitfähigkeit für Gleichstrom unregelmäßig. Bei höheren Spannungen arbeitet der Gleichrichter Kohle-Stahl unvollkommener als Silicium-Stahl. Graphit steht der Bogenlampenkohle nach.

Bei Tellur-Aluminium-Kontakten ist die Gleichrichtung bei niedrigen Spannungen thermoelektrischen Ursprungs; bei höheren Spannungen tritt eine andere Wirkg. auf. Dieser Effekt ist dem beim Si beobachteten vollkommen analog und von derselben Größenordnung. Die Gleichrichtung verläuft bei Tellur-Aluminium

in der Richtung vom schlechten zum guten Leiter wie beim elektrolytischen Al-Gleichrichter. Wenn man die Leitfähigkeit des Tellurs als nicht streng metallisch ansehen kann, könnte ein Zusammenhang zwischen den Wrkgg. beider Gleichrichter bestehen. Der Zusammenhang zwischen der Gleichrichtung und dem thermoelektrischen Effekt ist nicht immer klar. Sämtliche beschriebenen Gleichrichter sind gute Detektoren für elektrische Schwingungen. (Physikal. Ztschr. 9. 253—56. 15/4. [Jan.] Washington. Nat. Bur. of Standards.) W. A. ROTH-Greitswald.

F. Richarz, *Über die Erhitzung von Elektrolyten an kleinen Elektroden bis zur Siedetemperatur (zur Berichtigung von Herrn P. Ludewig)*. (Vgl. S. 1243.) Daß die thermische Gasentw. an kleinen Drahtelektroden die Stromstärke bis auf einen sehr kleinen Wert herunterdrückt, ist schon von RICHARZ und ZIEGLER festgestellt und richtig gedeutet worden (Ann. der Physik [3] 39. 67. 201; 47. 567; 63. 261.) (Ann. der Physik [4] 25. 1022—24. 28/4. [25/3.] Marburg. Physik. Inst.) SACKUR.

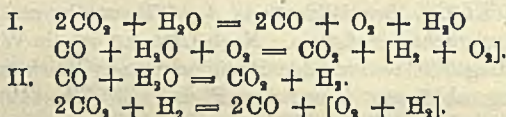
Paul Pallme König, *Der Widerstand des Wismuts im veränderlichen Magnetfelde und für veränderlichen Meßstrom*. Nach LENARD ist die Widerstandsänderung des Wismuts im Magnetfelde von der Benutzung von Gleichstrom oder Wechselstrom zur Messung abhängig (Ann. der Physik [3] 39. 619). Spätere Untersuchungen haben gezeigt, daß der Widerstand des Wismuts stets von der Periode des verwendeten Wechselstromes derart abhängt, daß eine Energieaufspeicherung irgend welcher Art beim Stromdurchgange auftritt. Zur näheren Unters. dieser Frage wurde sowohl die Trägheit des Wismuts im Magnetfelde, wie beim Stromdurchgange eingehend zu bestimmen versucht. Die Beschreibung der Methode und App. kann im Referat nicht kurz wiedergegeben werden. Eine Trägheit gegenüber der Magnetisierung konnte mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden, ebensowenig eine Änderung des OHMSchen Widerstandes, sondern nur eine scheinbare, im Sinne der oben erwähnten Beobachtung. (Ann. der Physik [4] 25. 921—82. 28/4. [29/2.] Leipzig. Inst. für theoret. Physik.) SACKUR.

Hugo Kauffmann, *Elektronentheorie und Valenzlehre*. (Cf. STARK Seite 919.) Die Elektronentheorie gestattet den Dualismus, der in der organischen Chemie zwischen positivierenden und negativierenden Bestandteilen unterscheiden läßt, zu umgehen. Der Vf. nimmt STARKS Hypothese vom Valenzelektron auf. Sind zwei Atome durch eine einfache Bindung verbunden, so muß man sich das so vorstellen,  $A \begin{matrix} \circ \\ \diagdown \\ \diagup \\ \circ \end{matrix} B$  wo o ein Elektron bedeutet und  $\diagdown$  die Kraftlinien. Sind zwei C-Atome mehrfach verbunden, so sind mehr Kraftlinien vorhanden; also sind die Molekeln reaktionsfähiger. Die Teilbarkeit der Valenz ist eine unumgängliche Forderung der Elektronentheorie. In einem mehratomigen Molekül sind verschiedene Kraftliniensysteme vorhanden; die Kraftlinien des resultierenden Systems vermögen sich nicht zu schneiden, eine Tatsache, die zu der Annahme von der Unteilbarkeit der Valenz führte. Daß aber in gesättigten Verbb. an jeder C-Valenz eine ganze H-Valenz gekettet ist, ist ein Ausfluß rein geometrischer Verhältnisse und beweist nicht die Unteilbarkeit einer Valenz. Die Übertragung von Systemen konjugierter Doppelbindungen, an denen die Theorie der Partialvalenzen entwickelt ist, in die Elektronentheorie ist nicht eindeutig, weil man über die räumliche Lagerung der Atome nichts weiß. Doch kann man sagen, daß die Verkettung eines Elektrons mit mehr als zwei Atomen eine Lockerung und eine größere Beweglichkeit des Elektrons zur Folge haben kann. Ort und Bindung der Elektronen in farbigen organischen Stoffen faßt der Vf. etwas anders auf als STARK. Die die Farbe bewirkenden Elektronen werden nicht an einem bestimmten Atom hängen, sondern mit 3 oder mehreren Atomen in Verknüpfung stehen. Für das Benzol stellt der

Vf. ebenfalls eine etwas andere Formel auf: Die Übertragung der von THIELE entwickelten Formel in die Elektronentheorie. Mit STARKS Anschauungen stimmt es überein, daß es kein fluoreszierendes echtes Chinon gibt; doch ist es ein Irrtum, wenn die Anschauung auf Nitrokörper ausgedehnt wird. Ähnliches gilt für o-Oxyazokörper. (Physikal. Ztschr. 9. 311—14. 1/5. [25/3.]) W. A. ROTH-Greifswald.

## Anorganische Chemie.

Walther Löb, *Über die Bildung von Wasserstoffperoxyd durch stille elektrische Entladung.* Im Anschluß an die Beobachtungen von FISCHER u. RINGE (S. 1666) macht Vf. auf seine früheren (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 282; C. 1906. I. 1556) Verss. über B. von  $H_2O_2$  durch stille Entladung bei Anwendung von feuchtem CO und feuchter  $CO_2$  aufmerksam. Es handelt sich dabei nicht um Oxydation von W., sondern von  $H_2$  in folgender Weise:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1517—18. 9/5. [23/4.])

LÖB,

G. Brion, *Ist die Aktivierung des atmosphärischen Stickstoffs in elektrischen Gasentladungen als ein rein thermischer Vorgang aufzufassen?* Diese Frage ist neuerdings von HABER und KÖNIG verneint worden (S. 100 u. 511). Vielmehr soll für die Ausbeute die Geschwindigkeit der Gasionen, die diese unter der Einw. des elektrischen Feldes erhalten, maßgebend sein. Eine einwandfreie Entscheidung über den Mechanismus der N-O-Vereinigung erscheint nun äußerst schwierig. Der Vf. diskutiert die verschiedenen Formen der *elektrischen Entladung in Gasen* mit Hilfe der sogenannten „Charakteristiken“, d. h. der Stromspannungskurven. Auf die im allgemeinen bekannten Einzelheiten kann im Referat nicht eingegangen werden. Jedenfalls muß die Verteilung der kinetischen Energie auf die einzelnen Gasmolekeln eine sehr ungleichmäßige sein. Dadurch wird die Anwendbarkeit der VAN'T HOFFSchen Reaktionsisochore in Frage gestellt, weil diese Gleichung ihrem Wesen nach eine Integralgleichung ist und daher eine große Zahl benachbarter Teilchen von gleicher Beschaffenheit voraussetzt. Da sich außerdem aus der Gesamterwärmung der gesamten Gasmasse eine viel zu geringe NO-Ausbeute berechnen läßt, so erscheint die rein thermische Theorie der Stickstoffaktivierung bedenklich. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 245—51. 1/5. [6/4.]) SACKUR.

H. Caron u. D. Raquet, *Nachweis von Barium in den Strontiumsalzen.* Vff. haben die Anwendung der hauptsächlichsten Reagenzien zum Nachweis von Ba in den Sr-Salzen präzisiert und das Maximum ihrer Empfindlichkeit festgestellt. Zu diesem Zweck verwandten sie Lsgg. von reinem  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  (1, 3, 15 und 25% Sr enthaltend), denen sie berechnete Mengen von  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  zusetzten. Zunächst wurde die Einw. der verschiedenen Reagenzien auf die reinen Sr-Salze studiert, sodann die Bedingungen ermittelt, unter denen erstere zum Nachweis des Ba dienen können, ohne daß die B. fremder Ndd. zu befürchten ist. Schließlich wurde die Empfindlichkeit dieser Reagenzien gegen Ba allein und gegen Ba in Ggw. verschiedener Sr-Mengen bestimmt. Außerdem wurde der Einfluß des Ca auf diese Rkk. untersucht, wobei sich herausstellte, daß die Ggw. von Ca die Empfindlichkeit

gewisser Reagenzien ungünstig beeinflusst. Bezüglich der Einzelheiten der vorliegenden Arbeit muß auf das Original verwiesen werden.

Die besten Resultate wurden bei 3% Sr enthaltenden Lsgg. mit 3%ig.  $K_2CrO_4$ -Lsgg., welche 0,1%  $K_2Cr_2O_7$  enthielten, erzielt, während für 15% Sr enthaltende Lsgg. 1,5—2%ig.  $K_2CrO_4$ -Lsgg. mit einem Zusatz von 1%  $K_2Cr_2O_7$  am geeignetsten waren. Diese Reagenzien ermöglichten den Nachweis von  $\frac{1}{15\,000}$  Ba (im Verhältnis zum vorhandenen Sr) in einigen Minuten, von  $\frac{1}{30\,000}$  Ba nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde. In einer 3% Ca enthaltenden Lsg. ließen sich durch eine 3%ig.  $K_2CrO_4$ -Lsg. oder eine solche mit einem Zusatz von 0,1%  $K_2Cr_2O_7$  noch  $\frac{1}{1\,000\,000}$  Ba leicht nachweisen. Die Empfindlichkeitsgrenze der einzelnen Reagenzien zum Nachweis von Ba allein (I.) u. von Ba in Ggw. von Sr (II.) waren folgende. Die Werte bei II. beziehen sich auf eine 10%ig. Lsg. von  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ . Der Nachweis erfolgte in allen Fällen innerhalb einiger Minuten:

	I.		II.	
$H_2SiF_6$ . . . .	$\frac{1}{2500}$	(4 mg Ba in 10 ccm)	$\frac{1}{15}$	(20 mg Ba in 10 ccm)
$H_2SiF_6 + A$ . .	$\frac{1}{30\,000}$	(0,5 mg Ba in 10 ccm)	$\frac{1}{75}$	(4 mg Ba in 10 ccm)
$SrSO_4$ . . . .	$\frac{1}{30\,000}$	(0,33 mg Ba in 10 ccm)	$\frac{1}{50}$	(6 mg Ba in 10 ccm)
$K_2Cr_2O_7$ . . . .	$\frac{1}{100\,000}$	(0,1 mg Ba in 10 ccm)	$\frac{1}{150}$	(2 mg Ba in 10 ccm)
$SrCrO_4$ . . . .	$\frac{1}{350\,000}$	(0,04 mg Ba in 10 ccm)	$\frac{1}{1000}$	(0,6 mg Ba in 10 ccm)
$K_2CrO_4$ , 3% . .	$\frac{1}{2\,500\,000}$	(0,004 mg Ba in 10 ccm)	$\frac{1}{15\,000}$	(0,02 mg Ba in 10 ccm)

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 483—93. 20/4.)

DÜSTERBEHN.

**H. Caron u. D. Raquet, Darstellung von bariumfreien Strontiumsalzen.** Das Verf. besteht darin, daß man das Sr-Salz in der 10-fachen Gewichtsmenge W. löst, die Lsg. mit  $\frac{1}{10}$  Volumen einer 3%  $K_2CrO_4$  und 0,1%  $K_2Cr_2O_7$  enthaltenden Lsg. versetzt, den Bariumchromatnd. nach 24 Stdn. abfiltriert und das Filtrat, welches noch gelb gefärbt sein muß, langsam unter Rühren in eine Lsg. von überschüssigem  $Na_2CO_3$  einträgt. Das ausgefällte  $SrCO_3$  ist rein weiß und läßt sich leicht auswaschen. Liegt ein stark bariumbaltiges Sr-Salz vor, so kann man dadurch an Chrom sparen, daß man die 10%ig. Salzlsg. 1—2 Tage mit einem Überschuß von pulverisiertem  $SrSO_4$  unter häufigem Schütteln stehen läßt und das Filtrat darauf wie oben weiter reinigt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 493—95. 20/4.) DÜSTERB.

**C. James, Ein Schema für die Trennung der seltenen Erden.** Das Mineral wird entweder durch  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $KHSO_4$ ,  $NaOH$  oder  $HF$  aufgeschlossen. Arbeitet man mit  $HCl$ , dampft man ein und übergießt mit konz.  $HCl$ , verd. mit W. und filtriert. Das Filtrat wird dann durch Oxalsäure oder Ammoniumoxalat gefällt. Liegen die schwefelsauren Salze vor, so löst man mit k. W. Die Hydroxyde löst man in  $HCl$ .  $HF$  zersetzt viele Minerale, wie Niobate, Tantalate in der Kälte. Die unl. Fluoride zers. man mit  $H_2SO_4$ . Sulfate und Chloride verwandelt man durch Oxalsäure und Ammoniumoxalat in Oxalate. Kocht man diese mit einer Lsg. von Ammoniumoxalat, so geht Zirkon und Thorium gegebenenfalls in Lsg., aus der durch  $HCl$  letzteres als Oxalate allein fällt. Thorium kann von den Yttererden als Kaliumdoppelsulfat leicht getrennt werden, indem man mit  $K_2SO_4$  in der Kälte digeriert. Die Oxalate des Thoriums u. Cers trennt man durch die Löslichkeit des letzteren in Ammoniumoxalat. Die weitere Trennung hängt von der Zus. der Oxalate ab, ob sie a) 20% oder mehr Yttererden und nur eine Spur Th enthalten, oder ob sie b) 20% oder mehr Yttererden + Thorium enthalten, und ob sie c) weniger als 20% Yttererden enthalten. a) Man verwandelt die Oxalate in Sulfate durch konz.  $H_2SO_4$ , löst in k. W., setzt  $K_2SO_4$  hinzu und erhält als Nd. Ce-K-Doppelsulfat. Man kann auch die Oxalate in Oxyde verwandeln, wenn diese in SS. l. sind, sie mit  $HCl$  oder  $HNO_3$

lösen und dann mit  $K_2SO_4$  versetzen. Der Nd. enthält Erden der Yttriumgruppe, die Lsg. kleine Anteile von Sa, Gd, Eu. Der Nd. wird mit  $Na_2SO_4$  gewaschen. Die unl. Doppelsulfate bestehen hauptsächlich aus Ce, La, Pr, Ne, Sa, Eu, Gd mit wenig Tb, Dysprosium, Ho u. stellen die Fraktion A dar. Das Filtrat versetzt man mit Oxalsäure und fällt die Oxalate des Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tu, Yb, Sc u. wenig Sa, Eu, Gd (Fraktion B). Bei b) behandelt man die Salze mit  $Na_2SO_4$ , wodurch Fraktion A entsteht. Das Filtrat versetzt man mit  $K_2SO_4$  und erhält unl. K-Th-Sulfat. Das Filtrat wird mit überschüssiger Oxalsäure behandelt, die unl. Oxalate werden abfiltriert und gewaschen. Fraktion B. c wird nach A behandelt. Liegen von A die Nitrate vor, so werden sie mit  $ZnO$  u.  $KMnO_4$  behandelt, wobei Ceriumperoxyd zur Abscheidung gelangt. Ist Ce in großer Menge vorhanden, so bildet man die Sulfate und gießt sie in eine starke kochende  $NaOH$ -Lsg. Die abfiltrierten Hydroxyde löst man in  $HNO_3$ , neutralisiert und behandelt wie vorher beschrieben mit  $ZnO$  +  $KMnO_4$ . Die Fällung bildet Fraktion C. Das Filtrat wird mit  $Na_2SO_4$  gesättigt und liefert Doppelsulfate des La, Pr, Ne als Fraktion D. Das Ceriumperoxyd löst man in starker  $HCl$ , fällt die seltenen Erden mit  $Na_2SO_4$ , filtriert. Das Filtrat versetzt man mit Oxalsäure zur Abscheidung von Thorium. Das Ceriumdoppelsulfat wird mit  $NaOH$  gekocht, der Nd. abfiltriert, in  $HNO_3$  gel., die Lsg. mit  $NH_3$  neutralisiert, mit  $H_2O_2$  einige Minuten gekocht, und das Verf. wiederholt, bis kein Nd. mehr entsteht. Das rohe Thoriumdoppelnitrat ist sehr unrein u. muß gereinigt werden. Das  $H_2O_2$  muß frei von Phosphorsäure sein. Das Thoriumoxalat kann auch vom Cerium durch Ammoniumacetat getrennt werden.

Th kann sehr rein erhalten werden, indem man einen kleinen Überschuß von  $NH_3$  zu einer Lsg. von Thoriumnitrat hinzufügt und das Präcipitat wäscht. Das wird dann zu einer Lsg. von Acetylaceton in absol. A. hinzugefügt und die M. erhitzt. Das Acetylaceton wird in einer kleinen Retorte im Vakuum destilliert. Der kondensierte Anteil wird in  $HNO_3$  gel., gekocht, mit W. verd. und durch Oxalsäure gefällt. Thoriumoxyd erhält man aus dem Nd. durch Erhitzen mit dem At.-Gew. 232,3. — Die etwa z. B. durch Behandlung mit Ammoniumacetat verbliebenen Anteile des Nd. von Ce-Salzen bilden die Fraktion F. Diese verwandelt man beispielsweise in Nitrate, behandelt ihre Lsg. mit  $NH_3$  und  $H_2O_2$ , um die letzten Anteile Th zu beseitigen. Die Ce-Salze fällt man mit  $KMnO_4$  +  $ZnO$ , doch so, daß etwas Ce in der Lsg. bleibt. Dann erhitzt man durch Dampf, filtriert und wäscht mit wss.  $NH_4NO_3$ -Lsg. Den Nd. löst man in  $HCl$  und fällt von neuem mit Oxalsäure, Fraktion G. Um ihn von Zn und Mn frei zu erhalten, wird er mit wenig  $H_2SO_4$  behandelt und bis zur Abgabe von  $H_2SO_4$ -Dämpfen erhitzt. Man löst in k. W., filtriert und erhitzt auf dem Wasserbade. Das abgeschiedene Sulfat wird mit kochendem W. behandelt. Die Mutterlauge wird wieder mit Oxalsäure behandelt, das Filtrat von Ceriumperoxyd mit  $KMnO_4$  u.  $ZnO$ . Der entstandene Nd. wird mit Fraktion F vermischt; das Filtrat mit Oxalsäure behandelt, gibt den Niederschlag Fraktion H.

Vf. beschreibt dann weiter die Abscheidung von *Lanthan*, *Praseodym*, *Neodym*, *Samarium* und *Europium*, die Trennung des *Terbiums*, *Dyprosiums* und *Holmiums*, *Yttriums*, *Erbiums*, *Thuliums*, *Ytterbiums*, *Scandiums*, deren nur auszugsweise Wiedergabe sich an dieser Stelle verbietet. (Chem. News 97. 205—9. 1/5. [5/3.] New Hampshire College.)  
MEUSSER.

W. Stortenbeker, *Über das Rubidiumdichromat*. Vf. hält den Ausführungen WYROUBOV'S (S. 1029) gegenüber seine früheren Angaben aufrecht und meint, daß die von ihm beobachteten Erscheinungen eher zu einer Ausdehnung und Vertiefung der Phasenregel, als zu Zweifeln an ihrer Gültigkeit Veranlassung geben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 481—83. 20/4.)  
DÜSTERBEHN.

G. A. Hemsalech u. C. de Watteville, *Über die Flammenspektren des Eisens*. Bei der Unters. der Flammenspektren in verschiedenen Gasen nach dem früher (S. 592 und 1825) mitgeteilten Methoden beobachteten Vff. im Falle der Flammenerzeugung im Luft-Leuchtgasgemisch außer den bekannten Spektrallinien ein neues Spektrum mit einer großen Anzahl Linien. Dasselbe tritt in diesem Gasgemenge in Ggw. von  $\text{FeCl}_3$ , bei Eisenbogenlicht und Eisenfunkenlicht auf, im Sauerstoff-Leuchtgasgemisch nur teilweise, während es in Luft-Wasserstoff u. Sauerstoff-Wasserstoff ausbleibt. Die Herkunft des neuen Spektrums ist noch nicht aufgeklärt; vielleicht sind es Temperaturstrahlungen des Eisens. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 859—62. [21/4.\*].) LÖB.

J. Elster und H. Geitel, *Über das Vorkommen von Radium D, E, F im gewöhnlichen Blei*. Cf. Physikal. Ztschr. 8. 776; C. 1907. II. 1963; daselbst weitere Literatur. Man behandelt das Blei oder seine Salze, als sollte das darin eventuell enthaltene Wismut isoliert werden. (Fällung der Hauptmenge des Pb als  $\text{PbSO}_4$  in essigsaurer Lsg., Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$ , Lösen in  $\text{HNO}_3$ , Abfiltrieren vom  $\text{PbSO}_4$ , Eindampfen mit  $\text{HCl}$ ; Niederschlagen des aktiven Prinzips auf Cu). Geht man vom  $\text{PbCl}_2$  aus, so genügt ein Ausziehen mit h. konz.  $\text{HCl}$  und Verdampfen der S. bei möglichst tiefer Temperatur. Die hauptsächliche Bearbeitung wird in einer „radiumfreien“ Fabrik vorgenommen. Die mit einer Cu-Platte behandelten rückständigen Lsgg. von Bleiacetat geben nach einigen Wochen abermals eine deutliche Aktivität. Die Annahme, daß es sich um Spuren von Ra D handelt, erklärt die Inaktivität alter Bleipräparate. In etwa 100 Jahre altem Harzer Pb ließ sich keine Aktivität nachweisen, während frisches Lautenthaler Blei eine allerdings recht schwache Aktivität zeigte, was nicht überrascht, da im Harz kein Uran vorkommt und auch aus Harzer Bleiglanz kaum aktive Stoffe abgeschieden werden konnten. Die chemischen Eigenschaften der Bleiaktivität erklären sich also zwanglos aus der Annahme, daß das Pb je nach seiner Herkunft wechselnde Mengen Ra D führt, die mit der Zeit Ra E und F erzeugen. Ra F schlägt sich bei der beschriebenen Aufbereitung auf dem Cu nieder. Das Pb vermag das Ra D stark anzureichern; zwischen „aktivem“ und gewöhnlichem Pb bestehen nur graduelle Unterschiede. An drei verschiedenen Proben von Bleiaktivität wird gezeigt, daß man die Abklingung gut mit einer Halbwertskonstante von 143 Tagen (Ra F) darstellen kann.

Es liegt wahrscheinlich eine reine  $\alpha$ -Strahlung vor. Eine Al-Schicht von 0,012 cm hebt die Wirkung der Strahlung vollständig auf. Die Reichweite der Strahlen in Luft wird zu 3—4 cm bestimmt. Die angewandte Methode gibt bei schwachen Präparaten unsichere (zu kleine) Zahlen. Auch nach einer besseren Methode (Aufsetzen eines Systems von flachen, zu Scheiben angeordneten Kupferrohren auf die Platte, um seitliche Strahlung auszuschließen) ergibt sich, daß die Strahlung der Bleipräparate einen Ionisierungsbereich von höchstens 4 cm haben, daß er wahrscheinlich etwas geringer ist und somit mit dem von Ra F zusammenfällt.

Das chemische Verhalten, das Abklingen und die Reichweite der Strahlen führt also zu dem Schluß, daß die Radioaktivität des Bleis nur Beimischungen von langlebigen Prodd. der Radiumreihe zuzuschreiben ist. Damit entfällt ein wesentliches Argument für die Annahme einer allgemeinen Radioaktivität der Materie. Es bleibt nur die durchdringende schwache Strahlung, die von allen K- und Rb-Verbb. ausgeht. (Physikal. Ztschr. 9. 289—94. 1/5. [18/3.] Wolfenbüttel.) W. A. ROTH-Greifsw.

E. Grüneisen, *Die elastischen Konstanten der Metalle bei kleinen Deformationen. 2. Torsionsmodul, Verhältnis von Querkontraktion zu Längsdilatation und kubische Kompressibilität*. Es wurden der Torsionsmodul nach der Schwingungsmethode und

die Querkontraktion mit einem Interferenzapparat für eine Reihe von Metallstäben gemessen. Die Einzelheiten der experimentellen Anordnung können im Referat nicht wiedergegeben werden. Zur Verwendung kamen die Metalle *Kupfer, Silber, Gold, Aluminium, Manganin, Palladium, Platin, Konstantan, Rotguß* für den Torsionsmodul; die Querkontraktion wurde außerdem für *Nickel, Eisen, Stahl, Cadmium, Zinn, Blei* und *Wismut* bestimmt. Das Verhältnis der Querkontraktion zur früher gemessenen Längsdilatation schwankt bei den einzelnen Metallen zwischen  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{4}$ . Bei einigen Stäben wurde eine starke Anisotropie und auch Inhomogenität nachgewiesen; in diesen Fällen versagt die von der Elastizitätstheorie geforderte Beziehung zwischen Querkontraktion, Elastizitäts- und Torsionsmodul. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Querkontraktion u. anderen physikalischen Konstanten der Metalle wurde nicht gefunden; sie ist in der Regel um so größer, je kleiner die bei adiabatischer Dehnung eintretende Temperaturänderung ist. Schließlich wird aus den erhaltenen Zahlen die kubische Kompressibilität berechnet. (Ann. der Physik [4] 25. 825—61. 28/4. [2/3.] Phys. Techn. Reichsanstalt.)

SACKUR.

W. Voigt und J. Miller, *Einige Beobachtungen über Elastizität und innere Reibung von Legierungen aus Cadmium und Zink*. Die Vff. untersuchen, ob dem einfachen thermodynamischen Verhalten (einfache  $\sqrt{\quad}$ -Kurve des F.) auch ein einfaches mechanisches Verhalten entspricht. Blasenfreie, dünne Gußstäbchen werden zu langsamen Biegungs- und Drillungsschwingungen gezwungen. Die Schwingungsdauern geben ein Maß der Elastizitätsmoduln, die logarithmischen Dekremente ein Maß der Reibungsmoduln; letztere werden auf gleiche Schwingungsdauern und unendlich kleine Amplituden umgerechnet. Für reines Zink ergeben sich kleinere Werte als für Legierungen. Die Biegungs- und Drillungselastizität ändert sich mit der Zus. kontinuierlich ohne eine Besonderheit im eutektischen Punkt, während die logarithmischen Dekremente bei diesem Punkt deutliche Maxima zeigen. Die innere Reibung ist also bei diesem Punkt (82,4% Cd, 17,6 Zn) am größten und fällt nach dem Cd zu wenig, nach dem Zn zu sehr stark ab. (Physikal. Ztschr. 9. 256—58. 15/4. [22/3.] Göttingen.)

W. A. ROTH-Greifswald.

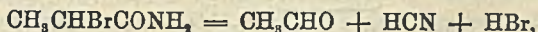
L. Hackspill, *Über die Platin-Thalliumlegierungen*. Platinschwamm löst sich in schm. Thallium mit derselben Leichtigkeit wie in schm. Pb. Der F. der Legierung liegt, solange der Pt-Gehalt 10% nicht übersteigt, etwas unterhalb des F. des reinen Tl, um dann rasch zu steigen und mit 48,8% Pt (= PtTl) 685° zu erreichen. Bei weiterem Zusatz von Pt sinkt der F. zunächst etwas, steigt aber dann rasch wieder, um bei 65% Pt 855° zu erreichen und bald 1000° zu überschreiten. Alle diese Legierungen sind sehr brüchig, am meisten diejenige von der Zus. PtTl. — Die nicht mehr als 10% Pt enthaltenden Legierungen werden durch 10%ig. HNO<sub>3</sub> langsam angegriffen u. hinterlassen prismatische, stahlgraue Nadeln von der Formel PtTl, D<sup>14</sup>. 15,65, F. 685°, Härtegrad 3, spezifische Wärme 0,0450. Verlieren oberhalb ihres F. etwas Tl, ohne aber selbst im Knallgasgebläse reines Pt zu liefern. Halogene greifen die Legierung an, Königswasser löst sie bei mäßiger Wärme klar auf, bildet aber in der Siedehitze unl. Thalliumchloroplatinat. HCl ist selbst in der Hitze ohne Wrkg. auf die Legierung, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> und KHSO<sub>4</sub> greifen sie nur oberflächlich an, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wirkt nur sehr langsam, Carbonatgemisch überhaupt nicht ein. In schm. Metallen, wie Zn, Pb, Ag, ist die Legierung ll., mit Hg bildet sie vor dem Kp. des Metalles ein Amalgam. — Die Verb. PtTl besitzt also große Ähnlichkeit mit der von BAUER isolierten Verb. PtPb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 820—22. [13/4.\*].)

DÜSTERBEHN.



## Organische Chemie.

Gustav Mossler, *Über die Abspaltung von Cyanwasserstoff aus  $\alpha$ -bromsubstituierten Fettsäureamiden unter Bildung von Aldehyd, bezw. Keton.* Die Rk. der Abspaltung von HCN neben HBr aus  $\alpha$ -bromsubstituierten Fettsäureamiden durch Einw. von Lauge unter B. eines der Konstitution des Amids entsprechenden Aldehyds oder Ketons ist bei allen vom Vf. untersuchten Amiden durchführbar mit Ausnahme des niedersten Gliedes der Reihe, dem Amid der Monobromessigsäure. — Die Rk. erfolgt nicht nur im Sinne der Gleichung, z. B.:

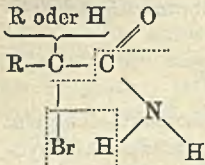


sondern es tritt auch Rückbildung der Carboxylgruppe unter Ammoniakbildung ein. Da wegen der oft eintretenden Verharzung durch die Lauge die gebildete Aldehydmenge nicht bestimmt werden kann, wird die Größe der Rk. im Sinne der Gleichung durch die Best. der entstandenen Blausäure, welche der B. von Aldehyd oder Keton proportional ist, gemessen.

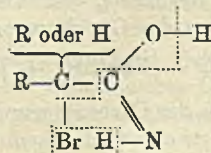
*Amid der Monobromessigsäure*, die Abspaltung von HCN gelang hier nicht, aller N wird als Ammoniak unter Rückbildung der Carboxylgruppe abgespalten. — *Acetaldehyd* aus dem *Amid der  $\alpha$ -Brompropionsäure*. Beim  $\frac{1}{2}$  stdg. Kochen des Amids am Rückflußkühler mit 4%ig. wss. KOH werden 8,2%, mit 40%ig. wss. KOH 13,6% u. mit 20%ig. alkoh. KOH 40,4% der theoretischen Menge HCN erhalten. Die Best. der auftretenden Menge HBr ergab 94% der theoretisch abspaltbaren; auch bei den folgenden Verss. war diese nahezu quantitativ. Der Aldehyd als solcher wurde dadurch identifiziert, daß bei der Einw. von 40%ig. wss. KOH auf eine größere Menge Amid von Anfang an ein Wasserdampfstrom durchgeblasen wurde, der den entstehenden Aldehyd vor dem Eintreten stärkerer Verharzung, die trotzdem immerhin eintrat, mit fortriß, das Destillat wegen deutlichen Ammoniakgeruchs mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und nochmals mit Wasserdampf destilliert, dann in schwefelsaurer Lsg. oxydiert u. das Ag-Salz der entstandenen S. analysiert wurde. — *Propionaldehyd* aus dem *Amid der  $\alpha$ -Bromnormalbuttersäure*, bei Anwendung von 40%ig., wss. KOH wurden 26,4%, von 20%ig. alkoh. KOH 60,1% der theoretischen Menge HCN erhalten; es wurde nur geringe Verharzung bemerkt. — *Aceton* aus dem *Amid der  $\alpha$ -Bromisobuttersäure*, mit 40%ig. wss. KOH wurden 84,4%, mit 20%ig. alkoh. KOH 93,2% der theoretischen Menge erhalten; Verharzung trat nicht ein. — *Isobutylaldehyd* aus dem *Amid der  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure*, mit 40%ig. wss. KOH wurden 76,2%, mit 20%ig. alkoh. KOH 75,1% erhalten; mit wss. Lauge trat keine, mit alkoh. nur geringe Verharzung ein. — *Diäthylketon* aus dem *Amid der Diäthylbromessigsäure*, mit 40%ig. wss. KOH wurden 82,6%, mit 40%ig. alkoh. KOH 97,4% erhalten. Das nach SCHOLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 509) dargestellte *Oxim des Diäthylketons*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{NOH}$ , zeigte den  $K_{p_{761}}$  168°. — *Benzaldehyd* aus dem *Amid der Phenylbromessigsäure*, mit 40%ig. wss. KOH wurden 54,3%, mit 20%ig. alkoh. KOH 77,3% erhalten. Es trat starke Verharzung ein. Das Amid der Phenylbromessigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CONH}_2$ , wurde durch Einw. von trockenem Ammoniakgas auf das in Bzl. gel. Phenylbromessigsäurebromid erhalten, feine, weiße, verfilzte Nadeln, F. 148°.

Aus den gewonnenen Resultaten ergibt sich, daß die Stellung des Br-Atoms an einem tertiären, sekundären oder primären C-Atom für die Umsetzungsgröße in dem Sinne von Einfluß ist, daß im ersten Fall die B. des Ketons fast quantitativ oder weitaus überwiegend verläuft; im zweiten ist die B. des Aldehyds bedeutend geringer; die Aldehydmenge nimmt mit dem Wachsen des Mol.-Gew. zu; im dritten

Fall schließlich, nämlich beim Bromessigsäurebromid ist die Rk. überhaupt nicht durchführbar, wohl deswegen nicht, weil das Br-Atom durch seine Stellung an einem primären C-Atom schwer reaktionsfähig ist, u. das ist für den Verlauf der Rk. von Wichtigkeit. Nach der Ansicht des Vf. wird die B. von HCN durch Wegnahme eines am N stehenden H durch das Br-Atom unter B. von HBr eingeleitet; damit muß zugleich die Abspaltung von HCN erfolgen, da der nach Abspaltung von HBr entstandene Zwischenkörper nicht existenzfähig ist. Die Rk. würde demnach unter Zugrundelegung der beiden Säureamidformeln in neben-



oder:



stehender Weise verlaufen. Man wird besser die tautomere Imino-hydrinformel annehmen, da sich in dieser der O für die folgende Atomverschiebung in aktionsfähigerer Form befindet,

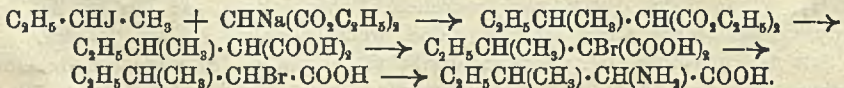
als bei doppelter Bindung an C. — Durch die geschilderte Rk. ist eine neue Methode zum Abbau der Fettsäuren gegeben, auch kann sie unter Vermittlung der Malonsäuresynthese zur Synthese hochkonstituierter Aldehyde und Ketone herangezogen werden. (Monatshefte f. Chemie 29. 69—82. 31/1. 1908. [15/11.\*] 1907. Chem. Lab. des Allgem. österr. Apothekervereins.)

BUSCH.

C. Harries, *Über die Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen*. Die abweichenden Beobachtungen, die der Vf. (S. 449) einerseits u. MOLINARI (S. 1261) andererseits bei der Einw. von Ozon auf Verb. mit dreifacher Bindung gemacht haben, sind von dem letzteren auf die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen zurückgeführt worden. Auf diese hat der Vf. kein Gewicht gelegt, da sich ozonisierte Luft von ozonisiertem Sauerstoff in der Konzentration des Ozons nicht so gar wesentlich unterscheidet. Unter gleichen Bedingungen erhält der Vf. in seinem App. bei Anwendung von Sauerstoff 9—10% Ozon, bei Anwendung von Luft 6—7%. Daher kann der Vf. auch bei Verwendung von ozonisierter Luft die Richtigkeit seiner früheren Beobachtungen bestätigen, indem er beim Ozonisieren von *Stearolsäure* im Hexan auch auf diesem Wege *Stearolsäureozonid* erhielt. Da MOLINARI die ozonisierte Luft mit NaOH wäscht und mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknet, so sind seine Mißerfolge auf die durch diese Operationen verursachte Herabsetzung des Ozongehaltes zurückzuführen. — Schließlich begründet der Vf. nochmals ausführlich seine Prioritätsansprüche hinsichtlich der Ozonrk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1227—32. 9/5. [18/3.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Felix Ehrlich, *Über eine Synthese des Isoleucins*. Die Tatsache, daß bei der von BOUVEAULT u. LOCQUIN ausgeführten Synthese des *Isoleucins* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 965; C. 1906. II. 1829) an Stelle der zu erwartenden 4 Stereoisomeren nur das dem natürlichen Isoleucin entsprechende Antipodenpaar entsteht, ermutigte den Vf. zu dem Vers., eine noch einfachere Synthese aus sekundärem Butyljodid und Malonester in Angriff zu nehmen:



In der Tat scheint die so erhaltene Aminosäure mit dem Racemkörper von BOUVEAULT u. LOCQUIN identisch zu sein. — *sek.-Butylmalonsäure*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>)·CH(COOH)<sub>2</sub>. 70 g *sek.-Butyljodid* und 60 g Äthylmalonester werden mit 8,7 g Na

in 100 cem absol. A. 4 Stdn. bis zur neutralen Rk. gekocht. Der nach dem Eingießen in W., Aufnehmen in Ä. u. Verjagen des Ä. hinterbleibende Rohester wird mit einer Lsg. von 160 g KOH in 130 cem W. vermischt, wobei sich unter Selbsterhitzung fast alles löst. Man treibt den A. aus, kühlt stark ab, säuert mit 280 g HCl (D. 1,19) an und extrahiert die S. mit Ä. Ausbeute 40 g aus Bzl. kristallisierte S., F. 76°. — *sek.-Butyl- $\alpha$ -brommalonsäure*,  $C_7H_{11}O_4Br$ . Aus der vorigen Verb. (20 g) mit 26,6 g Brom in 100 cem absol. Ä. Weiße Krystalle aus Bzl., F. 114—115° unter Schäumen; all. in W., A., Ä., ll. in Chlf., wl. in k. Bzl., fast unl. in PAe. u. Ligroin. —  *$\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthylpropionsäure (inaktive  $\alpha$ -Bromcapronsäure)*,  $C_8H_{11}O_2Br$ . Durch Destillation der vorigen Substanz im Vakuum. Wasserklare Fl.,  $Kp_{22}$ , 139—140°;  $Kp_{18}$ , 137,5—138° (Faden im Dampf). —  *$\alpha$ -Amino- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthylpropionsäure (inaktives Isoleucin)*,  $C_8H_{13}O_2N$ . Durch 5-tägiges Stehen der Bromsäure (15 g) mit 100 cem 25%ig.  $NH_3$ , Eintrocknen und Auskochen des Rückstandes mit wenig A. zur Entfernung des  $NH_4Br$ . Glänzende, weiße Blättchen aus verd. A., u. Mk. längliche Stäbchen u. Platten von rhombischem, bezw. monoklinem Habitus. F. 275° unter Schäumen bei schnellem Erhitzen in geschlossener Capillare; zll. in W. Kupfersalz,  $C_{12}H_{24}O_4N_2Cu$ , blaue Blättchen, deutlich l. in  $CH_3OH$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1453—58. 9/5. [27/4.] Berlin. Institut für Zuckerindustrie.)

MEISENHEIMER.

**Jakob Meisenheimer, Zur Darstellung des Benzylalkohols aus Benzaldehyd mit Kali.** Bei der Darst. des Benzylalkohols nach E. FISCHERS „Anleitung zur Darst. organischer Präparate“ 1905. S. 34, werden meist schlechte Ausbeuten erhalten, da ein großer Teil des gebildeten Prod. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck unter Wasserabspaltung zersetzt. Beim Destillieren im Vakuum bleibt die Zers. aus. Der Grund des häufigen Mißlingens des Präparates wurde in folgendem gefunden: Beim Ausschütteln der äth. Benzylalkohollsg. mit Bisulfit behufs Abscheidung unveränderten Benzaldehyds geht etwas  $SO_2$  in den Äther, welches sich ziemlich rasch zu  $H_2SO_4$  oxydiert. Schon geringe Mengen  $H_2SO_4$  aber bewirken bei 200° eine Zers. des Benzylalkohols; es entsteht dabei W. u. Benzyläther. Die Rk. läßt sich geradezu als Darstellungsmethode für letztere Substanz verwerten. 20 g Benzylalkohol lieferten nach 2-stdg. Erhitzen mit 3 Tropfen 30%ig.  $H_2SO_4$  auf 210—220°, Aufnehmen in Ä. und Auswaschen mit W. mit nachfolgender Dest. im Vakuum 13 g Benzyläther. — Die Zers. des mit Bisulfit geschüttelten Benzylalkohols läßt sich vermeiden, wenn man vor der Dest. die schweflige Säure aus der äth. Lsg. mit Natronlauge herauswäscht. — Benzyläther sd. unter 11 mm Druck bei 160°, bei 769 mm von 290—293°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1420—22. 9/5. [16/4.] Berlin. Chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochsch.)

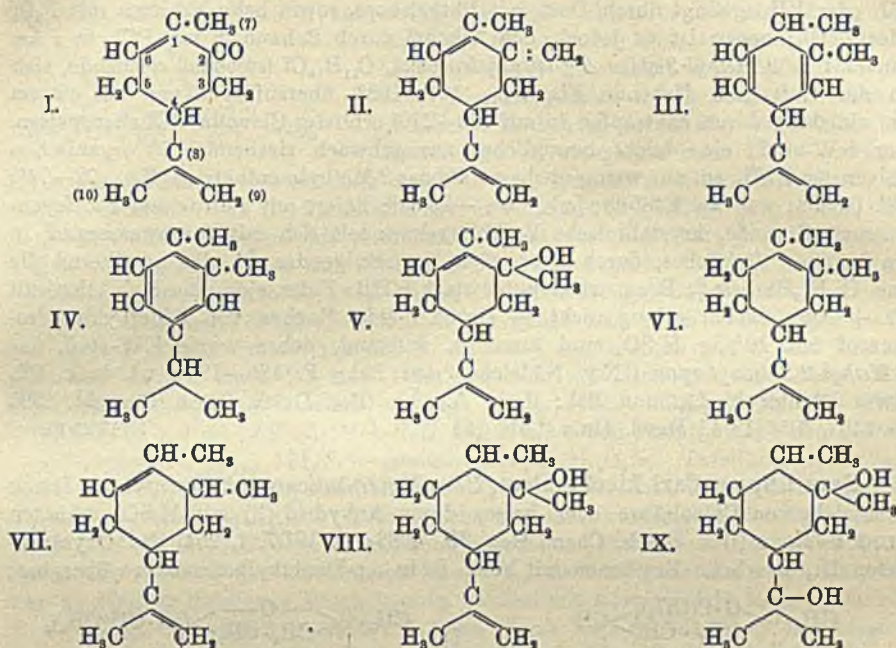
MEISENHEIMER.

**A. Michaelis, Über die *p*-Dimethylaminophenylarsinsäure (Dimethylatoxyl).** Diese Säure, die schon früher von MICHAELIS und BRUDER (LIEBIGS Ann. 320. 295; C. 1902. I. 920) dargestellt wurde, kann man bequem erhalten, indem man Dimethylanilinarsenoxyd,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO$ , mit W. übergießt, NaOH zufügt, dann mit 30%ig.  $H_2O_2$  versetzt u., sobald vollständige Lsg. erfolgt ist, mit verd. Essigsäure fällt. Man kann auch das Dimethylanilinarsenoxyd, ohne es vorher zu isolieren, in die Arsinsäure umwandeln, indem man die Mischung von Dimethylanilin u. Arsen-trichlorid 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, in k. W. gießt, überschüssige, konz. NaOH zufügt, das überschüssige Dimethylanilin mit PAe. ausschüttelt u. die rückständige, alkal. Fl. mit  $H_2O_2$  versetzt. Ferner läßt sich die S. durch Methylieren der Aminophenylarsinsäure (vgl. BÉCHAMP, C. r. d. l'Acad. des sciences 56. I. 1173; EERLICH u. BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3292; C. 1907. II. 898) durch Erhitzen mit überschüssigem Dimethylsulfat, Lösen des Reaktionsprod. in w. W., Übersättigen mit NaOH und Fällen mit Essigsäure zwar nur in geringer Ausbeute

gewinnen, doch geht aus dieser Bildungsweise die Stellung der methylierten Aminogruppe zu dem Arsinsäurerest hervor. *Dimethylaminophenylarsinsäure*,  $C_8H_9NO_3As$ , lange, schmale, oft wie Nadeln aussehende Blättchen, schm. nicht beim Erhitzen, sondern zers. sich unter Schwärzung, sie ist nicht sublimierbar, wie früher (l. c.) irrtümlich angegeben war; wl. in k. W. u. A., leichter in den h. Fl., noch leichter in h., verd. Essigsäure u. in Mineralsäuren; in wss. Alkalien ll. unter Salzbildung; kristallisiert am besten aus h., verd. Essigsäure, von der sie leicht Spuren zurückhält. Natriumsalz,  $(CH_3)_2NC_6H_4As(OH)ONa + 5H_2O$ , aus einer Lag. der S. in W. und der berechneten Menge Soda glänzende Blättchen. — Die Bildungsweisen bestätigen, worauf Vf. schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 914) hinwies, daß die aromatischen As-Verbb. in mancher Beziehung den aromatischen N-Verbb. ähnlicher als die aromatischen P-Verbb. sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1514—16. 9/5. [22/4.] Rostock. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

H. Rupe und F. Emmerich, *Über die Einwirkung von Magnesiumhaloiden auf Carvon und Dihydrocarvon*. Für den bei der Einw. von  $CH_3 \cdot MgBr$  auf Carvon (I.) entstehenden *KW-stoff*  $C_{11}H_{16}$  haben RUPE und LIECHTENHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1119; C. 1906. I. 1344) die Formel II. bevorzugt, während KLAGES und SOMMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2306; C. 1906. II. 515) die Formel III. annehmen, die den leichten Übergang in *2-Methyl-p-cymol* (IV.) am besten erklärt. Zugunsten letzterer Auffassung, nach welcher ein *2-Methylmenthatrien* vorliegt, hat KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2360; C. 1907. II. 333) dann noch geltend gemacht, daß die Exaltation des Lichtbrechungsvermögens beim *KW-stoff*  $C_{11}H_{16}$  nur 0,45 beträgt, nach BRUEHL also keine Konjugation zweier Doppelbindungen vorhanden sein kann. — Um die Sachlage völlig aufzuklären, haben Vf. die *Einw. von Methylmagnesiumbromid auf Carvon* wiederholt; hierbei zeigte es sich zunächst, daß der fragliche *KW-stoff* in optisch-reiner Form bisher überhaupt noch unbekannt war, da man der unter dem Einfluß von starken SS., sowie auch schon beim Kochen eintretenden Racemisation, bezw. (wahrscheinlicher) Umwandlung in das isomere Benzolderivat bislang nicht genügend Rechnung getragen hatte. Weil nun aber auch der reinste *KW-stoff* mit einem  $[\alpha]_D^{20} = +103,49^\circ$ , wie man ihn bei vorsichtiger *Wasserabspaltung aus 2-Methylcarveol* (V.) gewinnt, die gleiche Mol.-Refr. (wieder mit einer Exaltation von  $0,45^\circ$ ) aufweist wie die älteren Präparate, so nehmen Vf. Formel III. als derzeitig beste jetzt ebenfalls an. — Die schon kurz beschriebene *Reduktion des 2-Methylmenthatriens* zu einem *KW-stoff*  $C_{11}H_{18}$  ist ebenfalls wiederholt worden; die erhaltene Dihydroverb. drehte nunmehr doppelt so stark nach links als früher. Nach den von KLAGES untersuchten Gesetzmäßigkeiten kann eine Reduktion nur bei solchen substituierten Menthatrienen stattfinden, in denen 2 benachbarte Doppelbindungen vorhanden sind; bei Zugrundelegung der Formel von KLAGES muß deshalb bei der Reduktion von  $C_{11}H_{16}$  die Verschiebung einer der Doppelbindungen des Kernes eingetreten sein. Die neue Doppelbindung darf aber der in Stellung 8,9 befindlichen nicht benachbart werden, da der *KW-stoff*  $C_{11}H_{18}$  sonst eine in Wirklichkeit nicht vorhandene Refraktionserhöhung zeigen müßte; diesen Bedingungen entsprechen die Formeln VI. und VII. Eines dieser beiden „*Homolimonene*“ sollte nun auch durch *Wasserabspaltung aus dem 2-Methyldihydrocarveol* (VIII.) darstellbar sein, das man bei der *Einw. von Methylmagnesiumbromid auf Dihydrocarvon* gewinnt. Die Dehydratation des Alkohols VIII. lieferte nun zwar einen *KW-stoff*, der im spezifischen Gewicht und Lichtbrechungsvermögen mit dem *Dihydro-2-methylmenthatrien* übereinstimmte, aber bedeutend weniger stark links drehte. Die Entscheidung über die Identität steht daher noch aus. — Bei einem Vers., aus dem 2-Methyldihydrocarveol mittels sd. verd.  $H_2SO_4$  W. abzuspalten, bildete sich das Glykol IX.

— Aus demnächst zu veröffentlichenden Arbeiten über die *Einw. von Alkylmagnesiumhaloiden auf Carvenon, Pulegon, Isopulegon und Thujon* teilen Vff. mit, daß eine auf Entstehung einer konjugierten Doppelbindung zurückzuführende Refraktionserhöhung bei den hierbei erhaltenen KW-stoffen nur dann gefunden wurde, wenn die Doppelbindung aus der 8,9-Stellung in den Kern übergetreten war, z. B. beim Carvenon.

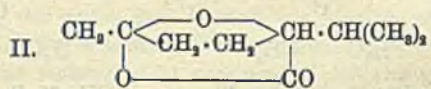
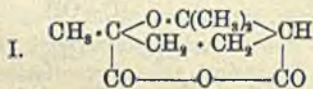


Als die bei der Einw. von  $\text{CH}_2\cdot\text{MgBr}$  oder  $\text{CH}_2\cdot\text{MgJ}$  auf Carvon (I.) erhaltene äth. Lsg. unter starker Kühlung in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  langsam einfloß, entstand in guter Ausbeute 2-Methylcarveol (V.), neben wenig oder gar keinem KW-stoff; bei Zerlegung der Organomagnesiumverb. mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  erhielten Vff. dagegen etwa gleiche Mengen KW-stoff und tertiären Alkohol; nach der früher von RUPE u. LICHTENHAN benutzten Methode wurde jetzt überhaupt kein KW-stoff mehr gewonnen; mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bekamen Vff. stets nur den Alkohol, mit 40%ig. S. dagegen den KW-stoff, der aber nur sehr wenig oder selbst gar nicht aktiv war. — Wurde die Organomagnesiumverb. mit Salmiaklsg. zers., so lieferten 40 g Carvon neben etwas Vorlauf 36 g 2-Methylcarveol vom  $\text{Kp}_{12}$ . 107—109°. Ziemlich dickflüssiges Öl;  $\text{Kp}_{25}$ . 101 bis 102°;  $\text{D}^{20}$ . 0,9449;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +70,44^\circ$ ; spaltet schon bei längerem Aufbewahren, sowie beim Erhitzen auf 180—200°, ferner beim Schütteln mit Mineralsäuren W. ab. — Zur Umwandlung in das 2-Methylmenthatrien (III.) kocht man den tertiären A. am besten nur  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat und fraktioniert das Prod. auch nur einmal, da bei wiederholtem Destillieren im Vakuum erhebliche Verminderung des Drehungsvermögens und beim Kochen unter gewöhnlichem Druck auch im H-Strom Harzbildung eintritt. Der KW-stoff ist in äth. Lsg. relativ gut haltbar, wird aber am Licht, selbst bei Luftabschluß bald gelb und verharzt;  $\text{Kp}_3$ . 72—73°;  $\text{D}^{20}$ . 0,8747;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,50152$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +103,49^\circ$ . — 2-Methyldihydromenthatrien (VI. oder VII.), durch zweimalige Reduktion des KW-stoffs  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$  mit Na + Amylalkohol erhalten;  $\text{Kp}_3$ . 72°;  $\text{D}^{20}$ . 0,8576;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,46502$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -55,44^\circ$ . — Bei der Darst. des 2-Methyldihydrocarveols (VIII.) aus Dihydrocarvon

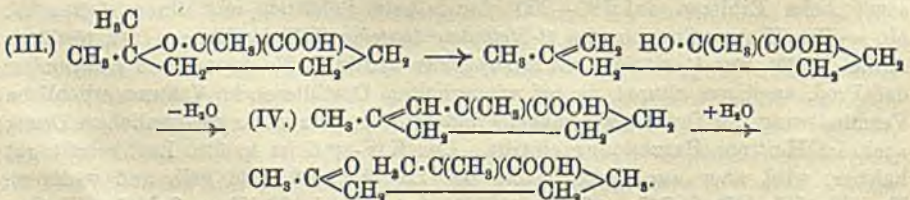
und  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgBr}$  wurde das Prod. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerlegt, noch unverändertes Keton in dem Rohprod. an Hydroxylamin gebunden und dann mit Wasserdampf destilliert, bis im Kühler Krystalle von Dihydrocarvoxim erschienen. Ausbeute 87%. Das Methyl-dihydrocarveol ist eine ziemlich leicht bewegliche Fl.;  $K_{p_{18.5}}$  102—103°;  $D^{20}$  0,9230;  $n_D^{20} = 1,4779$ ; mit Ferricyanwasserstoff bildet sich eine weiße, krystallinische Verb. — Die Umwandlung in das *Methyl-dihydrocarven* (*2-Methylhomolimonen*) (VI. oder VII.) gelingt durch Dest. mit Phthalsäure, sowie beim Erhitzen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{ZnCl}_2$ ; besser ist es jedoch, den Alkohol durch Behandeln mit  $\text{PCl}_5$  in P.Ae. zunächst in *2-Methyl-2-chlor-1<sup>8a</sup>-tetrahydrocymol*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Cl}$  (stechend riechende, sich an der Luft gelb färbende Fl.;  $K_{p_{10}}$  105—108°) überzuführen und aus diesem Chlorid dann durch Eintropfen in auf 200—210° erhitztes Chinolin HCl abzuspalten. Der KW-stoff, eine leicht bewegliche, nur schwach riechende, in organischen Solvenzien ll. Fl., sd. nur wenig niedriger als das 2-Methylmenthatrien;  $K_{p_{10}}$  72—74°;  $D^{20}$  0,8598;  $n_D^{20} = 1,48598$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -25,33$ ; liefert mit Ferro- und Ferricyanwasserstoff weiße, krystallinische Verbb.; verwandelt sich mit Bromwasserstoff in ein braunes, dickliches, durch Dest. nicht zu reinigendes Öl, das annähernd die Zus.  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Br}$  besaß; Brom wirkt unter starker HBr-Entw. ein; eine Reduktion mit Na + Amylalkohol gelang nicht. — Durch 6-stdg. Kochen von 2-Methyl-dihydrocarveol mit 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und etwas A. entstand, neben wenig KW-stoff, das *2-Methyl-2,8-dioxyterpan* (IX.); Nadelchen aus Bzl.; F. 135—136°; wl. in k. W., etwas leichter in Lg. und Bzl.; ll. in A., Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1393 bis 1403. 9/5. [18/4.] Basel. Univ.-Lab. II.)

STELZNER.

Hans Rupe u. Carl Liechtenhan, *Über Kondensationen mit Cineolsäure*. Durch Behandeln von Cineolsäure oder besser deren Anhydrid (I.) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhielten RUPE u. LOTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4083; C. 1907. I. 254) das Oxyssäurelacton II., das beim Erwärmen mit konz. S. in o,p-Dimethylbenzoesäure überging;



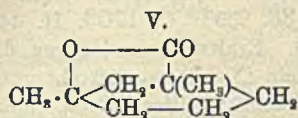
Vf. haben jetzt die *Cineolsäure* (III.), die neben anderen Prodd. bei Aufspaltung der Cineolsäure durch Erhitzen mit W. (RUPE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1129; C. 1900. I. 1131) gewonnen wird u. analog konstituiert ist, der gleichen Rk. unterworfen. In größerer Menge bildete sich hierbei eine *isomere Ketonsäure*  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ , die bei der Behandlung mit  $\text{HNO}_3$   $\alpha, \alpha$ -Dimethylglutarsäure,  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$ , bezw. bei der Einw. von Bromlauge  $\alpha, \alpha$ -Dimethyladipinsäure,  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$ , und Bromoform ergab; sie muß deshalb  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\delta$ -aceto-n-valeriansäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$ , sein. Bei der B. dieser S. ist Verschiebung einer Methylgruppe aus Stellung 2 nach 6 eingetreten; den wahrscheinlichen Verlauf der Rk. erläutert das Schema:



Als  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\delta$ -acetyl-n-valeriansäure haben TIEMANN und SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 883; C. 98. II. 108) auch die bei der *Aboxydation der Isogeraniumsäure* entstehende „*Isogeronsäure*“ formuliert; die beiden Verbb. sind

jedoch nicht identisch miteinander, und es ist auch noch nicht festgestellt, worauf ihre Isomerie beruht. — Das bei der Behandlung der Cinensäure mit  $H_2SO_4$  in geringerer Menge auftretende Prod. ist wahrscheinlich das Lacton der 1,3-Dimethyl-1-oxycyclohexanbenzoesäure-(3) (V.), welches durch Anlagerung von W. an die Doppelbindung in der S. IV. und darauffolgende Lactonisierung entstehen dürfte.

Die Synthese der Cinensäure von RUPE u. SCHLOCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1502; C. 1905. I. 1369) haben Vff. wie folgt verbessert: Die Anlagerung der

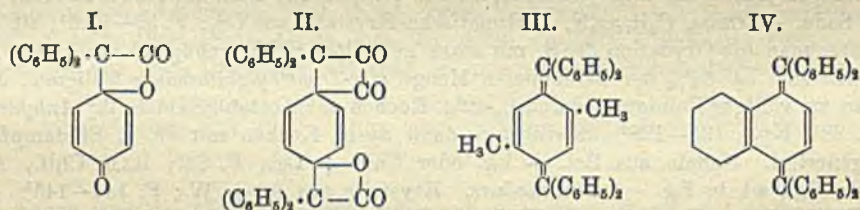


Blausäure an das durch Hydratation aus 2-Methylhepten-(2)-on-(7) gewonnene 2-Methylheptanol-(2)-on-(7) wird am besten durch 24-stdg. Erwärmen in kleinen Kölbchen, deren sehr enger Hals zuzuschmelzen ist, vorgenommen. Die Verseifung

des Cinensäurenitrils bewirkt man durch 12-stdg. Kochen gleicher Teile Nitril, A. und methylalkoh. Kali (1 : 2); hierbei erzielt man aus 50 g Nitril 31 g Amid, das sich durch 3-stdg. Kochen mit verd. NaOH leicht verseifen läßt; aus den Mutterlaugen des Amids gewinnt man noch 18 g roher Cinensäure. — Trägt man letztere vorsichtig in stark gekühlte, konz.  $H_2SO_4$  (10-fache Menge) ein, so entwickelt sich nur wenig  $SO_2$ ; beim Eingießen der dickfl., braunen Lsg. (nach 20-stdg. Stehen) in Eisbrei und 15-stdg. Extrahieren mit Ä. resultiert ein Gemisch von S. und Lacton, dem man erstere durch  $2\frac{1}{2}$ -stdg. Durchschütteln mit Soda entziehen kann. Die  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\delta$ -acetovaleriansäure ist ölig;  $K_{p_{11,5}}$  168,8—169,4°,  $K_{p_{73,9}}$  275—280°;  $D_{20}^{20}$  1,0211;  $n_D^{20} = 1,44883$ ; Mol.-Refr. 45,19; wird von  $KMnO_4$  nicht angegriffen. — Äthylester, Öl;  $K_{p_{11,5}}$  121,5°. — Semicarbazon,  $C_{10}H_{19}O_3N_3$ . Tafelförmige, flächenreiche Krystalle aus Methylalkohol; F. 165°; wl. in Ä., Bzl., Lg.; zwl. in AA.; ll. in Soda. — Oxim,  $C_9H_{17}O_3N$ . Prismatische Krystalle aus  $CS_2$ ; F. 93—93,5°; sl. — Leitet man die Oxydation der S. mit stark gekühlter  $HNO_3$  genügend vorsichtig, so lassen sich ca. 64% der berechneten Menge  $\alpha,\alpha$ -Dimethylglutarsäure isolieren, die man zu völliger Reinigung durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Acetanhydrid in ihr Anhydrid (F. 38°,  $K_{p_{11}}$  135—138°) überführt u. dann durch Kochen mit W. u. Eindampfen regeneriert. Nadeln aus Bzl. + Lg. oder Chlf. + Lg.; F. 84°; ll. in Chlf., A., Bzl., Eg.; wl. in Lg. — Anilidosäure. Krystalle aus A. + W.; F. 144—145°. — *p*-Toluidosäure. Krystalle; F. 151,5°. — Die bei der Oxydation der Ketosäure mit Bromlaug erhaltenen  $\alpha,\alpha$ -Dimethyladipinsäure krystallisierte aus W. in rechteckigen Blättchen vom F. 87°; swl. in k. W., sl. in Ä., Bzl.; bildet bei 24-stdg. Einw. von Bromdämpfen ein aus Lg. in flächenreichen Krystallen vom F. 73,5—74° ausfallendes bromiertes Lacton, das beim Kochen mit Alkalien das ursprüngliche Lacton zurückliefert. Beim Behandeln mit rauchender  $H_2SO_4$  wird letzteres sulfoniert, von Oxydationsmitteln dagegen kaum angegriffen; durch  $3\frac{1}{2}$ stdg. Kochen mit W. und Schlemmkreide entsteht das Ca-Salz der zugehörigen Oxyssäure,  $(C_9H_{15}O_8)_2Ca$ , das sich bei langsamem Verdunsten der wss. Lsg. in 6-seitigen Platten ausscheidet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1278—86. 9/5. [3/4.] Basel. Univ.-Lab. II.) STELZNER.

H. Standinger, Über Ketene. 8. Mitteilung. Darstellung chinoider Kohlenwasserstoffe aus Diphenylketen (vgl. S. 1453). Ketoketene lagern sich an Verb. mit

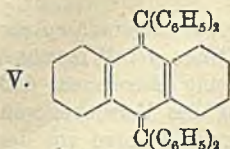
einer C:N-Gruppe (SCHIFFSche Basen) unter B. von  $\beta$ -Lactamen an. Analog sollten sich durch Anlagerung an die C:O-Gruppe  $\beta$ -Lactone bilden. Diese Rk. tritt aber nur bei solchen Carbonylverbb. ein, bei denen das Carbonyl Doppelbindungen benachbart ist, wie bei Chinon, Dibenzalacetone. — 1 Mol. Diphenylketen lagert sich an 1 Mol. Chinon unter B. des  $\beta$ -Lactons des 4-Diphenylcarboxymethylchinols (I.) an. Dieses bildet bei vorsichtigem Erhitzen im Vakuum auf  $100^\circ$  unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung das von v. BAEYER u. VILIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2792; C. 1903. II. 879), sowie von BISTRZYCKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2333; C. 1903. II. 441) beschriebene *Diphenylchinomethan*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$ . Erhitzt man dagegen das  $\beta$ -Lacton auf seinen F. oder in höher sd. Lösungsmitteln (Xylol), so entsteht unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Chinon das von THIELE u. BALHORN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1463; C. 1904. I. 1341) dargestellte *Tetraphenylchinodimethan*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Zur Erklärung der Rk. nimmt der Vf. an, daß das  $\beta$ -Lacton in Diphenylketen und Chinon zerfällt und sich dieses Ketten an das zweite Carbonyl von noch unverändertem Lacton anlagert. Das so entstehende Dilacton (II.) zerfällt sofort in  $\text{CO}_2$  und den obigen KW-stoff. Allerdings ließ sich bei dieser Rk. eine Abspaltung von Diphenylketen nie nachweisen. — Bei der Einw. von 2 Mol. Diphenylketen auf 1 Mol. Chinon wurde statt des erwarteten Dilactons stets dessen Zersetzungsprod., das Tetraphenylchinodimethan, erhalten. — Von anderen Chinonen ließen sich  $\beta$ -Lactone nicht darstellen. Dagegen wurden aus dem Ketten (2 Mol.) und  $\alpha$ -Naphthochinon, bzw. Xylochinon (1 Mol.) die entsprechenden Chinodimethane gewonnen. — Anthrachinon reagiert nur schwer, Tetrachlorchinon überhaupt nicht mit dem Ketten.



Gibt man zu einer äth. Lsg. von genau 1 Mol. Chinon eine PAe.-Lsg. von 1 Mol. Diphenylketen, so scheidet sich neben dem  $\beta$ -Lacton des 4-Diphenylcarboxymethylchinols (I.) das Tetraphenylchinodimethan ab. Um das  $\beta$ -Lacton rein zu erhalten, wendet man zweckmäßig einen Überschuß von Chinon (15 g statt 10 g = 1 Mol.) an. Das  $\beta$ -Lacton wird aus Aceton in farblosen Kristallen gewonnen, färbt sich bei  $140^\circ$  dunkel, schm. bei  $143^\circ$  unter Zers.; wl. in h. Ä., A., PAe.,  $\text{CS}_2$ ; ll. in k. Chlf., w. Aceton und Bzl. Die Lsgg. färben sich beim Kochen durch Zers. gelb. Aus dem Lacton erhält man das *Diphenylchinomethan* durch Erhitzen anfangs auf  $100^\circ$  und dann auf  $110^\circ$  im Vakuum, das *Tetraphenylchinodimethan* (*Tetraphenyl-p-xylylen*) durch Kochen seiner Lsgg. in Bzl., Toluol oder besser Xylol, sowie beim Erhitzen mit Lösungsmitteln, in denen es unl. ist, wie mit Ä., PAe., auf  $150^\circ$ . Am einfachsten stellt man diesen KW-stoff dar, indem man 2 Mol. des Diphenylketens in Form des Diphenylketenchinols mit 1 Mol. Chinon und Xylol in H- oder  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre kocht. — Diphenylketenchinolin (= 2 Mol. Ketten) gibt mit p-Xylochinon (1 Mol.) in sd. Xylol im H-Strom das *Tetraphenylxylochinodimethan* (III.); violett schimmernde, rote Nadeln aus Xylol, schm. bei  $200^\circ$  unter Zers. —  $\alpha$ -Naphthochinon und Kettenchinolin geben in sd. Toluol das *Tetraphenyl- $\alpha$ -naphthochinodimethan* (IV.); gelbes Krystallpulver aus Bzl., schm. bei  $262$ – $263^\circ$ ; färbt sich beim Erhitzen auf  $200^\circ$  orange, wird beim Abkühlen wieder gelb; ll. in Chlf. u. h. Bzl., wl. in Aceton, unl. in Eg. und A.



Beim Erhitzen von Ketenchinolin mit Anthrachinon im Wasserstoffstrom auf 190—200° erhält man einen *KW-stoff*  $C_{40}H_{30}$ ; farblose Nadeln aus  $CS_2$  + Ä.; F. 302—303°; l. in Chlf. und Bzl. ohne Färbung; bleibt beim Erhitzen farblos. Der Analyse nach hat diese Verb. die Zus. des Tetraphenylanthrachinondimethans (V.). Dieser Körper müßte aber als chinoider *KW-stoff* gefärbt sein. Das von LIPPMANN und FRITSCH (Monatshefte f. Chemie 25. 793; C. 1904. II. 1136) dargestellte Dibenzalanthracen (Diphenylanthrachinodimethan) ist ein gelber Körper. Die genannten Autoren beschreiben einen zweiten farblosen Körper von der gleichen Zus., aber der doppelten Molekulargröße. Da der vorliegende Körper aber monomolekular ist, so ist seine Zus. noch aufzuklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1355 bis 1363. 9/5. [9/4.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) SCHEMIDT.



H. Staudinger, *Über Ketene*. 9. Mitteilung. *Gefärbte Kohlenwasserstoffe aus Diphenylketen*. Ebenso wie mit Chinonen (vgl. vorstehend. Ref.) reagieren die Ketoketene mit Dibenzalacetone und ähnlichen Verbb. Bei dieser Rk., die in der Kälte nur langsam, in sd. Toluol dagegen rasch vor sich geht, konnten die primären Reaktionsprodukte, die  $\beta$ -Lactone, nicht isoliert werden, sondern nur deren Zersetzungsprodd. — Die aus Benzalacetone und Ketoketenen erhaltenen *KW-stoffe*, welche sich von dem  $\gamma$ -Methylen- $\alpha,\delta$ -pendatien,  $CH_2:CH:C(:CH_3):CH:CH_2$ , ableiten, haben bezüglich der Lage der Doppelbindungen einen ähnlichen Bau wie die von THIELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 666; C. 1900. I. 807) beschriebenen Fulvene, denen sie auch hinsichtlich der Färbung, Autoxydation und Reduktionsfähigkeit ähneln. Sie können als „offene Fulvene“ bezeichnet werden. Analog dem Dibenzalacetone reagieren das p-Dichlorbenzalacetone, das Dianisalacetone und Dicinnamylidenacetone mit Diphenylketen, während unter gleichen Bedingungen das Phoron, sowie der Ketopentadiencarbonsäuredimethylester und -diäthylester keine Rk. zeigen. Letztere Verbb. zeigen erst beim Erhitzen mit Diphenylketen ohne Lösungsmittel auf 150—180° eine schwache Rk. Die Darst. von ähnlichen Verb. wie die offenen Fulvene gelang hier nicht. — Beim Kochen von Dibenzalacetone und Diphenylketen in Toluol, sowie beim Erhitzen von Diphenylketonchinolin mit Dibenzalacetone im H-Strome auf 120° entsteht das  $\gamma$ -Diphenylmethylen- $\alpha,\varepsilon$ -diphenylpentadien,  $C_6H_5:CH:CH:C[:C(C_6H_5)_2]:CH:CH:C_6H_5$ ; schwefelgelbe Nadeln aus Essigester; hellgelbe Nadeln mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallbenzol aus Bzl.; F. 173—174°, ll. in Chlf., fast unl. in A., Ä., PAe.; l. in h. Eg., Aceton und Essigester mit gelber Farbe; oxydiert sich beim Kochen seiner Bzl.-Lsg. unter Luftzutritt; addiert weder in fester Form, noch in Eg.- oder Chlf.-Lsg. HCl oder HBr. — Der *KW-stoff* gibt mit Br in Chlf. das *Tetrabromid*,  $C_6H_5:CHBr:CHBr:C[:C(C_6H_5)_2]:CHBr:CHBr:C_6H_5$  (?); Tafeln aus Ä. + Chlf., färbt sich bei 165°, schm. bei 168,5—169°; ll. in Bzl. und Chlf., unl. in A., Ä., Eg.; wird in Chlf.-Lsg. durch trockenes Ozon nicht verändert, durch feuchtes unter HBr-Abspaltung und B. von Benzaldehyd und Harzen zersetzt. —  $\gamma$ -Diphenylmethylen- $\alpha,\varepsilon$ -bismethoxyphenylpentadien,  $(C_6H_5)_2C:C(CH:CH:C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ , aus p-Dianisalacetone mit Diphenylketen in Toluol oder mit Diphenylketonchinolin ohne Lösungsmittel; schwach gelbe, grünlich fluoreszierende Nadeln aus Bzl., färben sich bei 130° schwefelgelb, schm. bei 176,5—177,5° seine Lösungen sind hellgelb. —  $\gamma$ -Diphenylmethylen- $\alpha,\varepsilon$ -bis-p-chlorphenylpentadien,  $(C_6H_4)_2C:C(CH:CH:C_6H_4Cl)_2$ ; aus p-Dichlordibenzalacetone. Krystalle aus Bzl., F. 195,5—196,5°; Löslichkeit und Farbe wie vorher. — Aus Dicinnamylidenacetone und Diphenylketen in Toluol wird das  $\gamma$ -Diphenylmethylen- $\alpha,\varepsilon$ -distyrylpentadien,  $(C_6H_5)_2C:C(CH:CH:CH:CH:C_6H_5)_2$ , erhalten; goldgelbe Nadeln aus Eg. oder wenig Essigester; gelbe Prismen mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallbenzol aus Bzl., F. 150—151°.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1493—1500. 9/5. [13/4.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

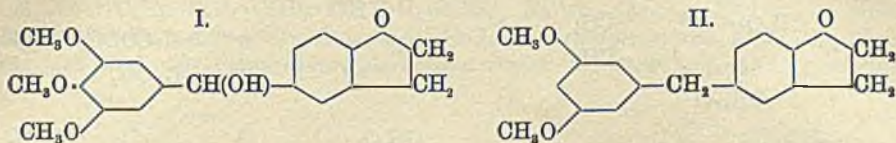
H. Staudinger und H. W. Klever, *Keten. Bemerkung zur Abhandlung der Herren N. T. M. Wilsmore und A. W. Stewart.* Die Reklamationen von WILSMORE und STEWART (S. 1677) veranlassen die Vff., dagegen Verwahrung einzulegen, daß ihre Unterss. über das Keten (S. 1260) als eine Wiederholung des Versuches von WILSMORE u. STEWART aufgefaßt werden, da von den genannten Autoren vor der Veröffentlichung der Vff. über die Mehrzahl der von den Vff. erhaltenen Resultate nicht publiziert war. Ferner können die Unterss. der Vff. nicht als eine Bestätigung der Verss. von WILSMORE und STEWART angesehen werden, da die genannten Autoren zu der Vermutung kamen, daß das Keten auch als Oxyacetylen reagiere, während die Vff. nachwiesen, daß der Verb.  $C_2H_2O$  die Formel des Ketens zukommt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1516—17. 9/5. [13/4.]) SCHMIDT.

Ilie J. Pisovschi, *Über  $\alpha$ -Anthramin und 1,4-Anthradiamin.* Vf. hat die Darstellungsweise von  $\alpha$ -Anthramin,  $C_{14}H_{11}N$ , aus  $\alpha$ -Anthrol (vgl. DIENEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2865; C. 1905. II. 1094) so verbessert, daß er 70—80% der theoretischen Ausbeute erhielt, indem er  $\alpha$ -Anthrol mit seinem 4—5-fachen Gewicht Chlorcalciumammoniak im Einschmelzrohr einen Tag auf 200—220° erhitze, den Rohrinhalt mit 0,5% ig. HCl kochend auszog und aus der filtrierten Lsg. das Anthramin mit Ammoniak fällte. F. 119°, scharf (DIENEL: unscharf ca. 130°). — In einer Anmerkung teilt LIEBERMANN mit, daß auch HOLLÄENDER bis 60% an  $\alpha$ -Anthramin erhielt, als er dem Gemisch von  $\alpha$ -Anthrol und Acetamid bei dem Erhitzen im PFUNGSTschen Rohr kleine Mengen CaO beimischte, welche die störende gleichzeitige B. von Acetyl- $\alpha$ -anthramin hintanhaltend. — *Anthracenazo- $\alpha$ -anthramin*,  $C_{28}H_{19}N_3 = C_{14}H_9 \cdot N : N^4 \cdot C_{14}H_9 \cdot (NH_2)^1$ , B. durch Vermischen einer alkoh. Lsg. von 2 Mol. salzsaurem  $\alpha$ -Anthramin mit 1 Mol. Amylnitrit. Rotbraune Nadeln mit grünem Reflex, F. 239°, l. in Anilin, Nitrobenzol u. Pyridin, es bildet unbeständige Salze; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist schmutzig blauviolett. — *Benzolazo- $\alpha$ -anthramin*,  $C_{30}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot N : N^4 \cdot C_{14}H_9 \cdot (NH_2)^1$ , B. durch Zusammen gießen einer wss. Lsg. von Diazobenzolchlorid mit einer alkoh. Lsg. von  $\alpha$ -Anthramin. Rote, cantharidenglänzende Nadeln, F. 130°; wl. in A. und Bzl. SS. färben die rote Lsg. der Base blau, das salzsaure Salz  $C_{30}H_{15}N_3 \cdot HCl$  bildet ein tiefblaues, kristallinisches Pulver. — Durch Kochen dieses Salzes in verd. HCl unter Zugabe von Zn-Staub spaltet es sich in Anilin und salzsaures 1,4-Anthradiamin,  $C_{14}H_8(NH_2)_2$ . Da die freie Base sehr leicht oxydabel u. daher unbeständig ist, stellt man aus ihr das schwefelsaure Salz  $C_{14}H_8(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$  dar; weiße, wl. Nadelchen, die sich bald gelblich färben; l. in reiner, konz.  $H_2SO_4$  farblos, in nitroshaltiger mit blauer Farbe; beim Erhitzen wird die Lsg. rot. — *Diacetyl-1,4-anthradiamin*,  $C_{18}H_{16}N_2O_2 = C_{14}H_8(NHC_2H_3O)_2$ , helle, grünliche Nadelchen, F. 322°, in A. und Essigäther fast unl., l. in sd. Eg. mit blauer Fluorescenz. — *1,4-Anthrachinon*,  $C_{14}H_8O_2$ , B. durch Oxydation der sauren wss. Lsg. des salzsauren 1,4-Anthradiamins mit  $FeCl_3$ . Es wurde gegen 210° dunkel und schm. unter Zers. bei 218°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1434—36. 9/5. [13/4.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) BUSCH.

I. W. Brandel, *Pflanzenfarbstoffe.* (Fortsetzung von S. 1629.) Weitere Aufzählung der vom Vf. und anderen Forschern auf Farbstoffe untersuchten Pflanzen. (Pharmaceut. Review 26. 119—25. April.) HELLE.

St. v. Kostanecki u. V. Lampe, *Über eine Eliminierung der Methoxylgruppe.* Bei der Behandlung des *Leukotrimethylgalloylcumarans* (I.; Vff., Ber. Dtsch. Chem.

Ges. 40. 3661; C. 1907. II. 1419) mit Na + A. tritt keine Aufspaltung des Cumarinrings ein, vielmehr bildet sich ein alkaliunl. Prod.  $C_{17}H_{18}O_3$  (langgestreckte Blättchen aus verd. A.; F. 84–85°), welches auch bei der Reduktion von 3',5'-Dimethoxy-p-benzoylcumarin mit Na + A. entsteht, also das 3',5'-Dimethoxy-p-benzoylcumarin (II.) ist und sich mithin bei ersterer Rk. unter Abspaltung der zum Car-

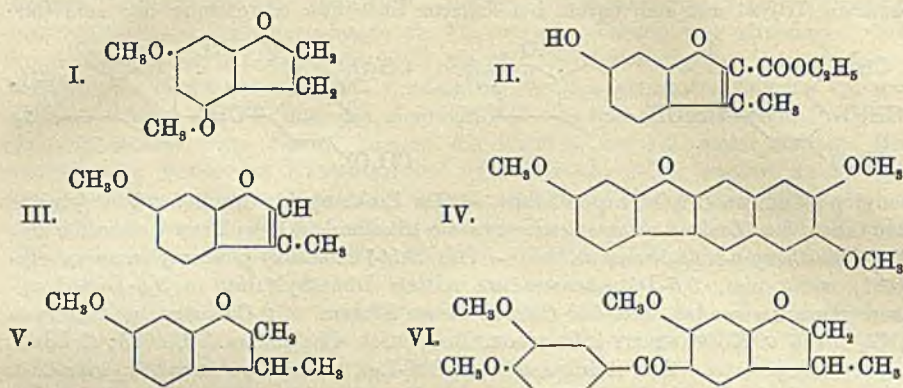


bonyl p-ständigen  $CH_3O$ -Gruppe bildet. — Im Einklang hiermit lieferte die gleiche Reduktion des *Leuko-p-veratroylcumarans* ein alkaliunl. Öl, welches vermutlich das 3',4'-Dimethoxy-p-benzoylcumarin ist. — Das 3',5'-Dimethoxy-p-benzoylcumarin entsteht, wenn man 3,5-Dioxybenzoesäure mittels Dimethylsulfat in 3,5-Dimethoxybenzoesäure verwandelt und das Chlorid dieser S. dann mit Cumarin bei Ggw. von  $AlCl_3$  (nach v. KOSTANECKI u. TAMBOR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4023; C. 1907. I. 262) kondensiert. Zur Reinigung aus Bzl.-Lg., dann aus verd. A. umgelöst, bildet es kurze, breite Nadelchen vom F. 94–95°, die sich in konz.  $H_2SO_4$  mit Orangefarbe lösen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1327–29. 9/5. [2/4.] Bern. Univ.-Lab.)

STELZNER.

St. v. Kostanecki und V. Lampe, *Studien in der Cumarangruppe*. (I. Mitteilung.) Nach der Auffindung einer Darstellungsmethode für Leukocumaranketone durch die Vff. und MARSCHALK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3660; C. 1907. II. 1419) bedarf es für eine Synthese des Catechintetramethyläthers des 3,5-Dioxy-cumarans (I.), das dann mit Veratroylchlorid zu kondensieren und hiernach in die Leukoverb. überzuführen wäre. Da das 3,5-Dimethoxycumarin jedoch zurzeit noch schwer zu beschaffen ist, haben Vff. die Vorverss. mit einigen billigeren Derivaten der Resorcinreihe ausgeführt. Sie gingen von dem nach HANTZSCH aus Chloracetessigester u. Resorcin erhältlichen 5-Oxy-2-methylcumarilsäureester (II.) aus, der bei energischer Behandlung (Verf., wie Vff. das Brasilin und Catechin methylierten, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1669; C. 1902. I. 1353) mit Dimethylsulfat und KOH in sd. A. gute Ausbeuten an 5-Methoxy-2-methylcumarilsäureäthylester,  $C_{18}H_{14}O_4$ , lieferte. Dicke, kurze Nadeln aus verd. A.; F. 74–75°. — Das Filtrat enthält wenig durch Verseifung entstandene 5-Methoxy-2-methylcumarilsäure, die durch nochmalige Methylierung in den Methyl ester,  $C_{19}H_{16}O_4$ , verwandelt wird; büschelförmig gruppierte Nadeln aus verd. A.; F. 78°; entsteht auch bei der Behandlung der von HANTZSCH beschriebenen freien 5-Oxymethylcumarilsäure mit  $(CH_3)_2SO_4$  u. Alkali. — Die Verseifung der Ester zur 5-Methoxy-2-methylcumarilsäure wird durch Kochen mit konz. KOH, bis keine Öltropfen mehr bemerkbar sind, durchgeführt; Nadeln aus verd. A.; F. 190° unter Gasentw. — Beim Erhitzen spaltet die S.  $CO_2$  ab u. geht in 5-Methoxy-2-methylcumarin (III.) über; bei der Dest. mitgerissene S. bleibt beim Behandeln des Prod. mit Wasserdampf zurück. Das neue Cumarin besitzt einen charakteristischen Geruch nach Absinth; es krystallisiert in Blättchen vom F. 58° und  $Kp_{705}$  246°; gewöhnliche, konz.  $H_2SO_4$  l. es mit violetter, nach einigem Stehen blauer, dann grüner Farbe (infolge der Flüchtigkeit der Verb. färbt sich die S. im Exsiccator, der zum Trocknen des 5-Methoxy-2-methylcumarons benutzt wird, bereits nach wenigen Stunden violett); reine  $H_2SO_4$  nimmt die Verb. dagegen farblos auf, wird aber ebenfalls violett, sobald man eine Spur  $FeCl_3$  oder  $NaNO_2$  einträgt. — Dieselbe Farbenrk. zeigt auch das 3,6',7'-Trimethoxybrasan von v. KOSTANECKI und LLOYD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2199; C. 1903. II. 381)

hierdurch wird die Formel IV. dieser Substanz, weiterhin aber auch die *Brasilin*-formel von *Feuerstein* und *v. Kostanecki*, gestützt. — Läßt man eine alkoh. Lsg. von Methoxymethylcumarilsäureester auf erwärmtes Na fließen, so bildet sich *5-Methoxy-2-methylcumaran* (V.); Öl;  $K_{p_{705}}$  245°; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  orange, nach Zusatz



einer Spur  $FeCl_3$  grün. — Beim Kondensieren von 5-Methoxy-2-methylcumarin mit Veratroylchlorid in  $CS_2$  bei Ggw. von  $AlCl_3$  bildet sich eine blaue, dickliche M., die mit Eis zers. und dann durch Wasserdampf von unangegriffenem Ausgangsmaterial befreit wird; der durch Auskochen mit  $NaOH$  von Veratrumsäure gereinigte Rückstand liefert dann beim Umlösen aus wenig Bzl. + Lg. schon annähernd reines *4-Veratroyl-5-methoxy-2-methylcumarin* (VI.); dicke, zusammengewachsene Kryställchen aus verd. A.; F. 119—120°; färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  orange; beim Kochen mit Zinkstaub und Alkali ergibt die alkoh. Lsg. ein in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe l. Öl, in welchem das *Leuko-4-veratroyl-5-methoxy-2-methylcumarin* vorliegen dürfte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1330—35. 9/5. [2/4.] Bern. Univ.-Lab.)

STELZNER.

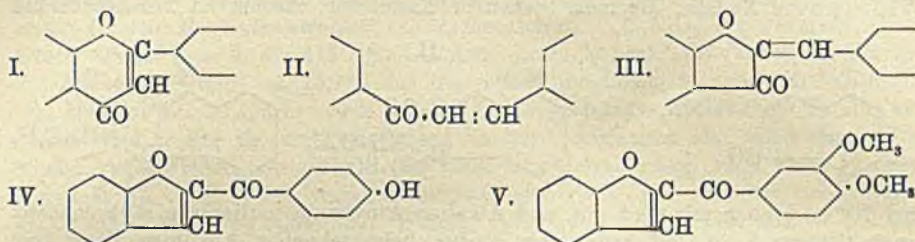
**Felicia Zwayer** und **St. v. Kostanecki**, *Über die Funktion des Doppelchromophors CO·C:C*. Die Farbstoffe mit dem Doppelchromophor  $CO·C:C$  lassen sich — je nach der Stellung der Einzelchromophore — in die folgenden 4 Gruppen einteilen:

1. beide Chromophore sind cyclostatisch (Oxyflavone) (I),
2. beide Chromophore sind streptostatisch (Oxychalkone) (II),
3. CO ist cyclostatisch, C:C streptostatisch (Oxindogenide) (III),
4. CO ist streptostatisch, C:C cyclostatisch (Oxy-1-benzoylcumarone) (IV).

Die Gruppen I. und II. zeigen in ihrem Farbstoffcharakter erhebliche Unterschiede: die *Oxyflavone* sind den einfachen Oxyketonen ähnliche gelbe Farbstoffe, deren Alkyl- und Acylderivate farblos erscheinen; sie lösen sich in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe, zuweilen unter Fluorescenz; die rotgelben *Oxychalkone* bilden dagegen meist gelbe Alkyl- u. Acylverbb., färben sich mit konz.  $H_2SO_4$  dunkelrot und gehen dann mit rötlichgelber oder roter Farbe in Lsg. Die *Oxindogenide* schließen sich eng an die Oxychalkone an, so daß es scheinbar unwesentlich ist, ob das Einzelchromophor CO cyclo- oder streptostatisch gebunden ist. Um jedoch hierüber Gewissheit zu erlangen, haben Vf. den ersten Repräsentanten der vierten Gruppe, das *4'-Oxy-1-benzoylcumarone*, dargestellt.

Läßt man 50%ig. KOH auf eine alkoh. Lsg. von *Salicylaldehyd* und *p-Methoxyacetophenon* 24 Stdn. einwirken, gießt die rote Fl. dann in W., filtriert von geringen Mengen eines alkaliunl. Öles (wahrscheinlich *2-Oxybenzaldi-p-methoxyacetophenon*) ab u. säuert mit HCl an, so fällt das *2-Oxy-4'-methoxychalkone*,  $HO·C_6H_4·$

CH:CH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub>, milchig aus, erstarrt aber bald. Gelbe Blätter aus verd. A.; F. 148° unter Zers., färbt sich mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot, bezw. gibt eine rotgelbe Lsg.; das Na-Salz ist in W. ll., krystallisiert aber auf Zusatz von NaOH in orangefarbenen Nadeln. — *Acetylverb.*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Gelbliche Blättchen aus verd. A.; F. 129 bis 130°. — Vereinigt sich mit Brom in CS<sub>2</sub> zum *2-Acetoxy-4'-methoxychalkondibromid*, CH<sub>3</sub>CO·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CHBr·CHBr·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub>; Nadeln aus A.; F. 123°. — Geht durch Behandeln mit alkoh. Kali in *4'-Methoxy-1-benzoylcumaron*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, über, das sich auch aus *Cumarilsäurechlorid* und *Anisol* bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> gewinnen



ließ; Spieße aus A.; F. 103—104°; Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> intensiv gelb. — Analog wurde aus *Cumarilsäurechlorid* und *Phenol* mit AlCl<sub>3</sub> der Cumarilsäureester der Verb. IV. gewonnen; der sich durch sd. alkoh. Kali leicht zum *4'-Oxy-1-benzoylcumaron* verseifen ließ. Kurze, breite Nadeln aus verd. A.; F. 149—180°; die gelbe Farbe der Krystalle erinnert an die Oxychalkone; Lsg. in verd. NaOH gelb mit schwacher grünlicher Fluorescenz; konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt die Kryställchen schwach orange und l. sie mit gelber Farbe. — *Acetylverb.*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Nadeln aus verd. A.; F. 116—117°.

Im Anschluß hieran hat Fr. M. Szwejkowska die folgenden Verbb. dargestellt: *2-Oxy-3',4'-dimethoxychalkon*, HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH:CH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, aus *Salicylaldehyd* und *Acetoveratron* in Ggw. von starker NaOH; gelbe, dicke Prismen; F. 148°; das rote Na-Salz ist in W. ll., in NaOH wl.; konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt die Krystalle rot und nimmt sie mit Orangefarbe auf. — Die *Acetylverb.* ist ölig, ihr *Dibromid*, CH<sub>3</sub>CO·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CHBr·CHBr·CO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, krystallisiert aber leicht aus A. in Nadeln, die bei 174—175° unter Zers. schm. — Durch Behandeln mit alkoh. KOH geht diese Verb. in das *3',4'-Dimethoxy-1-benzoylcumaron* (V.) über, das auch aus *Cumarilsäurechlorid* und *Veratrol* in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> erhalten wurde; rhomboederähnliche Krystalle aus Ä.; F. 90—91°; ist zwar wie die Oxyflavone ungefärbt, steht aber andererseits im Verhalten gegen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welche die Krystalle rot färbt und dann mit Orangefarbe l., den Chalkonen sehr nahe (die Äther der Oxyflavone und -flavonele werden von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber oder grünlichgelber Farbe aufgenommen).

Anhang. St. v. Kostanecki: *Ist die Gruppe —C: C— ein Chromophor?* Die gelbliche Farbe des *Chalkons*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH:CH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, verschwindet sowohl bei der Reduktion zum *Benzylacetophenon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, als auch bei der Fortnahme zweier H-Atome und dem Übergang zum *Phenylbenzoylacetylen*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C:C·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, das ebenfalls ungefärbt ist. — Es scheint demnach, daß im Sinne des bereits 1896 vom Vf. (vgl. C. 97. I. 693) aufgestellten Satzes nur die *Doppelbindung als Chromophor* wirkt; ob die gleiche Eigenschaft der dreifachen Bindung ganz allgemein fehlt, soll noch an einem größeren experimentellen Material geprüft werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1335—41. 9/5. [2/4.] Bern. Univ.-Lab.)

STELZNER.

C. Haslinger, *Über die Einwirkung von Äthylamin auf Isatine.* (Zweite



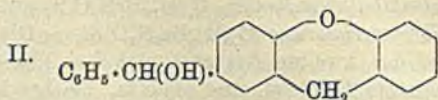
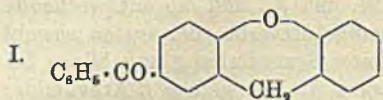
*disulfid* (IV.) läßt sich nicht analysenrein gewinnen; analysiert wurden *Monobromisatinäthylamindisulfid*,  $C_{10}H_{13}BrN_2O_6S$ , gut l. in W. und A., und die entsprechende *Dibromverbindung*  $C_{10}H_{12}Br_2N_2O_6S$ . — Die Schwefligsäureverb. der ersten sowohl wie der zweiten Art zers. sich bei 130–140° unter Braunfärbung und bilden bei weiterem Erhitzen eine violette, blasige M., ebenso wie die gelben  $\beta$ -Äthylimide; offenbar werden also auch die Isatinäthylamindisulfite bei erhöhter Temperatur in die gelben Verb. übergeführt.

Unter dem Einfluß von überschüssigem, alkoh. Kali erleiden die Salze des Isatin- $\beta$ -äthylimids — das K-Salz desselben bildet rote, lange Nadeln — eine Umlagerung unter B. von *Benzoylenharnstoff* (*Dioxychinazolin*),  $C_8H_6N_2O_2$ , (vgl. GRIESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2. 47. 415 [1869] u. ABT, Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 143 [1889]); die Ausbeute beträgt ca. 18,7% der theoretisch möglichen Menge; aus W. (darin wl.) Nadeln, aus A. (darin etwas leichter l.) langgestreckte, sechseckige Tafeln; am besten wird er aus Eg. umkrystallisiert; in verd. Ätzlaugen all., wird durch  $CO_2$  wieder abgeschieden, die alkal. u. die konz. schwefelsaure Lsg. zeigt blaue Fluorescenz, F. 343°. Er zeigt starke Sublimationsfähigkeit, bei vorsichtigem Erhitzen erhält man irisierende Blättchen. K-Salz,  $C_8H_6N_2O_2K$ , in A. fast unl. — Bei der Dest. des Benzoylenharnstoffs über Kalk entwich zuerst Ammoniak, gleichzeitig ging W., später ein gelbliches Öl über, aus dem *Anilin* u. *o-Aminobenzonitril*,  $C_7H_6N_2$ , isoliert wurden; letzteres schm. bei 54–56°, was früheren Angaben (46–47°, 48–49°, 50–51°) nicht ganz entspricht, aber im Einklang mit einer Beobachtung von ABT (l. c.) steht, nach der man bei zu hohem Erhitzen des Benzoylenharnstoffs eine bei 55° schm. Substanz erhält. — Die Erörterung des Vfs. über die Entstehung des Benzoylenharnstoffs aus dem Isatin- $\beta$ -äthylimid ist aus dem Original zu ersehen. — In ähnlicher Weise wie den Benzoylenharnstoff kann man den *Monobrombenzoylenharnstoff*,  $C_8H_5BrN_2O_2$ , aus dem entsprechenden Derivat des Monobromisatins gewinnen; er bildet, aus Eg. mit W. gefällt, mikroskopische, zu Sternchen gruppierte Nadeln; unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas l. in A., F. 354°, er ist sublimationsfähig; durch kochende, konz. SS. oder Alkalien wird er nicht angegriffen. Sein K-Salz,  $C_8H_4BrN_2O_2K$  (VI.), bildet aus h. W. + nicht zu wenig KOH lange Nadeln; Ausbeute 1,85 g aus 7 g Monobromisatin- $\beta$ -äthylimid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1444–53. 9/5. [28/4.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)

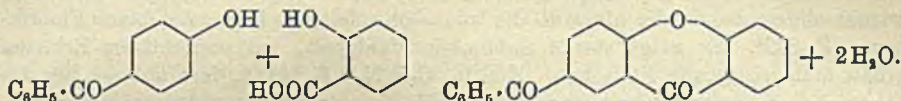
BUSCH.

J. Heller u. St. v. Kostanecki, *Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Xanthen*. Bei der Einwirkung von aromatischen Säurechloriden (+  $AlCl_3$ ) auf die cyclischen Phenoläther Cumaran und Chroman tritt nach der von v. KOSTANECKI, LAMPE u. MARBCHALK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3660; C. 1907. II. 1419) gemachten Annahme der Acylrest in p-Stellung zum ringförmig gebundenen O-Atom. Da es wegen des Zusammenhanges zwischen den Cumaranketonen u. der Catechin-Gruppe von Wichtigkeit war, hierüber Gewißheit zu erlangen, andererseits aber Vers., das p-Benzoylcumaran aus p-Oxybenzophenon zu synthetisieren, sowie den O-haltigen Ring im Leuko-p-benzoyl- und -p-veratroylecumaran in ähnlicher Weise wie beim Catechin aufzusprengen, fehschlugen, haben sich Vff. mit dem Nachweis begnügen müssen, daß beim analog konstituierten Xanthen die Benzoylgruppe sicher in die p-Stellung geht. — Zur *Darst. des Xanthens* läßt man am besten eine sd. alkoh. Lsg. von *Xanthon* auf erwärmtes Natrium fließen, erhitzt dann eine Stunde u. wiederholt die Operation noch einmal mit dem aus dem Rohprod. durch Wasserdampf abgetriebenen Xanthen. Blättchen; F. 100,5°; die gelbe Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  fluoresciert grün. — Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid +  $AlCl_3$  in  $CS_2$  entsteht *2-Benzoylxanthen* (I.); Blättchen aus Pyridin + A.; F. 148°; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  orange. — Wird bei mehrstünd. Kochen mit Kali, Zinkstaub und A. zu

*Leuko-2-benzoyloxanthen* (II.) reduziert; zusammengewachsene Prismen aus verd. A.;



F. 136—137°; die anfangs violette, dann rote Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird schließlich gelblichrot und fluoresziert intensiv grün. — Bei der Reduktion mit Na + sd. A. liefert 2-Benzoyloxanthen ebenso wie seine Leukoverb. das *2-Benzoyloxanthen*,  $C_{20}H_{16}O$ ; Spieße aus A.; F. 93—94°; in viel konz.  $H_2SO_4$  mit gelblicher Farbe u. schwacher grünlicher Fluoreszenz l. — Durch Kochen mit  $HNO_3$  geht 2-Benzoyloxanthen in *2-Benzoyloxanthon* über, das sich auch durch *Kondensation von p-Oxybenzophenon mit Salicylsäure* in Essigsäureanhydrid gewinnen ließ, wodurch die angenommene Formel bewiesen ist:



Flache Täfelchen aus A.; F. 146—147°; die gelbliche Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  fluoresziert nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1324—27. 9/5. [2/4.] Bern. Univ.-Lab.)  
STELZNER.

## Physiologische Chemie.

Carl Th. Mörner, *Zur Kenntnis der organischen Gerüstsubstanz des Anthozoen-skeletts*. 3. Mitteilung. (2. Mitteilung S. 1711.) Über die chemische Natur des Cornikrystallins. Die Unterss. des Vf. zeigen, daß das „Cornikrystallin“ von KRUKENBERG elementares Jod — entstanden durch Säurewrkg. aus Jodgorgosäure — ist, und dem Begriff des Cornikrystallins nunmehr nur historisches Interesse zukommen kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 223—35. 23/4. [14/2.] Upsala.) ROMA.

E. Schulze, *Über die zur Darstellung von Lecithin und anderen Phosphatiden aus Pflanzensamen verwendbaren Methoden*. Zunächst zeigt Vf., daß auch aus dem Verdampfungsrückstände des äth. Extraktes der Leguminosen- u. Cerealionsamen, dem „Rohfett“ *Lecithin* dargestellt werden kann: das Rohfett wird in der Wärme mit der 2—3-fachen Gewichtsmenge A. übergossen und der Verdampfungsrückstand wieder mit A. behandelt. — Die an Lecithin reiche alkoh. Lsg. wird eingedunstet, der Rückstand mit Aceton behandelt, wobei das Lecithin ungel. zurückbleibt. Das Rohfett löst man in Ä. und fällt mit Methylacetat. — Bei fettarmen Samen ist es vorteilhafter, statt der Ätherextrakte die aus den fein zerriebenen Samen mit A. gewonnenen Auszüge zu verwenden. Es wurden entschälte, fein zerriebene Samen von *Phaseolus multiflorus* (ca. 1 kg) bei 50° zweimal mit A. (ca. 2 Stdn.) extrahiert, filtriert, bei 50° eingedunstet und der Rückstand durch abwechselnde Behandlung mit Ä. u. mit W. gel. Der äth. Rückstand wurde mit Aceton versetzt, das ungel. in Ä. gel. und mit Methylacetat behandelt. Gewonnen wurde ein Phosphatid mit 3,44% P, Zers. derselben lieferten dieselben Prodd. wie das Lecithin. Nach demselben Verf. wurden entschälte Samen von *Lupinus angustifolius* behandelt, gewonnen wurde ein Phosphatid mit 3,26% P, das Präparat enthielt bedeutende Mengen Kohlehydrat. Das nach dem beschriebenen Verf. dargestellte Phosphatid aus Samen von *Castanea vesca* und von *Aesculus hippocast.* enthielt 2,63, bezw. 2,46% P. Vermutlich enthielten die Präparate Kohlehydrate. — Von allen bisher



dargestellten Phosphatidpräparaten zeigten die aus Samen von *Lupinus luteus* und *Vicia sativa* den höchsten P-Gehalt: 3,6—3,7% P. Die aus Roggen- und Gerstekörnern dargestellten enthielten nur 2% P. Jedenfalls besitzen die Phosphatide aus Getreidesamen eine weit kompliziertere Konstitution als Leguminosensamen. Bemerkenswerter Weise war ein aus dem Embryo des Weizenkorns dargestelltes Phosphatidenpräparat weit P-reicher (3,5%). (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 338—51. 23/4. [17/3.] Zürich. Agrikult.-chem. Lab. des Polytechnik.) RONA.

C. A. Herter, *Die Indoleessigsäure, das Chromogen des Uroroseins im Harn.* Im Anschluß an frühere Verss. (vgl. S. 1297) teilt Vf. mit, daß es ihm gelungen ist, den Nachweis zu erbringen, daß die Indoleessigsäure die *Uroroseinreaktion* bedingt. Synthetische Indoleessigsäure wurde mit der aus dem Harn eines an anormaler intestinaler Gärung leidenden Patienten verglichen. Beide SS. gaben mit konz. HCl und Kaliumnitrit eine stark rosarote Färbung. Beide Farbstoffe, mit Amylalkohol extrahiert, zeigten dasselbe Absorptionsspektrum. Beide Körper geben mit p-Dimethylaminobenzaldehyd eine Rotfärbung, ebenso mit MILLONs Reagens. Mit Eisenchlorid und HCl, besonders bei Anwendung stark verd. Eisenlsgg., geben beide Lsgg. beim Erwärmen eine kirschrote Färbung. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt gehen beide Körper in Skatol über. Der F. der aus dem Harn isolierten S. liegt bei 160—162°, synthetische Indoleessigsäure schmilzt bei 163—164°. Bei pathologischer Intestinalfäulnis fanden sich besonders *Bacillus bifidus communis* (TISSIER). (Journ. of Biol. Chem. 4. 253—57. April. [25/1.]) BRAHM.

C. A. Herter, *Mitteilung über den Einfluß von Fleisch auf die Dimethylaminobenzaldehydreaktion (Ehrlichs Aldehydreaktion) des Harnes.* Bei Einhaltung einer Fleischdiät konnte Vf. sowohl an Hunden als auch bei Menschen feststellen, daß eine starke Aldehydrk. eintrat, die bei Milchdiät sehr zurückging. Mischungen von Milch u. Blut bewirkten keine Verstärkung der Intensität der Aldehydrk., während eine Mischung von Milch + LIEBIGs Fleischextrakt diese Verstärkung zeigte. Auch blutfrei gewaschenes Fleisch führte keine Steigerung der Aldehydrk. herbei, ebenso wenig Fischfleisch. Die Zunahme der Intensität der EHRlichSchen Aldehydrk. des Harnes nach gesteigertem Fleischgenuß führte Vf. auf die Anwesenheit der färbenden Substanz des Fleisches zurück. Alle Harnproben wurden vorher auf D. 1,010 verdünnt. (Journ. of Biol. Chem. 4. 403—5. April. [28/1.]) BRAHM.

P. B. Hawk, *Der Einfluß der Ätheranästhesie auf die Stickstoffausscheidung.* Durch ausgedehnte Versuchsreihen an Hunden konnte Vf. nachweisen, daß Ätheranästhesie an Hunden, die sich im Stickstoffgleichgewicht befanden, 24 oder 48 Stunden nach der Narkose eine Steigerung der N-Ausscheidung bedingt. Nach  $\frac{1}{2}$ -ständiger Narkose betrug die Steigerung der N-Ausscheidung 6,5%. Durch langandauernde Anästhesie erhöhte sich die Ausscheidung um 43,5%. Die Steigerung ist individuell verschieden. Die Zus. der Faeces wurde nicht beeinträchtigt. Vf. schlägt vor, bei allen Stoffwechselferss. mit Hunden, bei denen Äthernarkose angewandt wird, Kontrollverss. auszuführen, um den Einfluß der Ätheranästhesie kennen zu lernen, und zwar vor und nach der Narkose. Die Methodik u. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 4. 321—52. April. [5/1.] Pennsylvania. Univ. Departm. of Medicine. Physiolog.-chem. Lab.) BRAHM.

R. Stangassinger, *Über das Verhalten des Kreatins bei der Autolyse.* 2. Mitteilung. Im weiteren Verfolg früherer Verss. (vgl. GOTTLIEB u. STANGASSINGER, Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 1; C. 1907. II. 421) konnte zunächst gezeigt werden, daß auch dem Lungengewebe die Fähigkeit, Kreatin zu zerstören, zukommt, wenn

auch in weit geringerem Grade als der Leber und anderen Organen. — Unter Umständen nimmt der Gesamtgehalt an Kreatin und Kreatinin bei der Autolyse des Blutes zu, indem neben der Umwandlung von Kreatin in Kreatinin auch eine Entstehung von Gesamtkreatinin aus unbekanntem Vorstufen vor sich geht. Die Unters. über die Wirkungsweise des in den Organextrakten vorhandenen anhydrierenden Fermentes, der Kreatase und der Kreatinase führten zu den folgenden hauptsächlichen Ergebnissen. 1. Anhydrierendes Ferment, Kreatase und Kreatinase entfalten ihre größte Wrkg. bei schwach saurer Rk. Alkalizusatz schädigt die Abbaufemente. Ruhiges Stehen der Reaktionslg. begünstigt die fermentativen Vorgänge. Toluol als Antiseptikum schädigt sie am wenigsten. Durch Protoplasmagifte, ferner durch Harnstoff und ClNa in größerer Konzentration werden die Fermente in ihrer Wrkg. gehemmt. 2. Bei der Autolyse der Leber und des Blutes vom Hunde wird im Beginn Kreatin gebildet. Das Blut und die Leber gefütterter Hunde enthalten zur Kreatinbildung geeignetes Material in größerer Menge als Blut und Leber von Hungertieren. 3. Leberextrakte zerstören zugesetztes Kreatinin in ausgiebiger Weise. Dabei wird auch Kreatin in ansehnlicher Menge nachweisbar. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 295—321. 23/4. [10/3.] Heidelberg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

B. Gottlieb und B. Stangassinger, *Über die Bildung und Zersetzung des Kreatins bei der Durchblutung überlebender Organe.* In einer früheren Unters. der Vf. über das Verhalten des Kreatins und Kreatinins bei der Autolyse verschiedener Organe (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 1; C. 1907. II. 421) konnte gezeigt werden, daß einzelne Organe, wie Muskeln, Niere, im ersten Stadium der Autolyse reicher an Kreatin und Kreatinin werden, den gleichen Organen, der Leber, Niere, Milz, Nebenniere, Schilddrüse, Lunge (siehe vorstehendes Referat) kommt jedoch in hohem Grade die Fähigkeit zu, Kreatin und Kreatinin bei der Autolyse zu zerstören. Bei länger dauernder Autolyse nimmt der Gehalt an Gesamtkreatinin (Kreatin plus Kreatinin) erheblich ab, und zugesetztes Kreatinin unterliegt einer fortschreitenden Zerstörung. Sowohl Kreatininzunahme, als die Zerstörung des Kreatins sind als fermentative Prozesse aufzufassen, die sich auch intra vitam in den Organen abspielen. Zum weiteren Studium des intermediären Kreatinstoffwechsels stellten Vf. Durchblutungsverss. an isolierten Organen, Leber und Niere, an. Aus den Verss. ergibt sich, daß Leber und Niere sicher Orte der Kreatinzerstörung, resp. -umwandlung sind. Als Hauptbildungsstätte des Kreatins intra vitam ist möglicherweise die Leber anzusehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 322—37. 23/4. [10/3.] Heidelberg. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner u. Jakob Meisenheimer, *Über Buttersäuregärung.* Die B. der *Buttersäure* u. des *Butylalkohols* bei Gärungen ist für den Chemiker besonders interessant, weil diese Substanzen sowohl aus Hexosen, als auch aus Körpern mit nur 3-gliedriger Kohlenstoffkette, Glycerin und Milchsäure, entstehen können, und demnach im letzteren Falle eine Kohlenstoffsynthese stattfindet. Die Vf. haben ihre Verss. mit einem fakultativ anaeroben Organismus, dem *Bacillus butylicus* von FITZ ausgeführt, und zwar wurde die Einw. der lebenden Bakterien auf *Glycerin* und *Glucose* in anorganischer Nährlsg. studiert. Beide Stoffe lieferten qualitativ dieselben Prodd., die auch schon früher beobachtet wurden: n-Butylalkohol, Äthylalkohol, n-Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. Über die quantitativen Verhältnisse gibt folgende Tabelle Auskunft:

Es ergaben:	n-Butyl- alkohol	Äthyl- alkohol	Kohlen- dioxid	Wasser- stoff	Ameisen- säure	n-Butter- säure	Essig- säure	Milch- säure
100 g Glycerin . . . .	19,6	10,4	42,1	1,9	4,0	0,7	1,0	3,4
100 g Glucose . . . .	0,7	2,8	48,1	1,6	3,4	26,0	7,5	10,0

Aus Glycerin sind also, dem höheren Wasserstoffgehalt entsprechend, mehr Alkohole, aus Glucose mehr SS. entstanden. Nach den gefundenen Zahlen läßt sich berechnen, daß im Glycerinvers. 83%, im Glucosevers. 85% des Gärmaterials in den Gärprodd. wiedergefunden worden sind.

Die chemischen Vorgänge, die sich bei der Buttersäuregärung abspielen, sind wahrscheinlich folgende: Es entsteht aus allen Substraten in erster Linie Milchsäure; diese zerfällt weiter in Acetaldehyd u. Ameisensäure (SCHADE, Ztschr. f. physik. Ch. 60. 510; Biochem. Ztschr. 7. 299; C. 1907. II. 1804; 1908. I. 751). Letztere beiden Substanzen setzen sich entweder weiter um in A. und CO<sub>2</sub>, oder die Ameisensäure zerfällt für sich in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, während der Acetaldehyd sich zu Aldol kondensiert. Das Aldol lagert sich je nach den Bedingungen um in n-Buttersäure oder liefert unter Wasserabspaltung Crotonaldehyd, der durch den nasierenden Wasserstoff zu n-Butylalkohol reduziert wird. — Die Annahmen erklären alle bisher bei der Buttersäuregärung beobachteten Erscheinungen vorzüglich; sie bieten ferner Vorteil, daß sie eine einheitliche Auffassung aller wichtigen Gärungsprozesse gestatten, und lassen sich leicht auch auf die *Methan-gärung* der Cellulose übertragen. Auf ähnliche Weise wie die Buttersäure entstehen vielleicht im Pflanzen- und Tierkörper aus Kohlehydraten Fette. — Fast alle angenommenen Rkk. sind auf rein chemischem Wege durchgeführt; besonders interessant erscheint in diesem Zusammenhang der von MAKOWKA (S. 1609) beobachtete Übergang von Acetylen in Buttersäure, der wohl über Aldol oder Crotonaldehyd verläuft. — Verss. zum Nachweis eines *Enzyms der Buttersäuregärung* durch Umwandlung der lebenden Bakterien in ein wirksames Acetondauerpräparat sind bisher erfolglos gewesen.

Von den angewandten analytischen Methoden sei folgendes angeführt: Die Best. von Äthyl- und Butylalkohol und von Essigsäure und Buttersäure nebeneinander erfolgte nach DUCLAUX (Traité de Microbiologie 4. 26, bezw. 3. 384). Die Milchsäure wurde als Zinksalz gewogen, da die Methode von PARTHEIL (Ztschr. f. Unters. Nährgs.- u. Genußmittel 5. 1053; C. 1903. I. 98; vgl. auch S. 773) sich als ungenügend erwies. — Daß von Alkoholen nur Äthyl- und n-Butylalkohol, von flüchtigen SS. nur Ameisen-, Essig- u. n-Buttersäure entstehen, wurde in einem in größerem Maßstabe durchgeführten Vers. bewiesen, bei welchem eine so große Quantität Alkohole und SS. erhalten wurde, daß zur Trennung durch fraktionierte Dest. geschritten werden konnte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1410—19. 9/5. [16/4.] Berlin. Chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule.)

MEISENHEIMER.

P. Lindner, *Endomyces fibuliger n. sp., ein neuer Gärungspilz und Erzeuger der sogenannten Kreidekrankheit des Brotes. I.* Eingehende botanische Beschreibung eines neuen auf Brot aufgefundenen Schimmelpilzes. Von chemischen Wirkungen des Pilzes ist nach Verss. von Knischewski folgendes angeführt: Er verflüssigt bei 16—17° rasch Gelatine, vergärt Rohrzucker stark, Glucose, l-Mannose u. Lävulose mäßig, Raffinose, Milchzucker, Rhamnose, ein Gemisch von l-Sorbose u. d-Galaktose, sowie  $\alpha$ -Methylglucosid schwach, Maltose, Dextrin, Arabinose, Xylose, Trehalose, Melibiose und Mannit nicht. (Ztschr. Spiritusindustrie 31. 162—63. 9/4. 177. 16/4.)

189—90. 23/4. 1908; Wchschr. f. Brauerei 24. 469—74. 7/9. 1907. Berlin. Botan. Lab. des Inst. für Gärungsgewerbe.)

MEISENHEIMER.

Leopold Schapiro, *Über das baktericide Verhalten der Pyocyanase und ihre Wirkung auf Versuchstiere*. Die Pyocyanase übte in vitro auf bestimmte Bakterienarten, wie Diphtheriebazillen, Meningokokken, Pneumokokken, Gonokokken, Cholera-vibrionen, Staphylokokken, eine starke baktericide Wrkg. aus, die nicht lediglich durch den Salzgehalt bedingt sein kann. Die schädliche Wrkg. auf Tierorganismen (Mäuse, Meerschweinchen) hält sich namentlich bei den neueren Pyocyanasepräparaten des Handels in mäßigen Grenzen, die Verabreichung per os wurde von den Tieren am besten vertragen. (Hygien. Rdsch. 18. 453—64. 15/4. Berlin. Hyg. Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Strunk, *Über das Autanverfahren*. Vf. suchte festzustellen, wieviel für die Desinfektion nutzbarer Formaldehyd durch das Autanverf. unter Anwendung der neuen Packungen entwickelt wird, und wie groß die Wassermenge ist, die dabei zur Sättigung der Luft verdampft wird. Die Formaldehydmenge kann man indirekt durch Feststellung der Paraformmenge im Autan und der nach dessen Zers. im Rückstande verbliebenen Paraform-, Formaldehydquantität, bzw. der entstandenen Oxydationsprodd. (Ameisensäure) und CO<sub>2</sub> ermitteln. Der Rückstand des Autans enthält in der Tat nach Beendigung des Entwicklungsprozesses noch etwas Formaldehyd und große Mengen Ameisensäure; die Oxydation des Paraforms zu CO<sub>2</sub> kann, sofern sie überhaupt stattfindet, nur ganz unbedeutend sein. Nach dieser Differenzmethode ergab sich, daß die Menge des zur Verdampfung kommenden Formaldehyds etwas über 2,5 g pro 1 cbm Raum liegt, wenn man das Entwicklungsgefäß so wählt, daß die Erwärmung des Reaktionsgemisches möglichst begünstigt wird. An Wasserdampf wurden bei 2 Verss. 13,7 und 8,8 g pro cbm entwickelt; diese Menge kann unter Umständen zu gering sein. (Veröffentl. aus d. Gebiete des Militärsanitätswes. 38. 65—72. Berlin. Hyg.-chem. Lab. der Kaiser Wilhelms-akad.)

PROSKAUER.

Mary E. Pennington, *Bakterienwachstum und chemische Veränderungen der bei niedriger Temperatur aufbewahrten Milch*. Im Verlauf groß angelegter Verss. unter Benutzung reiner Milch und gewöhnlicher Marktmilch konnte Verfasserin nachweisen, daß das Bakterienwachstum bei einer wenig unter 0° liegenden Temperatur enorm gesteigert wird. Bei der reinen Milch, die 300 Organismen pro ccm enthielt, betrug dieser Gehalt nach 5—6 Wochen Hunderte von Millionen pro ccm. Bei längerer Aufbewahrung bei einer Temperatur von —1,67 bis —0,55° (3 Wochen) zeigte es sich, daß die Milch nicht ganz gefriert, sondern eine halbfüssige M. mit Eiskristallen durchsetzt darstellt. Dieser halbflüssigen Beschaffenheit schreibt Vf. auch das enorme Ansteigen der Bakterienflora zu. Trotz dieses hohen Gehaltes von Hunderten von Millionen Organismen pro ccm zeigte die Milch weder auffallenden Geruch, noch Geschmack, auch trat beim Erhitzen keine Gerinnung ein. Verfasserin konnte nachweisen, daß immer säurebildende Bakterien und eiweißzersetzende Bakterien vorhanden waren, ferner auch neutrale Organismen, die weder S., noch Alkali bilden und gegen Gelatine ohne Wrkg. sind. Säurebildende Organismen bilden sich bei höheren Temperaturen in größerer Menge. Am unempfindlichsten gegen Kälte erwiesen sich *Bacillus formosus*, *B. solitarius* und *B. Ravenel*. Nach einigen Wochen zeigten die in der Kälte aufbewahrten Milch-

proben einen höheren Säuregehalt, als er benötigt wird, um eine spontane Ausfällung des Caseins herbeizuführen. Beim Aufbewahren in einem gewöhnlichen Eisschrank steigerte sich noch der Säuregehalt, trotzdem trat keine Gerinnung ein. Bei k. Aufbewahrung der Milch wurde das Casein sehr schnell abgebaut zu 50% in 1. Prodd. Über die Umwandlung der Kohlehydrate werden weitere Verss. in Aussicht gestellt. Auch finden sich Angaben über die Änderungen, die mit Milch vor sich gehen, die bei 18—22° aufbewahrt wurde, wobei gefunden wurde, daß bei diesen Temperaturen die Änderungen chemischer Natur sehr geringfügig sind. Die umfangreichen Tabellen und Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 4. 353—93. April. [30/1.] United States Department of Agriculture, Bureau of Chemistry.) BRAHM.

F. Utz, *Über den Gehalt des Honigs an Mineralstoffen.* (Vgl. S. 480.) Vf. erwidert auf die Kritik von SCHWARZ (S. 1313 u. 1741), daß die angeführten Honigproben allerdings sowohl von ihm als auch zumeist noch von anderer Seite eingehend chemisch untersucht worden sind, u. daß sich hiernach bei keiner der Proben Anlaß zu einer Beanstandung ergeben hat, so weit dies zurzeit auf Grund chemischer Unters. möglich ist. Vf. hält seine Angaben aufrecht und fügt hinzu, daß nach der Arbeit von KOEBNER (S. 893) der Wert der LEYSchen Rk. ein geringerer ist, als er früher (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 993; C. 1907. II. 359) angenommen hatte. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 780—81. 24/4. [26/3.] München.) RÜHLE.

### Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Gaubert, *Schraubenförmig entwickelte Krystallgebäude.* Wenn WALLERANT (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 605; C. 1907. I. 88) und andere bei Cholesterinverb. charakteristische physikalische Eigenschaften gezeigt haben, so beobachtete Vf. am *Cholesterin* selbst auch solche. Wenn man letzteres in möglichst dünner Schicht zwischen Deckglas u. Objektträger bringt u. schmilzt, so bildet die ganze M. Sphärolithe, die fast sämtlich eingerollt sind und deren Doppelbrechung nicht über das Rot der 1. Ordnung hinausgeht. Die Sphärolithe zerfallen in 2 Gruppen, die einen weisen die krystallinen Partikel gleicher Orientierung in konzentrischen Ringen angeordnet auf, entsprechen den von MICHEL LEVY und WALLERANT (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 555. 1169; C. 1907. I. 88. 460; Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 43; C. 1907. I. 1477) beschriebenen Gebilden und erweisen sich gewöhnlich linksdrehend, sowie um die stumpfe, der Faserachse parallele Bisektrix der optischen Achsen eingewickelt. Die andere Sphärolithenart ist in derselben Art eingewickelt, die gleich orientierten Partikel befinden sich aber nicht in konzentrischen Ringen, sondern bilden eine Spirale. Diese Spiralen sind gewöhnlich in dem dem Uhrzeiger entgegengesetzten Sinne eingerollt, mitunter aber auch im gleichen. In den meisten Fällen ist sowohl die Spirale wie die schraubenförmige Einwicklung der Fasern nach links gerichtet. Bei einer Verb. des Santonins und Cholesterins hängt die Weite der Schraubengänge nicht nur von der Quantität des ersteren, sondern auch von der Krystallisationsgeschwindigkeit u. -temperatur ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 829—31. [13/4.\*]) HAZARD.

J. H. Van't Hoff, *Untersuchungen über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen.* (Schluß.) LII. Der Verband für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kaliumsalzlagerstätten. (LI. siehe Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 652; C. 1907. II. 837.) Der Vf. berichtet über den Abschluß seiner Tätigkeit auf dem Gebiete der ozeanischen Salzablagerungen mit der Unters. der Borate und über die

Erforschung der Kaliumsalzlager, wie sie in der Folge beabsichtigt ist. Es soll eine Zentralstelle geschaffen werden, in der nach einem von PRECHT und RINNE entworfenen Arbeitsprogramm die wichtigen Dokumente auf dem Gebiete der Salzablagerungen gesammelt, systematisch geordnet, mineralogisch, geologisch, chemisch untersucht werden sollen. Eine Reihe hier nicht aufzuzählender Arbeiten sind unter diesem Gesichtspunkte eingeleitet worden. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 436—39. [23/4.\*].)

MEUSSER.

H. E. Boeke, *Physikalisch-chemische und mineralogische Studien über das Vorkommen von Brom und Jod in den Kaliumsalzablagerungen*. In dieser, zu den im vorsteh. Ref. erwähnten, gehörenden Arbeit werden die Ergebnisse der Krystallisationsvers. VAN'T HOFFS und seiner Schüler über die Rolle des Br und J bei Ausscheidung der Natrium-Kalium- und Magnesiumhalogenide aus Lsgg. mit den natürlichen Vorkommnissen verglichen. Es ergab sich bei der Feststellung des Krystallisationsschemas bezüglich der Lsgg. und der Salze aus K, Mg, Cl, Br und W. bei 25°, daß Magnesiumchlorid- und -bromidhexahydrat eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, wie beim KCl und KBr. Wie  $MgCl_2$  und KCl ein einziges Doppelsalz, Carnallit, bilden, vereinigen sich  $MgBr_2$  und KBr nur zu dem Doppelsalz  $MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6H_2O$ . Letzteres unterscheidet sich kristallographisch stark vom ersteren, obwohl beide rhombisch sind, Cl-Carnallit nimmt Br, Bromcarnallit Cl in fester Lsg. auf. Eine Lsg. mit einem Molekularverhältnis  $Br : Br + Cl = 30,2\%$  ist bei 25° mit beiden Arten von Mischkrystallen im Gleichgewicht. Die Bodenkörper sind chemisch gleich zusammengesetzt, kristallographisch ist aber keine Verwechslung möglich. Es liegt hier ein Beispiel (System Carnallit-Bromcarnallit) einer isomorphen Reihe mit sehr kleiner Mischungslücke vor.

NaCl hat nur geringe Fähigkeit zur Aufnahme von Br in fester Lsg., auch wenn das Bromid in der Lsg. im Vergleich zum Chlorid reichlich vorhanden ist. Bei einem Molekularverhältnis von Bromid + Chlorid = 82,2% krystallisieren Dihydratmischkrystalle von NaCl + NaBr aus. Ggw. von NaCl hat auf die Br-Aufnahme durch KCl u. Carnallit keinen Einfluß. Ein hoher  $MgCl_2$ -Gehalt der Lsg. vermehrt die Aufnahmefähigkeit des NaCl für Br auf das  $1\frac{1}{2}$ -fache, ebenso wie bei KCl durch  $MgCl_2$ . Zur Prüfung der Verteilung des Broms in den Salzagerstätten wurde ein Profil der Staßfurter Salzablagerung aufgenommen und der Brom-, Cl- und Carnallitgehalt der Proben bestimmt. Der Br-Gehalt, auf 100 g Carnallit bezogen, war in der Kieseritregion größer als in der Carnallitregion, was auf eine Zers. durch die Atmosphärien zurückgeführt wird. In horizontaler Verteilung ergeben die Carnallitproben keine wesentlichen Unterschiede im Bromgehalt, in Randgebieten war jedoch weniger Br als in zentralen. Der Sylvit der Lagerstätten wurde stark bromhaltig gefunden. Dem Jod geht die Fähigkeit, in die chemische Konstitution der Lagerstätten einzugehen, ab. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 439—41. [23/4.\*].)

MEUSSER.

J. H. L. Vogt, *Physikalisch-chemische Gesetze der Krystallisationsfolge in Eruptivgesteinen*. (Schluß von TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 24. 437; 25. 361; C. 1906. I. 1903; 1907. I. 659.) Vf. bespricht zunächst die Verschiebung der FF. der Mineralien durch Druck, sodann die Beziehung zwischen den FF. der Mineralien u. der Krystallisationsfolge, ferner den Einfluß des Druckes auf letztere. Das Gesetz von der Löslichkeitserniedrigung durch ein gemeinschaftliches Ion findet auch für die Krystallisationsfolge der Eruptivgesteine Bestätigung. Die Erscheinungen der fortdauernden, abgeschlossenen u. abgebrochenen Krystallisation stehen nicht mit der physikalischen Chemie im Widerspruch, sondern werden durch die Betrachtung der möglichen Fälle erklärt. ROSENBUSCHS empirische Sätze über die

Krystallisationsfolge erklären sich vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus, besitzen aber bezüglich der Krystallisationsfolge nach abnehmender Basizität keine allgemeine Gültigkeit. Was schließlich die Ursachen zu den wichtigsten Strukturformen der Eruptivgesteine anlangt, so beruhen dieselben auf der chemischen Zus. des Magmas, dem Druck und der Zeit, durch welche drei zunächst die Temperatur und Viscosität der Lsg. im Erstarrungsintervall bedingt wird. Die Zeit scheint der wichtigste Faktor für die Strukturformen zu sein; bei relativ rascher Erstarrung kommt es zur porphyrischen, bei ununterbrochener, einheitlicher u. langsamer zur körnigen Struktur. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 27. 105—76. Christiania.)  
ETZOLD.

E. v. Oefele, *Eifelfango Neuenahr*. Es ist ein vulkanisches Prod. von staubartiger Beschaffenheit, das lufttrocken noch bis zu 29,6% Feuchtigkeit enthält, die erst bei 105° verschwindet, in der Glühhitze verliert die Trockensubstanz nochmals 6,07—6,62%, darunter ein kleiner Teil der S-Verbb. und anderer Stoffe, vor allem noch Krystallwasser. Der Glührückstand enthält: Quarzsand und säurebeständige Silicate 86,37%. Säure- und laugenbeständige Stoffe 68,18%, aufschließbare SiO<sub>2</sub> 16,52%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9,679%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spuren, CaO 1,408%, MgO 4,343%, Alkalien (als Chloralkalien) 0,463%, SO<sub>3</sub> 0,179%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,960%, Cl 0,086%. Es handelt sich um eine teils chemische, teils mechanische Verb. von sauren Silicaten. Sie bilden mikroskopisch äußerst feine Krystalle, Krystalltrümmer und Splitter vulkanischer Schlacken und Gläser, die in der Pauschanalyse angegebenen Grundstoffe sind in verschiedenem Verhältnis zu Teilmineralien und Mineralvarietäten vereinigt, deren eigentümliche Mischung in bestimmten Mengen- u. Größenverhältnissen das Wesen des Fango ausmacht. Hierin liegt der Unterschied des Eifelfango Neuenahr von anderen vulkanischen Prodd. mit ähnlichen Pauschanalysen. In keiner Eigenschaft wurde eine Minderwertigkeit desselben festgestellt. — Zum Schluß gibt Vf. noch einige Hinweise für seine Verwendung. (Pharm. Zentralhalle 49. 321—24. 23/4. Bad Neuenahr, Rheinpreußen.)  
HEIDUSCHKA.

## Analytische Chemie.

A. B. Lyons, *Hämatoxylin als Indicator bei der Titration der Phosphorsäure*. Vf. gibt zuerst folgende 2 Titrationmethoden an: 1. 10 ccm einer ca. 1%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. werden nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthalein mit so viel 1/10-n. Alkalilauge (die etwas BaCl<sub>2</sub> enthält) versetzt, bis eine bleibende Rötung eintritt, dann werden noch die Hälfte der bis dahin verbrauchten Menge Alkali, 5 ccm neutrale, 10%ig. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. und abermals 3 ccm Alkalilsg. hinzugefügt. Nach dem Umschütteln läßt man absetzen, dekantiert und titriert die klare Fl. mit 1/10-n. HCl zurück. Nach Berücksichtigung der beim Dekantieren zurückgebliebenen Flüssigkeitsmenge multipliziert man das verbrauchte Alkali mit 0,003243, um die H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu finden. — 2. Durch einen Vorversuch wird festgestellt, wieviel Kalkwasser nötig ist, um in 10 ccm einer ca. 1%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Cochenille als Indicator, eine alkal. Rk. hervorzubringen. Die Menge wird mit 3,5 multipliziert und so viel Kalkwasser (ca. 140 ccm) dann beim Hauptvers. in einer Flasche mit 10 ccm der verd. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> versetzt, Phenolphthalein hinzugefügt und mit destilliertem W. auf 200 ccm aufgefüllt, die Flasche gut verschlossen und absetzen gelassen. In 50 oder 100 ccm der klaren Fl. wird dann mit 1/10-n. HCl zurücktitriert. Die Resultate sind bei einem Überschuß von höchstens 10 ccm Kalkwasser ziemlich genau.

Wird verd. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nach Hinzufügen von frisch bereiteter Hämatoxylinlsg. langsam mit n. Alkali versetzt, so tritt am Ende der 1. Neutralisationsstufe eine blaßrote bis lavendelblaue Färbung ein. Dieser Umschlag wird durch die Ggw.

von Salzen wie NaCl beeinträchtigt. Bei weiterem Zusatz von Alkali ändert sich die Farbe nach und nach über Violett in Himbeerrot u. plötzlich in Braun; dieser letzte Farbenwechsel zeigt den 2. Neutralisationspunkt an. Durch noch mehr Alkali nimmt endlich die Lsg. die Farbe einer Permanganatlsg. an, dies ist der 3. Neutralisationspunkt. Bei einer bestimmten  $H_3PO_4$ -Lsg., die für alle 3 Punkte 3,18, 6,35 u. 9,53 ccm n. Alkali erfordern sollte, waren 3,10, ca. 6,3 u. 8,8—9,0 ccm nötig. — Um die Farbumschläge besser kenntlich zu machen u. bessere Resultate zu erhalten, hält Vf. eventuell das Hinzufügen von Komplementärfarben, z. B. Methylorange, für geeignet. (Pharmaceut. Review 26. 97—101. April.) HEIDUSCHKA.

N. Rusting, *Über die Bestimmung der Verseifungszahl*. Vf. empfiehlt, bei der Best. der VZ. statt alkoh. Kalilauge eine Lsg. von Kaliseife und KOH in absol. A. zu benutzen. Die Verseifungsdauer wird dadurch gekürzt, bei Verwendung von 1 g Öl und 25 ccm Lsg. auf etwa 3 Minuten, falls man nicht vorzieht, innerhalb 2 Stunden kalt bei ca. 27° zu verseifen, und die Dunkelfärbung der alkoh. Lauge wird aufgehoben. Die neue Titerflüssigkeit wird hergestellt, indem man die zur Herst. von 1 l n. Lauge nötige Menge KOH in ihrem Gewicht W. löst, diese Lsg. in ca.  $\frac{3}{4}$  l absol. A. gießt, schüttelt, einige Stunden stehen läßt, filtriert, ungefähr 140 g Olivenöl zusetzt, genügend, um die Hälfte KOH zu binden, wieder stark schüttelt, bis zum folgenden Tag stehen läßt, dann mit A. bis zu 1 l auffüllt und den Titer bestimmt. Die Lauge ist hellstrohgelb, wird aber im Sonnenlicht wasserhell und bleibt es dann auch bei langem Aufbewahren. Bei der Unters. von Olivenöl und Butterfett mit dieser Lauge hat Vf. gut stimmende Resultate erhalten, bei gelbem Wachs mußte das Kochen eine Viertelstunde fortgesetzt werden. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 433—35. 18/4. [Januar.] Batavia.) LEIMBACH.

Annibale Ferraro, *Beobachtung über die Bestimmung des Säuregrades in Brot, Mehlen, Teigwaren und ähnlichem*. (Vgl. PAGNIELLO, Boll. Chim. Farm. 43. 817; C. 1905. I. 565.) W. ist bei der Best. des Säuregrades auszuschließen, am besten verwendet man neutralen absol. A., schüttelt damit die zu untersuchende, gepulverte Substanz  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in einer Flasche, filtriert und titriert sofort unter Zusatz von Phenolphthalein (nicht Lackmus). (Boll. Chim. Farm. 47. 224—26. April.) HEIDUSCHKA.

C. E. Carlson, *Zur Kenntnis des Mechanismus der Guajacreaktion nebst Bemerkungen zu den sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen*. Nach den Unterss. des Vfs. (Einzelheiten cf. Original) ist für die Entstehung der Blaufärbung der Guajactinktur die B. von W. notwendig. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 260—94. 23/4. [5/3.] Lund.) ROMA.

Grimmer, *Über die Methoden zur Untersuchung der Butter und anderer Speisefette*. Zusammenfassende kritische Besprechung der verschiedenen, hierfür vorgeschlagenen chemischen und physikalischen Verfahren, ihrer Anwendung u. Ausführung. Hervorgehoben sei, daß auch die *Crimmersche Zahl* (Bull. de l'Assoc. Belge de Chim. 10. Nr. 8; C. 97. I. 1255) eingehend besprochen wird. (Milch-Ztg. 37. 121—23. 14/3. 133—36. 21/3. 145—48. 28/3. 181—85. 18/4. Greifswald.) RÜHLE.

A. Reichard und G. Purucker, *Die Bestimmung des Gerstenextraktes nach der Formalinmethode*. 25 g Gerstenschrot, 30 ccm Malzauszug, 100 ccm W. und 1,5 ccm ca. 37% ig. Formalin werden zusammen  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 50° erwärmt; man maischt dann in 20 Minuten von 50 auf 70° u. kocht schließlich 2 Minuten kräftig. Nach dem Wiederabkühlen auf 50° setzt man den Rest der vorher nach GRAF (Ztschr. f.



ges. Brauwesen 29. 25; C. 1906. I. 600) bereiteten Malzauszug hinzu, läßt die Temperatur von 50 auf 70° steigen und verzuckert bei dieser Temperatur zu Ende (15 Minuten). Nach dem Erkalten wird mit W. auf 250 g aufgefüllt und die D. pyknometrisch bestimmt. Ein Wiederaufkochen der Treberproben zum Nachweis noch unverzuckerter Stärke ist unnötig. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 185—86. 1/5. München. Betriebslab. d. Spatenbrauerei.)

MEISENHEIMER.

G. Nothnagel und R. Vise, *Untersuchungen über Indigoblau, blauen Schwefelfarbstoff und Indanthrenblau auf Baumwollfaser*. Es handelte sich bei diesen Unterss. um sogenannte Echtheitsbestimmungen auf Baumwollfaser. Welcher von den zahlreichen „Schwefelfarbstoffen“ bei den geprüften Fasern vorlag, ließ sich nicht bestimmen. Das Verhalten der gefärbten Stoffe gegen die verschiedensten Reagenzien ergab, daß der Indanthrenfarbstoff hinsichtlich seiner Echtheit auf der Faser dem Indigo u. angewandten Schwefelfarbstoff überlegen ist. Vom Chlorkalk abgesehen wurde er von keinem der angewandten Agenzien (z. B. h. und sd. W., Seife, Soda, A., Ä., SS., Alaun, Borax, HgCl<sub>2</sub>, Kresolseifenlg., Harn, Schweiß) augenfällig angegriffen. Der Farbstoff ist licht- und waschecht. Der durch Chlorkalk angegriffene Indanthrenfarbstoff läßt sich mit Natriumhydrosulfit wieder herstellen.

Vf. stellen in einer Tabelle die Rkk. zusammen, die zur Erkennung des Indanthrenfarbstoffs auf der Faser und seiner Unterscheidung von Indigo und Schwefelfarbstoff geeignet sind, und geben Vorschriften zur Prüfung der mit ersterem gefärbten baumwollenen Stoffe. (Veröffentl. aus d. Gebiete d. Militärsanitätswes. 38. 20—34. Berlin. Hyg.-chem. Untersuchungsstellen des Gardekorp. u. II. Armeekorps.)

PROSKAUER.

Carl Arnold, *Vergleichende Analysen von Kresolseifen, hergestellt nach der preußischen Ministerialverordnung vom 19. Oktober 1907*. Die Frage, ob die Kresole, welche zwischen 199—204° sieden, frei von o-Kresol sind, ist mit Sicherheit nur zu beantworten, wenn man die durch Dest. aus der Kresolseife abgeschiedenen Kresole einer fraktionierten Dest. unterwirft; diese Dest. muß aber möglichst bald stattfinden, denn nach längerem Stehen enthält jedes gelbbraun gewordene Gemenge von Kresolen bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustande W., in Folge dessen nun das Gemenge bei 100° zu sieden beginnt u. auch bereits zwischen 180—198° Kresole abgibt. Diesen Vorgang kann man immer wieder so lange beobachten, als die Kresole beim Stehen noch gelbbraun werden; erst nach 3—4-maliger Dest. gelingt es, ein hellgelb bleibendes Destillat zu erhalten. Will man aus dem Kp. der durch Dest. aus den Kresolseifen abgeschiedenen Kresolen auf die Abwesenheit von o-Kresol schließen, so ist eine Korrektur der Quecksilbersäule des Thermometers unerlässlich, da diese außerhalb des Destillationsgefäßes sonst um 3—4° zu niedrig abgelesen wird; dagegen können dabei die Schwankungen des Luftdruckes außer acht gelassen werden.

Die vom Vf. ausgeführten Analysen von 17 neuen Kresolseifen verschiedener Herkunft (7 aus Fabriken, 8 aus Apotheken, 2 selbstbereitete) zeigten eine große Verschiedenheit in der Zus. Der Gehalt an Kresolen, die über 199° siedeten, schwankte zwischen 19,5—39%. Die Verordnung vom 19. Oktober 1907 (vgl. auch S. 662) kann in den meisten Fällen kaum von Einfluß bei der Darst. gewesen sein, u. muß sich dementsprechend auch eine große Verschiedenheit in der medizinischen Wrgk. zeigen. Sämtliche Fabrikpräparate l. sich in dest. W. mehr oder minder klar auf, 3 aus Apotheken bezogene schieden beim Mischen mit W. freie Kresole aus.

Die Prüfung der Güte der verwendeten Kresole durch ihren Kp. ist nicht XII. 1.

ausreichend, und eine Best. des m-Kresols als Trinitrokresolverb. kann sich für das pharmazeutische Lab. nicht als geeignet erweisen. Hierzu kommt, daß die angeblich höhere Desinfektionskraft der m- u. p-Kresolmischung nach neueren Unterss. mindestens zweifelhaft erscheint. (Ztschr. f. Medizinalbeamte 21. 305—7. 5/5. Hannover.)

PROSKAUER.

J. Deiter, *Über Untersuchungen von Kresolseifenlösungen.* Die Best. der D. der Kresolseifen kann für deren Beurteilung von Wert sein. Bei den Präparaten, die freies Alkali enthalten, ist D. verhältnismäßig sehr hoch; D. guter Kresolseifen schwankt zwischen engen Grenzen, 1,035—1,050 bei 15°. Trotz mancher Fehlerquellen zieht Vf. zur Best. der Kresole die Destillationsmethode von ARNOLD (Apoth.-Ztg. 18. 134; Pharmaz. Ztg. 48. 403; C. 1903. I. 138. 784; vgl. auch vorstehendes Ref.) derjenigen von SCHMATOLLA (Pharmaz. Ztg. 48. 288; C. 1903. I. 1156) vor. Bei stark alkal. Kresolseifenlsgg. gibt das ARNOLD-MENTZELSche Verf. den Kresolgehalt zu niedrig an. Die Trennung der Kresole auf dem Wege der fraktionierten Dest. ist nicht möglich, da ihre Kpp. zu nahe aneinander liegen. Nach der Methode von RASCHIG (Ztschr. f. angew. Ch. 1900. 759; C. 1900. II. 783) fand Vf. den m-Kresolgehalt in den Rohkresolen von:

	Herkunft	selbst gemischt
RASCHIG	Ludwigshafen	unbekannt
zu 26,40	27,17	KRIEGER & Co.
		50,95
		35,73
		aus reinen Präparaten
		35,15%.

Für das WESENBERGSche Verf. (Pharmaz. Ztg. 50. 280. 454; C. 1905. I. 1339; II. 169) kommen Fehlerquellen durch Verflüchtigungen von Kresolen beim Eindampfen der Kresolseifenlsgg. auf dem Wasserbade in Betracht; bei der Nitrierung und Sulfurierung wirkt nicht nur der Wassergehalt störend, sondern auch der Gehalt an Fettsäuren der verschiedenen Kresolseifenlsgg. Wenn man mittels NaOH die Kaliseife in die Natronseife überführt, so kann man die Kresole von der Seife trennen, und aus dieser die Fettsäuren abscheiden und näher untersuchen. Die im Filtrate der ausgesalzenen Natronseife befindlichen Kresole gestatten oft schon durch ihre Farbe einen Schluß, ob ein gut gereinigtes Rohkresol zur Anwendung gelangt war. Es ist sehr schwer, die abgeschiedenen Kresole ohne Verlust zu trocknen, man bestimmt sie daher besser durch Abmessen in einer HUGGENBERGSchen Seifenbürette, indem man zur Umrechnung als ihre mittlere D. die Zahl 1,040 annimmt. Das m-Kresol läßt sich aus dem abgeschiedenen Kresolgemenge nach RASCHIG sicher feststellen.

Die D.D. und die Refraktion geben bereits wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung der Kresolseifenlsgg. und sind als Vorproben zu empfehlen. Nach der Methode des Vf. schwankt der Gehalt der zu den Kresolseifenlsgg. verwendeten Rohkresole an m-Kresol zwischen 31—56%. Der Fettsäuregehalt bewegte sich zwischen 18—58%. (Veröff. a. d. Gebiete d. Militärsanitätswes. 38. 73—98. Koblenz. Hyg.-chem. Untersuchungsstelle d. VIII. Armeekorps.)

PROSKAUER.

## Technische Chemie.

Th. Geilenkirchen, *Herstellung dichter Güsse durch desoxydierende Zuschläge.* Vf. bespricht die Erfahrungen, die von ihm und anderen durch die Verwendung von Ferromangan, Ferrosilicium, Aluminium, Magnesium, Calcium und Calcium-Aluminiumbriketts (BRANDENBURG und WIENS, DRP. 187414; C. 1907. II. 1822), Vanadium als Desoxydationsmittel in der Eisengießerei gemacht wurden. Calcium zeigt eine auffallende Wrkg. auf das Eisen. Der C-Gehalt wird am meisten, der

Si- und Mn-Gehalt nur verhältnismäßig wenig vermindert. Der im Eisen gelöste Wasserstoff wird vollständig in Acetylen übergeführt (lange, hellbrennende Flamme). Das Verhältnis der zugesetzten Ca-Menge zu dem C-Verlust spricht für die Richtigkeit der von BRANDENBURG gegebenen Theorie, wonach der Vorgang nach folgenden Formeln verläuft:  $\text{Ca} + \text{C}_2 = \text{CaC}_2$ ,  $\text{CaC}_2 + \text{H}_2 = \text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_2$ . (Stahl u. Eisen 28. 592—96. 22/4. Remscheid.) GROSCHUFF.

Ed. Maurer, *Der Austenit*. Die von OSMOND als Austenit bezeichnete feste Lsg. von Kohlenstoff in  $\gamma$ -Eisen ist bis jetzt nur aus ziemlich starken Legierungen (Manganstahl mit 13% Mn und Nickeleisen mit 25% Ni) erhalten worden. Vf. erhielt Austenit, als er Stahl mit 2,20 Mn, 1,94 C und 0,94 Si 15 Minuten bis 1050° erhitzte und dann in Eiswasser abschreckte. Mit den üblichen metallographischen Methoden untersucht, erblickt man alsdann ein Netzwerk, ähnlich dem von ausgeglühtem Messing oder dem, welches OSMOND beobachtete, als er das Eisen bis über 900° erwärmte. Dieser Stahl ist nicht magnetisch, seine Härte relativ gering, er kann in Martensit umgewandelt und bedeutend gehärtet werden durch Bearbeitung bei gewöhnlicher Temperatur, durch Erwärmen auf etwa 400° oder durch Eintauchen in fl. Luft. Wurde Mn-ärmerer Stahl zu dem Experiment benutzt, so entstand neben dem Austenit stets Martensit, wie dies schon OSMOND beobachtet hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 822—24. [13/4.\*]) HAZARD.

H. Le Chatelier, *Bemerkungen zu Maurers Mitteilungen über den Austenit*. Vf. weist auf die Bedeutung von MAURERS Entdeckung (siehe vorst. Ref.) hin und zeigt, wie der Austenit den teuren u. schwer zu bearbeitenden Mangan- u. Nickelstahl in der Praxis ersetzen könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 824—26. [13/4.\*]) HAZARD.

H. Seyffert, *Weitere Beiträge zur Wasserfrage* (vgl. S. 180). Die in natürlichen Wässern vorkommenden Salze, im Verhältnis von 20 g auf 1 hl in dest. W. gel., üben eine sehr verschiedene Wrkg. beim Kochen mit Hopfen aus: Die Chloride u. Sulfate des Calciums u. Magnesiums geben ein hellgrünlisches, die entsprechenden kohlen-sauren Salze ein rotbraunes Dekokt und die Carbonate, bezw. Bicarbonate der Alkalien eine rote Färbung. Eine wirkliche Rotfärbung beim Kochen eines W. mit Hopfen deutet unbedingt auf die Anwesenheit von *kohlensauren Alkalien* u. damit auf die Minderwertigkeit des W. als *Brauwasser* hin. Die gleichzeitige Ggw. von Gips vermag die Rotfärbung in hohem Grade zu verhindern u. somit die Wrkg. der Alkalicarbonate aufzuheben. Mit steigendem Gehalt an Calciumcarbonat in Anwesenheit von Gips nimmt die Schaumhaltigkeit der Dekokte bedeutend zu. Schon das Vorhandensein geringer Mengen von Alkalien dürfte im Braubetriebe von großem Einfluß sein. — Zum Schlusse wird ausführlich auf die Berechnung von Wasseranalysen eingegangen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 169 bis 171. 24/4. 186—88. 1/5. Petersburg. Lab. d. Kalinkinbrauerei.) MEISENH.

Fritz Emslander, *Oberflächeneinflüsse beim Diastaseprozeß*. (Vgl. EMSLANDER und FREUNDLICH, Ztschr. f. physik. Ch. 49. 317; C. 1904. II. 1173.) Ersetzt man beim Verzuckern der Stärke mit Hilfe von *Diastase* die *Oberfläche* Maische-Luft durch die Berührungsfläche Maische-Toluol oder -Vaselinöl, so steigt der Dextringehalt des Extrakts, während der Maltosegehalt zurückgeht; gleichzeitig wird der Eiweißgehalt deutlich verringert. Auch Rühren während des Maischprozesses ist, wie ein Vers. aus der Praxis zeigt, von Einfluß auf die Verzuckerung, wes Vf. annimmt, ebenfalls zum größeren Teil infolge der Wrkg. von Oberflächeneinflüssen. Überzieht man den Maischbecher mit einer Schellackschicht, so findet man auch

weniger Maltose und Eiweiß in dem Extrakt, als wenn man in der üblichen Weise maischt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 308—10. April.) MEISENH.

**Adrian J. Brown**, *Über einige Fragen, welche das Weichen der Gerste betreffen.* Beim Weichen der Gerste dringt das W. durch alle Teile der Kornhülle in das Innere, durch den Kornrücken langsamer als durch die übrigen Stellen und wahrscheinlich besonders rasch durch die Hüllen des Keimendes. — Die den Keim und das Endosperm umhüllende, dünne Haut, die Testa, welche nur für W. und Jod durchlässig ist (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 385; C. 1907. II. 709), widersteht selbst der 48-stdg. Einw. 58%ig.  $H_2SO_4$ . Da aus dem Weichwasser Salze nicht in das Innere des Kornes eindringen, war von vornherein anzunehmen, daß auch keine l. Stoffe aus dem Innern herauswandern würden. Der beim Weichen der unverletzten Körner eintretende Verlust von 0,5—1,5% Extraktstoffen entstammt nicht dem Korninnern, sondern den äußeren Hüllen, denn einerseits wird die Hauptmenge bereits während der ersten 6 Stdn. des Weichens extrahiert, binnen welcher Zeit kaum W. in das Innere dringt und ferner ist der Extrakt um so geringer, je dünnhäutiger die verwendete Gerste ist. Aus zerschnittenen Körnern wird in der gleichen Zeit das 3—7-fache extrahiert. Es kann daher keinen Unterschied machen, ob man weiches oder hartes W. zum Weichen benützt. Aus destilliertem W. wird von der Gerste rascher W. absorbiert als aus Salzlsgg.; insbesondere setzt z. B. die Ggw. von 2% NaCl im W. die Absorption schon beträchtlich herab. Veras. mit abnorm hartem W. ergaben indessen, daß dessen Einw. sich von der des destillierten W. nur unwesentlich unterscheidet, so daß also auch in bezug auf die Wasserabsorption die Anwendung von weichem oder hartem W. zum Weichen ziemlich gleich ist. — Die für die meisten Stoffe *undurchlässige Hülle des Gerstenkorns* verhindert einerseits das Eindringen giftiger Stoffe von außen beim Lagern im feuchten Boden, andererseits das Austreten der bei der Keimung l. gemachten Reservestoffe, welche dem Keimling als Nahrung dienen müssen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 177—80. 24/4. 192—96. 1/5. Britische Schule für Mälzerei u. Brauerei. Universität Birmingham.) MEISENHEIMER.

**W. P. Jorissen und W. E. Ringer**, *Über die Wirkung von Oxalsäure bei dem Beizen von Indigo.* In Verbindung mit Arbeiten von JORISSEN und REICHER (Chem.-Ztg. 26. 1174; C. 1903. I. 264; Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie 2. 157. 431; C. 1903. II. 73; 1904. I. 81. 359) haben Vf. durch Leitfähigkeitsmessungen gefunden, daß beim Mischen von verd. Chromsäure- und Oxalsäurelsgg. keine Komplexbildung erfolgt, daß also die Erklärung PRUDHOMMES für die beschleunigende Wrkg. der Oxalsäure auf die Oxydation von Indigotin durch Chromsäure (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 306; C. 1903. I. 1211) keine Gültigkeit haben kann. (Chemisch Weekblad 5. 269—75. 18/4. [11/4.] Helder.) LEIMBACH.

## Patente.

**Kl. 22.** Nr. 198510 vom 29/10. 1907. [14/5. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 196349 vom 27/4. 1907; vgl. S. 1348.)

**Basler chemische Fabrik**, Basel, *Verfahren zur Darstellung bromhaltiger Küpenfarbstoffe.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich das Kondensationsprod. von Acenaphthenchinon mit Indoxyl in gleicher Weise wie das Kondensationsprod. von Acenaphthenchinon mit 3-Oxy(1)thionsphthen gemäß dem Hauptpat. durch

Behandlung mit Brom bei höherer Temperatur in Bromderivate überführen läßt. Der so z. B. aus 9 Tln. Kondensationsprod. u. 4 Volumenteilen Brom gewonnene Farbstoff bildet ein braunviolett kristallinisches Pulver. In h. Bzl. und A. ist er weniger und mit blauerer Farbe l. als der nicht bromierte Farbstoff. In k. konz. Schwefelsäure ist er ebenfalls schwieriger und mit bläulicherer, grüner Farbe l., und auf Zusatz von W. fällt er in rotstichigeren, violetten Flocken aus als der ursprüngliche Farbstoff. Der Farbstoff gibt in fein pulverisiertem Zustande mit alkal. Natriumhydrosulfitslg. eine grünstichige Küpe, in welcher ungebeizte Baumwolle zunächst grün, nach dem Verweilen an der Luft oder beim Behandeln mit Oxydationsmitteln aber violett gefärbt wird, und zwar in Tönen, welche erheblich rotstichiger und schöner sind als diejenigen, welche mit dem ursprünglichen Farbstoff erhalten werden.

**Kl. 22r. Nr. 198278** vom 6/1. 1907. [11/5. 1908].

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Herstellung von in Fetten, Ölen und Harzen löslichen Farbstoffen*. Die bisher gebräuchlichen fettlöslichen Farbstoffe (fett- oder harzsaure Salze der basischen Farbstoffe) sind sehr wenig lichtecht und daher für viele technische Zwecke unbrauchbar. Zu weit lichtechteren fettlöslichen Farbstoffen gelangt man nun, wenn man als Ausgangsmaterial die sauren Farbstoffe, d. h. alle diejenigen Farbstoffe, die mit Alkalien oder Ammoniak Salze zu bilden vermögen, also z. B. *Alizarin*, *Naphtholgelb*, anwendet, und zwar beruht das Verf. auf einer Kombination der wasserunl. oder wasserschwerl. Salze dieser Farbstoffe mit den alkal. Erden, Erd- oder Schwermetallen einerseits und den Salzen der Fettsäuren oder Harzsäuren mit Erdalkalien, Erd- oder Schwermetallen andererseits. Diese Kombination läßt sich nun in verschiedener Weise bewerkstelligen. Man kann ein Gemisch, bestehend aus der Lsg. eines Alkali- oder Ammoniumsalzes der Farbstoffe und der Lsg. eines Alkali- oder Ammoniumsalzes der Fett- oder Harzsäuren mit Salzen der alkal. Erden, Erd- oder der Schwermetalle fällen. Oder die einzeln gefällten obengenannten Salze der Farbstoffe und der Fett- oder Harzsäuren werden in feuchtem oder trockenem Zustande mechanisch oder durch Zusammenschmelzen gemischt. Oder die obengenannten Salze der Farbstoffe werden in Fett- oder Harzsäuren gelöst. Oder schließlich das mechanische Gemisch der genannten Salze der Farbstoffe und der Öl- oder Fettsäuren wird in Fett- oder Harzsäuren gelöst.

**Kl. 22r. Nr. 198319** vom 19/5. 1907. [12/5. 1908].

Friedrich Max Winter, Fährbrücke i. S., *Verfahren zur Herstellung von Farbblacken*. Das Wesentliche dieses neuen Verf. besteht darin, daß an Stelle des bisher als Lackbildner dienenden Tonerdehydrats ein künstliches Aluminiumsilicat verwendet wird, welches durch Füllen von Aluminiumsulfat mittels alkal. Natriumsilicat erhalten wird, wobei das Verhältnis von Na und  $\text{SiO}_2$  zu Tonerde so gewählt wird, daß das gebildete Aluminiumsilicat ein bestimmtes, je nach den Eigenschaften der verwendeten Farbstoffe variierendes Molekularverhältnis aufweist. So hat sich bei Verarbeitung von *Azofarbstoffen* z. B. das neutrale Silicat  $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$  als günstig erwiesen. Bei Verwendung basischer Farben ist ein saures Silicat, das etwa der Zus.  $2\text{Al}_2\text{O}_3, 7\text{SiO}_2$  entspricht, vorteilhafter, da die meisten basischen Farbstoffe sich auf diesen Körper besonders leicht fixieren lassen, was bisher meist umständliche oder durch Verwendung teurer Lackbildner, wie Gerbsäure, Zinn- und Phosphorsäure, kostspielige Verf. erforderte. Die mit dem oben gekennzeichneten Aluminiumsilicat gewonnenen Farben sind ganz besonders farb- und deckkräftig, leuchtend und von ausgiebigster Streichfähigkeit, trotzdem sie infolge der hohen Ausbeute prozentual viel weniger Farbstoff enthalten.

Kl. 22i. Nr. 198182 vom 13/8. 1905. [13/5. 1908].

**Akt.-Ges. für mechanische Holzbearbeitung A. M. Luther, Reval (Rußl.), Verfahren zur Herstellung eines Leimes aus Blut oder Blutalbumin und Kalk.** Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß eine *Blut-Kalk-Wassermischung*, die, frisch bereitet, dünnflüssig und stark klebrig ist, nach einigem Stehen ihre Klebrigkeit verliert und sich dabei in eine schlüpfrige Gallerte verwandelt. Ein derartiger gallertiger Leim galt bisher als verdorben und besitzt auch in gewöhnlicher Weise — nach dem k. Verf. — verleimten Holzteilen gegenüber keine Klebkraft. Bei Anwendung des „heißen“ Verf. — Zusammenpressen der mit Leim bestrichenen Holzflächen bei erhöhter Temperatur, zwischen heißen, durch Dampf oder anderwie auf etwa 100° erwärmten Preßplatten — ergibt er dagegen überraschenderweise eine tadellose feste Verb. der damit bestrichenen Holzteile; ungeachtet des hohen Wassergehaltes der Albuminkalkgallerte — er kann das 8—15-fache der in ihr enthaltenen Albumintrockensubstanz betragen — treten die dem h. Verf. anhaftenden Übelstände (Blasenbildung), die durch Wassergehalt des Leimes verursacht werden und auch bei frisch bereitetem Blutkalkleim sich zeigen, nicht ein. Vorteilhaft werden dem Blut od. dgl. vor dem Kalkzusatz pulverförmige, poröse Füllstoffe, am besten trockenes Holzmehl, zugesetzt; auch darf die Mischung nicht zu lange stehen, da sie sonst unter Verlust der Klebkraft und unter Verflüssigung „umschlägt“. Zur Verhütung dieses Umschlagens wird der M. bei Herst. der Mischung eine geringe Menge Ätznatron oder Ätzkali, etwa 0,2%, zugesetzt.

Kl. 30h. Nr. 198321 vom 17/4. 1907. [8/5. 1908].

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Herstellung haltbarer, klar bleibender Lösungen der aus *Streptothrix leproides* gemäß Pat. 193883 oder aus anderen säurefesten Bakterien auf gleiche Weise gewonnenen Bakterienfette in wasserfreiem Öl.** Um ein Klarbleiben der genannten Lsgg. zu erzielen, soll man nun die genannten Bakterienfette (vgl. S. 1119) zusammen mit solchen organischen Verbb. in Öl lösen, die, wie Benzoylchlorid, Benzylchlorid, Benzaldehyd, Benzylalkohol oder ähnliche Verbb., den *Benzoylrest* enthalten oder ihn leicht zu bilden vermögen.

Kl. 40c. Nr. 198288 vom 2/4. 1902. [13/5. 1908].

**Anson Gardner Betts, Lansingburg, V. St. A., Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinen, dichten und gleichförmigen Bleiniederschlägen.** Ein sehr reines Blei von derselben Dichtigkeit und Gleichförmigkeit wie gegossenes Blei, nämlich mit einer D. von etwa 11,3, wird nun erhalten, wenn als Elektrolyt eine Fl. benutzt wird, die in an sich bekannter Weise ein Bleisalz einer nichtoxydierenden S. neben freier S. selbst gelöst enthält, u. in welcher Elektrolytflüssigkeit sich noch ein Reduktionsmittel befindet, welches die Krystallisation des niedergeschlagenen Bleies verhindert. Bedingung ist jedoch die Verwendung solcher nichtoxydierenden SS., welche ein verhältnismäßig hohes, elektrolytisches Leitungsvermögen besitzen und leichtlösliche Bleisalze zu bilden vermögen. Als für die B. des Elektrolyten besonders geeignet haben sich die Bleisalze von *fluorhaltigen Säuren*, insbesondere der *Kieselflußsäure*, erwiesen, welche im Elektrolyten in Ggw. von freier S. benutzt werden. Außer Kieselflußsäure haben auch eine Reihe weiterer SS. die Eigenschaft, mit Blei II. Salze zu bilden, deren Lsgg. eine gute elektrolytische Leitfähigkeit besitzen. Zu diesen SS. gehören beispielsweise *Sulfosäuren* der Fett- und der aromatischen Reihe, wie z. B. *Äthylsulfosäure*, *Benzolmonosulfosäure*, *Benzoldisulfosäure*, *Methyl-* u. *Äthylschwefelsäure*, ferner *Dithionsäure*. Ein vollkommenes Äquivalent für Kieselflußsäure ist *Borflußsäure*. Diese SS. können daher gleichfalls im vorliegenden Verf. Anwendung finden. Als

zusetzende Reduktionsmittel sind insbesondere die folgenden als geeignet hervorzuheben: *Gelatine, Pyrogallol, Resorcin, Saligenin, o-Aminophenol*, wie überhaupt die *Phenole* u. phenolartigen Körper der aromatischen Reihe, ferner *Ameisensäure, Hydrochinon, schweflige Säure*.

**Kl. 40 c. Nr. 198289** vom 24/12. 1905. [15/5. 1908].

**Bernhard Neumann**, Darmstadt, *Verfahren zur Gewinnung von reinen und dichten Zinniederschlägen durch Elektrolyse einer Alkalisulfostannatlösung*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß *Schwefelnatriumlösungen* für die *Zinnelektrolyse* sehr geeignet ist, indem sich mittels dieses Elektrolyten sowohl dichte Ndd., die sonst nicht erzielt werden, herstellen lassen, als auch eine Raffination von Rohzinn und Zinnlegierungen in einfacher Weise erreicht wird. Danach besteht das neue Verf. im besonderen darin, daß die Elektrolyse der *Alkalisulfostannatlösung* bei mindestens 70° ausgeführt wird, wobei ein Gehalt an freiem Alkali besonders vorteilhaft ist. Bei der Elektrolyse derartiger alkal. Laugen (freies Alkali enthaltender Alkalisulfidlösungen) unter Verwendung zinnhaltiger Anoden erzielt man in einfacher Weise eine *Scheidung des Zinns von Blei, Kupfer, Eisen, Silber etc.* unter gleichzeitiger Gewinnung von *Feinzinn* an der Kathode in direkt verkäuflicher Form.

**Kl. 89 c. Nr. 198168** vom 14/12. 1906. [12/5. 1908].

**Carl Renner**, Breslau, *Verfahren zur Gewinnung von Rübenrohsäften durch Diffusion, bei welchem das Abziehen und Einmischen gleichzeitig ausgeführt wird*. Um neben gleichzeitigem Einmischen und Abziehen und der Gewinnung hochkonzentrierter Säfte den Übelstand zu beseitigen, daß der Saft, mit welchem die frischen Schnitzel eingemaischt werden, dem Fabrikbetriebe unmittelbar zugeführt wird, wodurch infolge der aufgenommenen Pülpe und der erdigen Bestandteile, die an dem Schnitzel haften, der Gehalt an Nichtzuckerstoffen nicht unwesentlich erhöht wird, erfolgt nunmehr das Abziehen nicht von dem frisch eingemaischten, sondern von einem vorhergehenden Diffuseur; unmittelbar darauf wird dann von demselben Diffuseur (z. B. 9) noch ein zweiter Abzug genommen, welcher beim Einmischen derartig verwendet wird, daß er zunächst den Saft aus dem nächstfolgenden Diffuseur (10) verdrängt, und erst der verdrängte Saft zum Einmischen des mit frischen Schnitzeln gefüllten Diffuseurs benutzt wird.

---

## Bibliographie.

- Chancrin, E., *Chimie agricole*. Paris 1907. 12. 243 pg. av. figures. Mark 2,20.  
 Eydman, F. H., *Tabellen voor het scheikundig Onderzoek van anorganische Stoffen*. 4. druk. Delft 1907. gr. 8. 36 pg. Leinenband. Mark 3,50.  
 Félix, J., *La vie des Minéraux. La plasmogenèse et le biomécanisme universel*. Bruxelles 1907. 4. 43 pg. av. illustrations. autographié. cart. Mark 25.  
 Fleischmann, W., *Lehrbuch der Milchwirtschaft*. 4., neu bearbeitete Auflage. Leipzig 1908. gr. 8. XV u. 536 SS. mit 3 Tafeln u. 86 Figuren. Mark 10.  
 Gody, L., *Traité théorique et pratique des Matières Explosives*. 3. édition. Namur 1907. 8. 897 pg. Mark 8,50.  
 Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG u. H. KOPP, herausgegeben von W. Kerp u. J. Troeger. Für 1901. Heft 6 u. 7. Braunschweig 1908. gr. 8. SS. 1169—1648. Mark 24.

- Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrien. Band III.  
Halle 1908. gr. 8. VII u. 67 SS. mit 5 Figuren. Mark 3.  
Inhalt: Simon, O., Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe.
- Lauterborn, B., Die Verunreinigung der Gewässer und die biologische Methode ihrer Untersuchung. Ludwigshafen 1908. gr. 8. 31 SS. Mark 1.
- Lebensmittelbuch, Schweizerisches. Methoden für die Untersuchung u. Normen für die Beurteilung von Lebensmitteln u. Gebrauchsgegenständen. Bearbeitet vom Schweizer. Verein analytischer Chemiker. 2., revidierte Auflage. Abschnitt 5: Zuckerkonserven, Kochsalz, Luft, Trinkwasser etc. Bern 1908. gr. 8. IX u. 67 SS. Mark 2.
- Leenhardt, C., Recherches expérimentales sur la vitesse de cristallisation des Sels Hydratés. Paris 1908. gr. in-8. 163 pg. av. figures.
- Lincoln, A. T., and Walton, J. H., Exercises in elementary Quantitative Chemical Analysis. London 1908. 8. cloth. Mark 6,80.
- Mercks Reagenzien-Verzeichnis, enthaltend die gebräuchlichen Reagenzien und Reaktionen, geordnet nach Autorennamen. 2. Aufl. Berlin 1908. gr. 8. 326 SS.
- Meyer, J., Bedeutung der Lehre von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit für die angewandte Chemie. Leipzig 1908. 8. Mark 2.
- Miethe, A., Dreifarbenphotographie nach der Natur, nach den am photochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin angewandten Methoden. 2. Auflage. Halle 1908. 8. 82 pg. mit 1 Farbendrucktafel und 9 Figuren. Mark 2,50.
- Mossler, G., Die Prüfung der nichtoffiziellen Präparate. Heft I. Wien 1908. kl. 8. VII und 143 SS. kart. Mark 5,50.
- Oechner de Coninck, W. F., Cours de Chimie Organique. 2. édition, revue. Tome I. Paris 1907. gr. in-8. 781 pg. Mark 12,50.
- Olmedilla y Puig, J., Tratado de Farmacia practica galénica y de algunos asuntos relacionados con la misma. Madrid 1907. 4. 1060 pg. Mark 22.
- Park, J., Textbook of Mining Geology. 2. edition. London 1908. 8. 230 pg. with illustrations. cloth. Mark 6,20.
- Petersen, E., Kortfattet Laerebog i Organisk Kemi. Kjöbenhavn 1907. 8. 164 pg. Mark 4,50.
- Prinsen-Geerligs, H. C., De Fabrikatie van Suiker uit Suikerriet op Java. Amsterdam 1907. 8. XXIV und 449 und XX SS.
- Rengade, E., Contribution à l'étude des Oxydes anhydres des Métaux alcalins. Paris 1907. gr. in-8. 95 pg. av. figures.
- Scherer, B., Der Magnesit. Sein Vorkommen, seine Gewinnung und technische Verwertung. Wien 1908. 8. mit 22 Figuren. Mark 4.
- Schmidt, F., Kompendium der praktischen Photographie. 9., vermehrte Auflage. Leipzig 1908. 8. mit 15 Tafeln und 155 Figuren. Leinenband. Mark 6.
- Simon, O., Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe. Halle 1908. 8. Mark 3.
- Stevens, H. P., The Paper Mill Chemist. London 1908. 12. 292 pg. cloth. Mark 7,80.
- Van Gorkom, K. W., Scheikundige Bijdragen tot de kennis der Java-Kina, 1872 bis 1907. Amsterdam 1908. 8. 136 pg. Mark 3.
- Vorländer, D., Krystallinisch-flüssige Substanzen. Stuttgart 1908. gr. 8. 82 SS. mit 28 Figuren. Mark 2,40.
- Waddell, J., The Arithmetic of Chemistry. London 1908. 12. cloth. Mark 4,20.