

## Apparate.

Wilh. Thörner, *Eine einfache Gasbrennereinrichtung — Spektralbrenner — zur Anstellung sehr vielseitiger Flammenreaktionen, Verbrennungserscheinungen und Flammenfärbungen.* Wie die Fig. 60 zeigt, sind die Luftregulierungen *A* eines guten Bunsenbrenners *BB* mit einem ca. 22 mm hohen und 23 mm weiten, aus Messingblech hergestellten u. mit einem seitlichen offenen Rohrstopfen *R* von 28 mm Länge und 13 mm Weite versehenen Zylinder umgeben. Der Rohrstopfen *R* muß in der Mitte zwischen den beiden Luftzuführungsöffnungen u. senkrecht zu denselben angebracht sein. Der so ausgerüstete Bunsenbrenner funktioniert ebenso wie jeder gewöhnliche Bunsenbrenner. Der andere Teil des App. besteht aus einem Reaktionskölbchen *K* von ca. 38 mm Halsweite und 45 bis 50 mm Höhe, das mit einem Gummistopfen verschlossen ist, durch den zwei Glasrohre *D* und *C C'* von 12 mm lichter Weite in der aus der Fig. 60 ersichtlichen Weise hindurchgeführt sind; durch ein mehr oder weniger tiefes Einschieben von *D* können die Gase mehr von oben oder vom Boden des Kөлbchens abgesogen werden. Der App. kann in verschiedener Weise modifiziert werden; so kann das Rohr *C C'* direkt mit dem Kөлbchen *K* verschmolzen sein; dieses kann außerdem mit einer Einrichtung versehen werden, um darin Zers. durch die Einw. eines elektr. Stromes vornehmen zu können; will man mit sehr geringen Substanzmengen arbeiten wie z. B. bei spektralanalytischen Unterss., so wird das Kөлbchen, wenn man die Zerstäubung durch platinirtes Zn und HCl oder  $H_2SO_4$  bewirken will, zweckmäßig durch eine U-förmige Glasröhre ersetzt; soll die Zerstäubung durch die Einw. eines elektr. Stromes bewirkt werden, durch den App. Fig. 61 mit Platindrahtelektroden u. Polschrauben. Wird nun dieses Reaktionskөлbchen *K* mit dem erweiterten Rohrende *C'* über die Öffnung des Rohrstopfens *R* der Luftregulierung des auf einen Holzklotz von passender Höhe gestellten Bunsenbrenners geschoben, so werden die zur Verbrennung nötigen Luftgase durch das Kөлbchen *K* gesogen; läßt man durch das gerade Glasrohr *D* einige ccm einer leichtflüchtigen Substanz in das Kөлbchen *K* fließen oder darin eine schwache Gasentwicklung eintreten, so gelangen die so gebildeten Gase, ev. beladen mit Salzteilen mit den Luftstrom in den unteren Teil des Brenners, vermischen sich hier innig mit dem Leuchtgas und verbrennen in der nicht leuchtenden Flamme unter Auftreten charakteristischer Leucht- oder Verbrennungserscheinungen. Die Menge der so in den Bunsenbrenner eingeführten Gase kann man entweder dadurch regulieren, daß man das Rohrende *C'* mehr oder weniger vollständig vor den Rohrstopfen *R* bringt oder besser in der Weise, daß man den Rohrstopfen *R* mit zwei



Fig. 61.

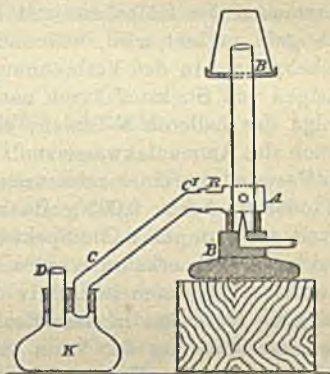


Fig. 60.

seitlichen, gegenüberstehenden runden Öffnungen versehen, die durch einen darüber geschobenen, mit einem kleinen Handgriffe oder Ringe und zwei entsprechenden Ausschnitten ausgerüsteten Flachring mehr oder weniger geöffnet werden können. Man verschließt zunächst das Röhrchen des Reaktionskölbchens mit dem Zeigefinger und öffnet die beschriebene Luftreguliereinrichtung des Rohrstutzens *R* so weit, daß eben eine nicht leuchtende Flamme entsteht. Durch Lüften des Fingers hat man es jetzt in der Gewalt, beliebige Mengen der Reaktionsgase in den Brenner einsaugen zu lassen, oder auch die Gase in angereicherterem Zustande ruckweise zur Verbrennung zu bringen. Es empfiehlt sich, an Stelle eines gewöhnlichen Metallbrenners einen solchen aus Porzellan zu verwenden. — Die Brenner und Nebenapparate sind zu beziehen von G. GERHARDT, MARQUARTS Lager chem. Utensilien in Bonn.

Vf. beschreibt dann eine Reihe von Vorlesungsverss., analytischen Rkk. und spektralanalytischen Verss., die mit Hilfe des Brenners ausgeführt werden können. Für diese sei auf das Original verwiesen. Erwähnt sei nur, daß beim Beschicken des Kölbchens mit konz. *Ammoniakfl.* der innere Flammenkegel deutlich gelb gefärbt wird, während der Flammenkonus und -mantel ihre blaue Farbe beibehalten. In den Verbrennungsgasen konnten weder Ammoniak noch erhebliche Mengen von Stickstoffsäuren nachgewiesen werden, dagegen zeigt der Spektralapp. einige der helleren N-Linien; es scheint somit bei dieser Verbrennung eine Oxydation des Ammoniakwasserstoffs unter Freiwerden des N einzutreten. — Weiter, daß bei Verwendung einer salzsauren wss. Lsg., die in 1 ccm 0,00001 g Li oder 0,00013 g Ca oder Sr bzw. 0,005 g Ba enthielt, noch ein Aufleuchten der entsprechenden Flammenfärbungen u. im Spektralapp. das Auftreten der charakteristischen helleren Linien deutlich erkannt werden konnte. — Stehen zwei Brenner zur Verfügung, so kann man mit ihnen instruktiv die Umkehrung der Natriumflamme vorführen.

Eine Explosion in dem Reaktionskölbchen tritt nicht ein, wenn man nur bei der Unterbrechung der Verss. darauf achtet, zunächst das Reaktionskölbchen oder Röhrchen von dem Brenner zu entfernen, bevor man die Leuchtgaszuführung schließt. Da jedoch die Glasröhrchen des Kölbchens weit genug sind, ist auch eine ev. sonst eintretende Explosion ungefährlich. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 673—77. 10/4. [18/2.] Osnabrück. Städt. Untersuchungsamt.)

BUSCH.

A. Gawalowski, *Senkzylinder für Mikrodensimetrie*. Für die zur Best. der

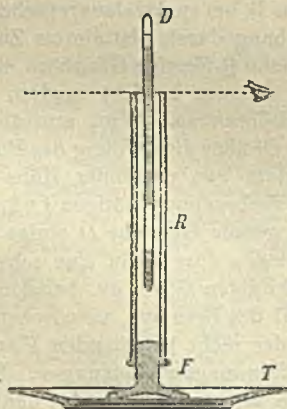


Fig. 62.

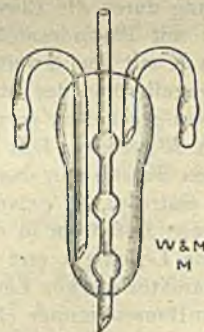


Fig. 63.



D. von kleinen Flüssigkeitsmengen benutzten Mikrodensimeter *D* (Fig. 62) empfiehlt Vf. an Stelle der gebräuchlichen, leicht zerbrechlichen Epouvretten mit Fußansatz folgende Vorrichtung: *R* ist eine dickwandige Röhre, welche oben stumpf abgeschliffen, unten abgeschmolzen u. dort bis *F*, z. B. in den Fuß eines Spitzglases gut eingeschliffen ist. Zur Best. wird der Senkzylinder auf einen Teller *T* gestellt, *R* randvoll gefüllt und mittels *D* die Dichte ermittelt; es genügen 15—18 cm. Die Röhre *R* kann nach Herausziehen aus dem Fuß ausgepült und bequem mit Filtrierpapier und Glasstab gereinigt werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 306. Mai.)

DITTRICH.

Eduard Merkel, *Ein neuer Rückflußkühler für Extraktionsapparate*. Nebestehender Kühler, Fig. 63, wird in den Extraktionsapp. eingesetzt. Das durch die Mitte führende Lüftungsröhr wird auf dem App. eingeschliffen oder mittels Korkringes befestigt. — Zu beziehen von WAGNER & MUNZ, München. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 976. 15/5. [7/4.\*] Nürnberg.) BLOCH.

Herm. J. Reiff, *Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation*. Antwort an HARTMANN (S. 1238). (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 977. 15/5. Wetzlar.) BLOCH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

O. de Vries, *Die Ableitung der stöchiometrischen Gesetze*. Unter den stöchiometrischen Gesetzen versteht der Vf. die *Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen*. Die moderne Bewegung, die stöchiometrischen Gesetze auf Grund von mathematischen Betrachtungen abzuleiten (WALD-OSTWALD'S FARADAY-Lecture — BENEDICKS-BAUR) wird in ihrer Entwicklung kurz charakterisiert. Der Vf. verteidigt den Standpunkt, daß die Gesetze nur als experimentell begründete aufgefaßt werden können, nicht als aprioristisch deduzierbar. Die einzelnen Abhandlungen werden durchgegangen, u. es wird gezeigt, daß die von jenen Forschern gegebenen Ableitungen der stöchiometrischen Gesetze diese entweder nicht ableiten oder sich auf eine experimentelle Erfahrung stützen, die auch üblicherweise in den stöchiometrischen Gesetzen resumiert wird.

WALD's algebraische Betrachtungen (Chem.-Ztg. 30. 963. 978; 31. 756. 769; C. 1906. II. 1546; 1907. II. 1202. 1470) stellen für den Fall, daß die Anzahl der Bestandteile größer oder gleich der der Mischungen ist, an sich kein stöchiometrisches Gesetz dar. Die abgeleiteten Proportionen gelten für alle Umsetzungen zwischen willkürlichen Mischungen von willkürlichen Bestandteilen. Bezüglich der algebraischen Rechnungen sei auf das Original verwiesen. Chemische Körper nehmen den Mischungen gegenüber in gewissen Fällen eben eine Sonderstellung ein. Die Individualität der *chemischen Verbb.* fügt sich nur in den einfachsten Fällen den schematischen Bedingungen. J. B. RICHTER ist zu seinen stöchiometrischen Beziehungen anders gekommen, als es nach WALD und OSTWALD scheinen könnte. Zur Ableitung der stöchiometrischen Gesetze bedeuten die WALD'schen mathematischen Entwicklungen nur eine unnötige Komplikation. Da WALD das Gesetz der einfachen Proportionen nicht aprioristisch abgeleitet hat, ist auch das Gesetz der multiplen Proportionen (das faktisch erst nach Aufstellung der Atomtheorie gefunden ist, das WALD aber aus dem der einfachen Proportionen abzuleiten versucht) aprioristisch zu finden. WALD's  $\lambda$ -Größen und Valenzen sind zwei verschiedene, voneinander unabhängige Begriffe, die in einfachen Fällen zusammenfallen können. Man kann mit derselben Berechtigung, wie WALD Strukturbilder von chemischen Verbb. ableitet, auch „Strukturbilder“ von beliebigen Gemischen aufstellen. Unsere jetzige Valenzlehre hat sich weit über den Rahmen



einer einfachen Zahlenbeziehung erhoben und hat mit WALDS mathematischen Deduktionen nichts gemein.

Daß sich OSTWALD in seiner FARADAY-Lecture (Journ. Chem. Soc. London 85. 506; C. 1904. I. 1542) auf stöchiometrische Erfahrung stützt, ist mehrfach bewiesen. Die OSTWALDsche Ableitung verwendet in anderer Fassung dasselbe experimentelle Material wie die übliche. BAUR versucht (Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 199; C. 1906. II. 1229), eine Ableitung aus der Theorie der Phasenkoexistenz. Die von ihm angenommene Schmelzisotherme ist aber nicht die einzig mögliche, und die darauf beruhende Ableitung der stöchiometrischen Gesetze ist daher hinfällig. In BAURS zweiter Ableitung wird die Zus. des als Beispiel herangezogenen Körpers ganz auf experimentellem Wege ermittelt. BAURS Ableitung der stöchiometrischen Gesetze bietet also gegenüber der üblichen nichts prinzipiell Neues; doch ist sie weit komplizierter als die übliche.

Die stöchiometrischen Gesetze bleiben empirische Ergebnisse der Forschung. Um ein großes wissenschaftliches Tatsachenmaterial zu ordnen, entwirft man ein mechanisches Bild von den Erscheinungen. Die Atomtheorie ist nicht, wie WALD meint, ein schädliches Bild, sondern ein glücklich gewähltes und eminent fruchtbares. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 308—29. 31/3. [Febr.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

C. Van Rossem, *Einfluß langsamer Dissoziation auf Phasengleichgewichte*. RAMSAY u. YOUNG (Phil. Trans. 1886.) haben bei der Messung der Sublimationsdrücke einer Reihe von festen Substanzen für solche Stoffe, deren Dampf dissoziiert ist, häufig Abweichungen zwischen den statisch u. den dynamisch bestimmten Dampfdruckkurven gefunden. Da einzelne Substanzen sich n., andere ebenso weitgehend dissoziierende anormal verhielten, haben RAMSAY und YOUNG vermutet, daß die Konstitution der Substanz eine Rolle spielt. Seither hat BANCROFT diese Abweichungen auf Verschiedenheiten in der Dissoziationsgeschwindigkeit der Dämpfe zurückgeführt. Dieser Ansicht schließt sich auch der Vf. an, und bespricht, wie die Resultate der einzelnen Verss. RAMSAY und YOUNGS sich durch die langsame Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes erklären. Daß speziell bei *Chloralhydrat* die Sublimationsgeschwindigkeit für die Erscheinung maßgebend ist, sucht der Vf. zu zeigen, indem er für diese Substanz die Verss. wiederholt u. die P-T-Kurve aufnimmt. Die Zahlen stimmen mit denen der englischen Forscher nicht überein, da offenbar Form des App. etc. bei der Sublimationsgeschwindigkeit eine Rolle spielen. Daß Chloralhydrat deutlich die Erscheinung der *Schmelzverzögerung* zeigt, konnte Vf. bestätigen.

Für die *Chloralalkoholate* haben RAMSAY u. YOUNG gefunden, daß der Dampfdruck der unterkühlten Fl. kleiner war, als derjenige der stabilen festen Phase. Sie erklärten das dadurch, daß die Dissoziationsprodd. von der Fl. gelöst werden und daher nicht den vollen Druck ausüben können. Vf. glaubt, daß auch eine andere Fehlerquelle zur Erklärung dieser Erscheinung in Betracht kommt: Die Chloralkoholate wurden in jenen Verss. aus ihren Alkoholen umkrystallisiert verwendet u. enthielten vielleicht etwas Mutterlauge, also einen Überschuß des Dissoziationsprodd. eingeschlossen.

Für *Bernsteinsäure* hatten die englischen Forscher gefunden, daß die Dissoziationsdrücke scheinbar von der Menge des festen Körpers abhängig waren und hatten vermutet, daß intermediäre Anhydridbildung diese Störungen hervorrufe. Vf. glaubt aber, daß die Abweichungen von der Theorie vielmehr darauf zurückzuführen sind, daß die Vergrößerung der Sublimationsoberfläche beschleunigend auf die Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes wirkt, die in diesem Falle sehr langsam erfolge. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 257—83. 31/3. 1908. [Dez. 1905.] Amsterdam, Lab. der Univ.)

BRILL.



A. Hantzsch, *Berichtigende Notiz zu der Abhandlung: Über den Zustand von Stoffen in absoluter Schwefelsäure.* (cf. S. 1240.) Die Zahl 22,82 gibt nicht die molekulare Schmelzwärme der abs. Schwefelsäure, sondern die Schmelzwärme pro 1 g. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 178. 17/3. [Anfang Jan.] Leipzig.) BRILL.

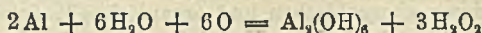
Oscar Teague u. B. H. Buxton, *Die gegenseitige Ausflockung von Kolloiden* (cf. auch S. 1659). Die früher (cf. S. 51) aufgestellte u. an einer Reihe von Farbstoffen erwiesene Regel, wonach bei der gegenseitigen Ausflockung der Grad der Ausflockung u. die Breite der Ausflockungszone von der mehr oder weniger kolloidalen Natur der beiden Stoffe abhängig sind, wird an einer Reihe von weiteren Farbstoffen und anderen anorganischen und organischen Kolloiden geprüft und bestätigt. Die untersuchten basischen *Farbstoffe* waren in der Reihenfolge ihrer Kolloidalität: Nachtblau, Janusgrün, Nilblau, Neutralrot, Methylenblau, die sauren, ebenfalls in der Reihenfolge ihrer Kolloidalität: Kongorot, Nigrosin, Biebricher Scharlach, Eosin, Alizarinrot. Wie nach den früheren Verss. zu erwarten, werden die hochkolloidalen dieser Farbstoffe u. zwar die basischen durch kolloidales Platin oder Arsensulfid, die sauren durch basisches Ferri- oder Aluminiumhydroxyd, in engen Ausflockungszonen völlig ausgeflockt. Wenig kolloidale Farbstoffe hingegen zeigen unvollkommene Ausflockung innerhalb einer ausgedehnten Zone. (Ausnahme Alizarinrot.) Umgekehrt kann man unter der Annahme der allgemeinen Gültigkeit der Regeln der Vff. aus dem Verhalten einer Substanz bei der Ausflockung eines der obigen Farbstoffe auf den Grad ihres kolloidalen Charakters schließen. *Mastix*, *Kolloidales Platin* und *Arsensulfid*, geben mit den hochkolloidalen Farbstoffen sehr enge Zonen völliger Ausflockung, diese Stoffe sind daher hochkolloidal; andererseits geben *Normalserum*, *Hämoglobin* und *Tannin* unvollständige Ausflockung in weiten Grenzen, sind daher sehr wenig kolloidal. Die Ausflockungszonen von *Serum* mit hochkolloidalen Farbstoffen werden durch Erhitzen eingengt; wie die Vff. meinen, weil die Eiweißmolekül-Aggregate größer werden.

Die gegenseitige Ausflockung von Farbstoffen ist am vollständigsten, wenn dieselben in äquimolekularen Mengen vorhanden sind und quantitativ das Salz gebildet wird. Daraus ergibt sich ein Weg das annähernde Mol.-Gew. des einen der Farbstoffe zu bestimmen, wenn das des anderen als bekannt vorausgesetzt wird. So berechnet sich für *Janusgrün* ein Mol.-Gew. von ca. 695 statt des theoretischen 470. Bei der gegenseitigen Ausflockung der Farbstoffe entsteht Natriumchlorid, was dieselbe Wrkg. hat, wie ein Zusatz von NaCl, nämlich (cf. die früheren Unterss. der Vff.) die Ausflockungszone erweitert. Die Ausflockungsversuche erlauben keine definitiven Schlüsse, welcher Art die gegenseitige Bindung der Farbstoffe bei ihrer Ausflockung ist; möglich, daß nur gegenseitige Adsorption vorliegt, doch sprechen einige Färberverss., mit den Gemischen dafür, daß hochkolloidale Farbstoffe sich bei der Ausflockung inniger miteinander verbinden als wenig kolloidale. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 287—307. 31/3. New-York. Cornell-Univ., Dept. of Exper. Pathology, Loomis Lab.) BRILL.

H. T. Barnes u. G. W. Shearer, *Eine Wasserstoffperoxydzelle.* Vff. rekapitulieren zunächst Unterss., die der eine von ihnen mit H. M. Tory (Trans. Am. Electrochem. Soc. 3. 95. [1903]) u. mit G. H. Cole (Trans. Am. Electrochem. Soc. 12. 54. [1907]) über das Verhalten von Aluminium- und Magnesiumelektroden in Wasser, welches Luft, Sauerstoff oder Wasserstoffsperoxyd gelöst enthielt, ausgeführt hat. Manche Metalle zeigen eine Potentialdifferenz, wenn die eine Elektrode sich in O<sub>2</sub>-freiem, die andere (Kathode) in O<sub>2</sub>-haltigem W. sich befindet. Besonders groß wurde die EMK. (etwa 1 Volt) bei Aluminium gefunden. Wenn als Elektroden zwei verschiedene Metalle gewählt werden, ist die Wrkg. additiv; Al u. Mg in O<sub>2</sub>-



freiem W. gaben eine EMK. von 0,02 Volt, nach Durchleiten von Luft etwa 1 Volt; die beste Wrkg. gab eine Zelle  $Mg | Al_2(SO_4)_3 | Al$ ; auf Zusatz von  $H_2O_2$  stieg die EMK. auf 1,7 u. sogar 2,1 Volt. Bei Stromschluß stieg die EMK. dieser Zelle beträchtliche Zeit u. fiel nach Passieren eines Maximums; Zusatz von frischem  $H_2O_2$  gab wieder Maximalwert. Gegen einen fremden Strom verhielt sich die Zelle normal, insofern als die EMK. auf ihren hohen Maximalwert stieg, wenn Al Kathode, auf den niedrigen Anfangswert fiel, wenn Al Anode war. Damit ist auch das Ansteigen der EMK. der Zelle bei Stromschluß erklärt, nicht aber der hohe Wert derselben. Nach einer Äußerung von Bancroft könnte dieser dadurch entstehen, daß das Al in Ggw. von gel.  $O_2$ ,  $H_2O_2$ , erzeugt nach der Gleichung:



u. sich dadurch eine Zelle mit  $H_2O_2$  als Elektrode bildet.

Vf. ließen Al-Blech in W. stehen u. konnten, wenn das W. lufthaltig war, nach einigen Stunden  $H_2O_2$  nachweisen. Besonders starke  $H_2O_2$ -Rk. wurde erhalten, wenn durch k. W. mit Al-Folie als Anode ein Strom gesandt wurde, während überhaupt keine  $H_2O_2$ -Rk. erhalten wurde, falls Al Kathode und Pt Anode war. Danach hat der  $H_2O_2$ -Zusatz zu der Zelle mit Al- u. Mg-Elektroden nur die Wrkg., die  $H_2O_2$ -Konzentration zu erhöhen; bei Stromlieferung wird die Oberflächenschicht des als Kathode dienenden Al entfernt (Steigen der EMK.), und das  $H_2O_2$  zers. (Fallen der EMK.). Einige graphische Darstellungen geben im Original Messungen an der Zelle mit u. ohne  $H_2O_2$ , sowie den Einfluß der Temperatur wieder. — Ein ähnliches Verhalten wie Al zeigen auch andere Metalle, besonders Eisen u. Zink; doch konnten Vf. bei Zn, wenn sie es ebenso wie Al behandelten,  $H_2O_2$  (wohl wegen seiner geringen Menge) nicht nachweisen. (Journ. of Physical Chem. 12. 155—62. März 1908. [16/12. 1907.] MC GILL-Univ.) GROSCHUFF.

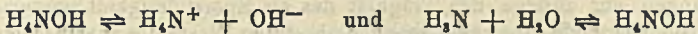
Harald Lundén, *Amphotere Elektrolyte*. Die Methoden zur Best. der Dissoziationskonstanten der amphoteren Elektrolyte werden diskutiert. Die wahren Dissoziationskonstanten  $k_a' = \frac{[H][ROH']}{[HROH]}$  und  $k_b' = \frac{[OH][HR']}{[HROH]}$  können nach den bisher angewandten Methoden nicht bestimmt werden, nur die auf die Gesamtmenge der nicht dissoziierten Substanz  $[HROH + R]$  bezogenen. Die bekannten Methoden werden rekapituliert. Die Hydrolysenmethode kann auch zur Best. der kleineren der beiden Konstanten ohne größeren Fehler benutzt werden. Die Hydrolyse der Salze der amphoteren Elektrolyte, die man bisher untersucht hat, ist ebenso groß wie die der gewöhnlichen Basen u. SS. mit den gleichen Dissoziationskonstanten. Eine eingehende Diskussion der Formeln u. der in Betracht kommenden Zahlengrößen zeigt, daß man fast immer den Säurecharakter der amphoteren Elektrolyte vernachlässigen kann, wenn man die basische Konstante  $k_b$  aus der Hydrolyse z. B. des Chlorids bestimmt. Einen Fall (*Asparaginsäure*; WINKELBLECH, Ztschr. f. physik. Ch. 36. 546; C. 1901. I. 983), wo  $k_a = 1.5 \times 10^{-4}$ ,  $k_b = 1.20 \times 10^{-12}$  ist [ $t = 25^\circ$ ], rechnet der Vf. mit allen Korrekturen durch und findet aus dem Leitvermögen des Hydrochlorids dieselben Werte wie nach der katalytischen Methode, während die unkorrigierten Zahlen in den großen Verdünnungen stark abnehmende Werte geben.

WALKER-BREDIGS Methode ist sehr empfindlich gegen Verunreinigungen und setzt die genaue Kenntnis von  $\Delta\infty$  des nicht hydrolysierten Salzes voraus. Ist die andere Konstante zu groß ( $>10^{-5}$  oder  $10^{-6}$ ), so muß man die von ihr abhängige Ionenkonzentration des amphoteren Elektrolyten ungefähr berechnen und durch allmähliche Annäherungsrechnung die gesuchte Konstante finden.

BRAILS福德 ROBERTSON hat (Journ. of Physical Chem. 11. 437; C. 1907. II.



1704) die Größen von  $k_a$  und  $k_b$  für *Serumglobulin* untersucht. Der Vf. berechnet ROBERTSONS Verss. auf eine einfachere Methode und zeigt, daß sie unmögliche Resultate ergeben. Die Werte für die EMK. der Gaskette und für das Leitvermögen sind gegen Verunreinigungen verschieden empfindlich, und Globulin ist kein einwertiger Elektrolyt. Ferner kennt man bei Proteinen die Molekularkonzentrationen nicht. Auch die angegebene Größe für das Mol.-Gew. ist unglauwürdig. Die Schwierigkeiten der Messung werden an einem einfachen Beispiel, Ammoniak, erläutert, wo man ebenfalls keine Möglichkeit hat, die Konstanten der Rkk.:



aus Leitvermögensdaten, Gefrierpunkterniedrigungen u. dgl. zu berechnen.

Der Vf. stellt zum Schluß die bisher untersuchten amphoterer Elektrolyte (30) zusammen, für die Werte von  $k_a$  und  $k_b$  bestimmt sind. (Journ. of Biol. Chem. 4. 267—88. April. [1/1.] Stockholm. NOBEL-Inst. Phys.-Chem. Lab.)

W. A. ROTH-Greifswald.

E. Gehrcke u. O. Reichenheim, *Anodenstrahlen. I. Zusammenfassung der früheren Arbeiten* (Ber. Dtsch. Physik. Ch. 8. 559; 9. 76. 200. 373; C. 1907. I. 687. 1525; II. 9. 1960). (Ann. der Physik [4] 25. 861—85. [11/3.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.)

W. A. ROTH-Greifswald.

## Anorganische Chemie.

Edgar Philip Perman und Richard Henry Greaves, *Die Zersetzung von Ozon durch Hitze*. Der Reaktionsmechanismus von Gasreaktionen ist noch nicht genügend aufgeklärt. Aus diesem Grunde studieren die Vff. die Zersetzung des Ozons bei Temperaturen von 40—120°. Zwei gleiche Glasgefäße wurden mit Luft, bezüglich mit ozonisiertem Sauerstoff gefüllt, durch ein Manometer verbunden und in einem Chlorcalciumbade auf gleiche Temperatur erhitzt. Die Druckänderung des Manometers erlaubte dann die Zersetzungsgeschwindigkeit zu berechnen. In reinen Glasgefäßen verläuft die Rk. nahezu nach der zweiten Ordnung, wird jedoch durch die Anwesenheit poröser fester Stoffe und von Metalloxyden beschleunigt und in ihrer Ordnung herabgedrückt. Metallische Oberflächen üben keinen wesentlichen Einfluß aus. Feuchtigkeit beschleunigt ebenfalls und verbessert die Konstanz des Ausdruckes der bimolekularen Rk., am stärksten beschleunigend wirkt Stickoxyd. Die Geschwindigkeit ist in reinem Sauerstoff eine lineare Funktion von dessen Druck, doch übt Verdünnung mit Stickstoff einen größeren Einfluß aus, als der Druckverminderung entspricht. Mit der Temperatur wächst der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante (2. Ordnung) linear. Bei 100° scheint die Zersetzung nicht ganz vollständig zu verlaufen, sondern bei einem allerdings stark zu ungunsten des Ozons verschobenen Gleichgewicht Halt zu machen. Die Rk. selbst verläuft wahrscheinlich zum größten Teil an den Oberflächen fester Körper. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 353—69. 5/5. [13/2.\*])

SACKUR.

Mathias Pier, *Spezifische Wärme und Dissoziationsverhältnisse von Chlor*. Vf. gibt zunächst einige experimentelle Bestat. der Abweichungen des Chlors von den Gasgesetzen (zwischen 0° u. 184,4°, sowie zwischen 0,0569 u. 1,6960 Atmosphären) u. erörtert unter Heranziehung der von anderen Forschern gegebenen Werte die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der DD. Von 0—300° gilt als Zustandgleichung:  $\lg(\Delta - 2,4494) = 463,11/T - 0,6415 - \lg T + \lg P^{\text{Atm.}}$  ( $\Delta$  beobachtete DD.,  $T$  absolute Temperatur,  $P$  Druck in Atmosphären). Da die Annahme von



Doppelmolekülen,  $\text{Cl}_2$ , die D.D. genau berechnen läßt, ist durch diese Gleichung eine Korrektur der Molekularwärme auf den idealen Gaszustand bestimmt. — Ferner bestimmte Vf. die spezifische Wärme des Chlors nach der Explosionsmethode. Statt der Indicatoren des Handels bediente sich Vf. für die Druckmessungen eines mit ca. 5 ccm Methylalkohol gefüllten Manometers mit photographischer Registrierung des Meniscus der Sperrflüssigkeit (Beschreibung siehe im Original). Das Manometer gab für je 1 kg/qcm einen Ausschlag von 3,7 mm. Der Nullpunkt blieb auch nach einer Explosion unverändert. Jedoch traten noch kleine Schwingungen auf infolge der Trägheit des als Sperrflüssigkeit verwendeten Hg. Die Explosionsmethode gibt keine genauen absoluten Werte der spezifischen Wärmen, läßt diese aber relativ mit Sicherheit bestimmen. Die D. des Chlors ist von 300 bis 1450° normal (auf Luft bezogen 2,4494). Die Molekularwärme von Chlor kann in der Formel:  $C_{v_m}^{\text{Cl}_2} = 5,431 + 0,0005 T$  wiedergegeben werden, ist demnach höher als die der zweiatomigen Gase:  $C_{v_m} = 4,327 + 0,0005 T$ , jedoch kleiner als der von REGNAULT angegebene Wert. Über  $t = 1450^\circ$  fängt  $\text{Cl}_2$  an, sich in Atome zu spalten. Das NERNSTsche Wärmetheorem (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. I; C. 1906. II. 397; ferner cf. BRILL, Ztschr. f. physik. Ch. 57. 721; C. 1907. I. 862) gestattet, den Dissoziationsgrad  $\alpha$  annähernd anzugeben, die Dissoziationswärme zu  $-113000$  cal. angenommen:

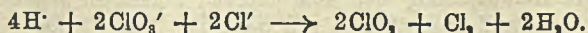
$$\lg \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} = \frac{113000}{4,571 T} - 1,75 \lg T + \lg P^{\Delta t_m} - 3.$$

(Ztschr. f. physik. Ch. 62. 385—419. 10/4. Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.)  
GROSCHUFF.

B. Luther u. F. H. Mac Dougall, *Die Kinetik der Reaktion zwischen Chlorsäure und Chlorwasserstoff.* (Ein Reaktionsverlauf achter Ordnung.) Der von SAND (Ztschr. f. physik. Ch. 50. 465; C. 1904. I. 423) aufgestellte Mechanismus dieser Rk. entspricht nach den Ansichten der Vf. durchaus nicht den kinetischen Tatsachen und erklärt gar nicht das konstante Auftreten von  $\text{ClO}_2$  bei der Rk. Die Vf. haben darauf schon früher hingewiesen (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 477; C. 1906. II. 88) und gezeigt, daß die Rk. durch Chlor stark gehemmt wird. Die Kinetik der Rk. zwischen *Chlorsäure* und *Salzsäure* wird nunmehr eingehend untersucht, indem durch das Reaktionsgemenge ein indifferenten Gasstrom (Luft) durchgeleitet wird, der die flüchtigen Bestandteile fortführt, u. das mitgeführte  $\text{Cl}_2$  u.  $\text{ClO}_2$  wird durch Absorption in KJ-Lsg. und Titration bestimmt. Die flüchtigen Bestandteile werden so aus dem Reaktionsgemenge entfernt, so daß die Gegenrk. praktisch gar nicht vor sich geht und es kann dann die Ordnung der Primärrk. durch Änderung der Anfangskonzentrationen von  $\text{ClO}_2'$ ,  $\text{Cl}'$  und  $\text{H}'$  bestimmt werden.

Für die *Fortführung eines flüchtigen, gelösten Bestandteiles aus einer Lsg.* durch einen durchgeleiteten Gasstrom werden, unter der Annahme, daß es sich um einen reinen Diffusionsvorgang handelt, die entsprechenden Formeln abgeleitet, die die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme als Funktion des „*Fortführungskoeffizienten*“ geben. Der Fortführungskoeffizient berechnet sich aus der Größe der Luftblasen, aus der Schichthöhe und aus der Geschwindigkeit der Luftblasen in der wss. Lsg.

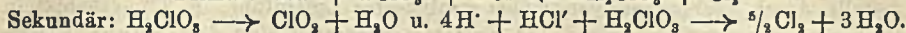
Es ergeben sich folgende Resultate: Bei geringen  $\text{Cl}$ -Konzentrationen verläuft die Rk. nach der Bruttogleichung:



Mit steigender Chloridkonzentration nimmt der relative Anteil von  $\text{ClO}_2$  in den Reaktionsprodukte stetig ab.  $\text{Cl}_2\text{O}$  entsteht offenbar nicht primär, sondern in



einer Folgerk. aus einem flüchtigen  $\text{ClO}_2$ -Derivat, das mit  $\text{HCl}$  Chlor entwickelt, wahrscheinlich aus der bisher nicht isolierten *Unterchlorsäure*, so daß das komplette Reaktionsschema lautet:



In der Tat wird die Geschwindigkeit der Rk. bei  $50^\circ$  in ihrer Abhängigkeit von den Anfangskonzentrationen gut wiedergegeben durch die Formel:

$$\frac{-d(\text{ClO}_2')}{dt} = 0,001 \cdot (\text{H} \cdot)^4 \cdot (\text{ClO}_2')^2 \cdot (\text{Cl})^2$$

Die Rk. verläuft also als eine solche achter Ordnung. Das ist der erste Fall, in welchem eine so hohe Reaktionsordnung beobachtet und bewiesen wurde. Trotz der hohen Ordnung stimmen die Einzelordnungen der beteiligten Stoffe sehr gut mit den Molekularkoeffizienten der obigen Gleichung überein, gehorchen also dem GULDBERG-WAAGE-VAN'T HOFF'schen Gesetz. — In der untersuchten Rk. wird ein Hydrat des fünfwertigen Chlors primär zu einem solchen des vierwertigen Cl reduziert, demnach keine Oxydationsstufe übersprungen. Vf. glauben, daß diese Tendenz zur Einhaltung der aufeinanderfolgenden Oxydationsstufen bei *Oxydations-Reduktionsrkk.* allgemein besteht. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 199—242. 17/3. 1908. [Juni 1907.] Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

Harold Hartley u. Norman Phillips Campbell, *Die Löslichkeit des Jods in Wasser*. Zur Best. der *Löslichkeit des Jods in Wasser* wurde nach LADENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1256; C. 1902. I. 1073) gereinigtes Jod mit Leitfähigkeitswasser im Thermostaten geschüttelt. Die Sättigung tritt in 1—2 Tagen ein. Zur Analyse wird die gesättigte Lsg. in ein gewogenes, mit etwas festem KJ beschicktes Gefäß abgezogen u. mit einem Überschuß von  $\frac{1}{100}$ -n. Natriumarsenit versetzt, das mit  $\frac{1}{100}$ -n. Jod zurücktitriert wird. Aus den erhaltenen Resultaten wurden folgende Durchschnittswerte in g Jod per 1000 g W. abgeleitet:

18°	25°	35°	45°	55°
0,2765	0,3395	0,4661	0,6474	0,9222.

(Proceedings Chem. Soc. 24. 58. 17/3.; Journ. Chem. Soc. London 93. 741—45. April. Oxford. Balliol College and Trinity College. Phys.-Chem. Lab.) FRANZ.

Ernst Scharff, *Über das Leuchten des Phosphors und einiger Phosphorverbindungen*. Vf. nimmt an, daß das Leuchten von weißem Phosphor darauf beruht, daß sich derselbe zunächst ohne Leuchten zu Phosphortrioxyd oxydiert und dieses dann bei seiner weiteren Oxydation die Leuchterscheinungen hervorruft. Um diese Anschauung zu prüfen, werden eingehend die Erscheinungen beim Leuchten von Phosphor einerseits u. beim Leuchten von Phosphortrioxyd andererseits untersucht. Die maximalen Leuchtdrucke von Phosphor hat JOBERT bestimmt, aber ohne zu berücksichtigen, daß das gleichzeitig gebildete Ozon das Leuchten begünstigt. Vf. vermeidet diese Fehlerquelle, indem er in seinem App. das Ozon durch *Paragummi* abfängt. Die maximalen Leuchtdrucke von Phosphor in feuchtem Sauerstoff (Wasserdampfspannung bei  $14^\circ$  11,94 mm) und ihre Abhängigkeit von der Temperatur lassen sich dann durch die Formel  $P = 23,75 t + 102,29$  gut wiedergeben. Vermindert man den Druck nur langsam, so läßt sich zunächst 10 mm über dem eigentlichen Leuchtdruck eine helle Wolke beobachten, die sich bei weiterer Druckverminderung noch mehrmals wiederholt (intermittierendes Leuchten), bis das ganze Stäbchen permanent leuchtet. Bei langsamer Drucksteigerung kann



man dann wieder von diesem scheinbar kontinuierlichen Licht, (das also nur eine sehr rasche Folge von Stößen darstellt), über das intermittierende Licht bis zur völligen Auslöschung gelangen.

Ganz analog sind die Erscheinungen beim Leuchten des *Phosphortrioxyds*; dargestellt durch Verbrennen von P bei gehinderter Luftzufuhr, F. 22°, leuchtet in trockenem Sauerstoff gar nicht. In feuchtem Sauerstoff sind die Leuchtdrucke bei 15° 310 mm, bei 20° 435 mm, bei 60° 714 mm. Hier zeigt sich die Erscheinung des intermittierenden Leuchtens und auch die Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis mit Sauerstoff noch deutlicher als beim Phosphor. — Auch der hemmende Einfluß verschiedener Gase und Dämpfe, die dem Sauerstoff beigemischt werden, auf das Leuchten von Phosphor findet sich beim Phosphortrioxyd wieder: demnach ist die Auffassung, daß für das Leuchten des Phosphors ausschließlich das zunächst gebildete Phosphortrioxyd verantwortlich ist, bewiesen.

Ein weiteres Beispiel von Leuchterscheinungen bei der Oxydation bildet das *Phosphorsulfür*,  $P_4S_4$ . Manche Unregelmäßigkeiten fallen hier weg, so daß sich die obigen Erscheinungen hier besser studieren lassen. Das Leuchten beginnt bei 65° und der entsprechende Sauerstoffdruck, bei dem das Leuchten permanent wird, ist etwa 300 mm. Auch hier zeigt sich der fördernde Einfluß des Wasserdampfes durch intensiveres Leuchten u. durch höhere Leuchtdrucke. Was die hemmende Wirkung organischer Dämpfe auf das Leuchten in Sauerstoff betrifft, so ergibt sich hier für eine Konzentration von etwa  $\frac{1}{10}$  folgende Reihenfolge des Einflusses verschiedener Substanzen: Wenig wirken: Toluol, Jodbenzol, Chloroform, Terpentinöl. Stark hindernd wirken *Benzol*, *Schwefelkohlenstoff*, *Äthylalkohol*, *Äthyläther*, *Amylen*. Mit steigender Anzahl der C-Atome im Molekül scheint die Wrkg. schwächer zu werden; der Grund dieses hemmenden Einflusses bleibt aber vorläufig unaufgeklärt. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 179—93. 17/3. Marburg. Chem. Univ.-Lab.)

BRILL.

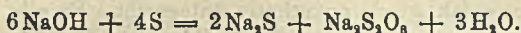
A. Barillé, *Einwirkung von Ammoniumcitrat auf Calciumphosphat*. — *Verschiedene Reaktionen*. Tricalciumphosphat ist in Ammoniumcitratlg. keineswegs unl. Diesbezügliche Verss. ergaben, daß von 100 cem neutraler (amphoterer) Ammoniumcitratlg. im Mittel 4,10 g Dicalciumphosphat + 4 Mol. aq. und 1,40 g getrocknetes Tricalciumphosphat gel. werden. Die Löslichkeit des Di- und Tricalciumphosphats ist übrigens von dem Kohäsions- und Hydratationszustand dieser beiden Salze abhängig. Das frisch gefällte, noch gelatinöse Tricalciumphosphat ist löslicher, als das getrocknete; nach dem Glühen ist es völlig unl. Ebenso ist das Dicalciumphosphat mit 4 Mol. Krystallwasser löslicher, als dasjenige, welches nur Konstitutionswasser enthält; durch Glühen geht es in unl. Pyrophosphat über. — Sättigt man eine Ammoniumcitratlg. mit Dicalciumphosphat und läßt die Fl. an der Luft stehen, so krystallisieren nach einiger Zeit homogene Pyramiden aus. Beschleunigt man die Verdunstung in Ggw. von  $H_2SO_4$  oder durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade, so verwandelt sich die Fl. unter  $NH_3$ -Verlust in ein Magma von kompakten, homogenen Nadeln, ll. in W., l. in Glycerin, unl. in A. und Ä. Es dürfte sich um Tri- und Diammoniumcalciumcitrophosphate, also um wirkliche Doppelsalze handeln. Tricalciumphosphat bildet analoge Verbb. (Journ. Pharm. et Chim. (6) 27. 437 bis 441. 1/5.)

DÜSTERBEHN.

Albert Sartorius, *Eine schnellere Darstellung des Goldschwefels*. Das Ausgangsmaterial für die Darst. des Goldschwefels (*Antimonpentasulfid*), das SCHLIPPEsche Salz, wird auf nassem Wege hergestellt durch Kochen einer Kalk-Sodalsg. mit  $Sb_2S_3$  und S, wobei sich theoretisch sofort Sulfantimoniat bilden soll unter Abscheidung eines Teiles des Sb als metantimonsaures Natrium. Dies geschieht auch, wenn man in üblicher Weise  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden kocht. Unterbricht man aber das



Kochen schon nach  $\frac{1}{4}$  Stunde, so hat sich noch sehr wenig Sulfantimoniat gebildet, u. fast der ganze Schwefel ist als Natriumsulfid, bezw. -polysulfid in Lsg., während fast alles  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  noch unzers. ist. Der chemische Vorgang spielt sich also fast so ab, als ob man S mit NaOH allein kocht, es entsteht neben  $\text{Na}_2\text{S}$  auch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , und  $\text{Na}_2\text{S}$  löst später den überschüssigen S und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  zu *Natriumsulfantimoniat*. Kocht man das Kalk-Sodagemisch zunächst nur mit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , ohne S, so entsteht Orthosulfantimonit. Gibt man aber in die kochende Ätznatronlg. wenig  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  u. S, so ist die erste Einw. in 5 Minuten vollendet, und die Fortsetzung bei neuem Zusatz von  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}$  vollzieht sich fast sofort. Diese außerordentliche Beschleunigung des Prozesses dürfte vielleicht so zu erklären sein, daß bei Ggw. geringer Schwefelmengen die Rk. fast vollständig im Sinne folgender Gleichung verläuft:  $4(\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{S}) + 18\text{NaOH} = 5\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 3\text{NaSbO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ , während bei Zusatz der gesamten Menge S folgende, mit größerer Geschwindigkeit verlaufende Rk. stark an der Umsetzung beteiligt ist:



Nach diesem abgekürzten Verf. des Vfs. sind die Ausbeuten an SCHLIPPE'schem Salz wesentlich bessere, und die Mengo des gebildeten Thiosulfats ist gering. Man löst 104,0 Ätzkalk mit 320,0 W., trägt diesen Brei in eine kochende Lsg. von 280,0 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 1000,0 W., schwemmt in einem Mörser ein inniges Gemisch von 144,0 Spießglanz u. 28,0 Schwefel mit 50,0 W. an und trägt diese Anschwemmung teelöffelweise ein. In längstens  $\frac{1}{4}$  Stunde ist die Rk. vollendet, man filtriert, verdampft zur Krytallisation und fällt wie üblich aus dem SCHLIPPE'schen Salz den Goldschwefel. (Apoth.-Ztg. 23. 342—43. 9/5. Chem. Lab. d. Traubenapotheker Marburg.)

BLOCH.

Eduard Jordis, *Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure*. VIII. Über Alkalisilicate. (Fortsetzung von S. 331.) I. Vf. nimmt Bezug auf einen Vortrag von F. MYLIUS auf dem internationalen Kongreß in Rom über Wasserglas (Berichte der II. Sekt. 1906. 677), der eine Ergänzung der Beobachtungen mit GROSCHEFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 116; C. 1906. I. 639) über die Zustände des Kieselsäureanions darstellt und des Vfs. Beobachtungen bestätigt. Es ist nunmehr festgestellt, daß man nicht nur die analytische Zus., sondern auch den Zustand des Anions in Kieselsäurelsgg. feststellen muß. Ferner ist bewiesen, daß Alkalisilicate Stoffe wie Eisen, Tonerde, Kalk und ähnliche als Doppelsilicate zu lösen vermögen, die beim Verdünnen der Silicatlg. und beim Erwärmen unl. werden und flockig ausfallen.

II. Vf. hat von Verss. berichtet, krystallisierte Kaliumsilicate darzustellen, die zu einem Sirup führten, der nach monatelangem Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Krusten abzuschneiden begann, die aus dünnen, plattenförmigen Krystallen mit gerader Auslöschung bestanden. Sie ließen sich von dem anhängenden Sirup sehr schwer trennen, gaben schließlich eine trockene, klebende, hygroskopische M., die vielleicht das Doppelsalz  $\text{K}_4\text{SiO}_4 \cdot 2\text{KOH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  darstellt und in absolutem A. mit brauner Farbe l. ist.

III. Aus Schmelzen des Systems  $\text{NaOH} + \text{SiO}_2$  erhielt Vf. beim Verhältnis  $8\text{NaOH} : \text{SiO}_2$  große, glasklare Krystallblätter in der Schmelze. Die Silbertiegel wurden dabei stark angegriffen, das Gel. setzt sich beim Erkalten als Schlamm ab. Man erhält eine weißlichgraue M., die in wenig W. unter Abscheidung eines bräunlichen, voluminösen Körpers zerfließt. Bei viel W. wird die M. unter Volumenverminderung schwarz, sie enthält  $1,296 \cdot 10^{-4} \text{Ag} : 1 \text{NaOH}$ . Auf Zusatz von Kieselsäure entsteht ein bräunlicher Schlamm, Silbersilicat. Setzt man  $\text{SiO}_2$   $\frac{1}{10}$ -molekelweise hinzu, so entstehen zuerst feine Nadeln, vielleicht Platten, bei größerem



Zusatz stark lichtbrechende, glänzende Prismen, endlich die erwähnten großen Blätter. Sie scheinen ein Orthosalz  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  darzustellen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 98—101. 6/5. [20/3.] Erlangen. Chem. Inst. der Univ.) MEUSSER.

Charles A. Kraus, *Lösungen von Metallen in nicht metallischen Lösungsmitteln*.  
 1. *Allgemeine Eigenschaften von Metallösungen in flüssigem Ammoniak*. Unsere Kenntnis über das Wesen der elektrischen Leitung in Metallen kann man fördern durch Unters. des Leitvermögens von Metallösungen in nicht leitenden Lösungsmitteln, z. B. der Alkalien in fl. Ammoniak. Die vorliegende Unters. ist als Vorarbeit für diesen Zweck aufzufassen. In Ammoniak sind alle Alkalien und Erdalkalien l., Li und Cs sind auch l. in Methylamin, Li in Äthylamin und K in Äthylendiamin. In den höheren primären, in den sekundären und tertiären Aminen sind die Alkalien unl. In gemischten Lösungsmitteln sind sie im allgemeinen um so unlöslicher, je mehr Ammoniak das Lösungsmittel enthält. Die Löslichkeit von Natrium in fl. Ammoniak wurde quantitativ untersucht. Es gibt zwei verschiedene nicht mischbare Lsgg., von denen die eine tiefblau und die andere bronzefarben ist. Bei etwa  $-50^\circ$  besitzen diese beiden Lsgg. einen kritischen Lösungspunkt. Eine ähnliche Trennung in 2 Phasen tritt ein, wenn zu einer Metallsg. ein Salz gegeben wird. Allmählich tritt in der Metallsg. eine Rk. ein, indem sich Wasserstoff und Metallamid bildet. Quantitative Geschwindigkeitsverss. unter Druck zeigten, daß die Geschwindigkeit einige Tage konstant ist und dann wächst. Offenbar wirkt das feste Natriumamid, das nach einiger Zeit aus der Lsg. ausfällt, katalytisch.

Elektrolysiert man eine Auflösung von  $\text{NaPb}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$ , so scheidet sich Na an der Kathode und Blei an der Anode ab. Die Lsg. leitet also elektrolytisch, und das gleiche gilt von einer Lsg. von Zinn in ammoniakalischer Na-Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1557—71. Nov. [7/9.] 1907. Boston, Research. Lab. of Physical Chem., Inst. of Technology.) SACKUR.

F. Willy Hinrichsen, *Über die Darstellung von reinem Chlorammonium*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 59—64. — C. 1908. I. 1027.) MEUSSER.

J. J. Van Laar, *Über den Dampfdruck von trockenem und gewöhnlichem Salmiak*. ABEGG u. JOHNSON haben gefunden (cf. S. 1136), daß der Dampfdruck von trockenem, also im Dampf undissoziiertem Salmiak bei verschiedenen Temperaturen denselben Wert hat wie der Dampfdruck von gewöhnlichem, also im Dampf praktisch völlig dissoziiertem Salmiak. Diesen scheinbaren Widerspruch gegen die Theorie der heterogenen Gleichgewichte sucht der Vf. so zu erklären, daß er annimmt, daß bei gewöhnlichem Salmiak ein Gleichgewichtszustand vorliegt, im Falle des trockenen Salmiaks aber wegen Abwesenheit von Katalysatoren (Feuchtigkeit) nicht, und für solche Zustände, wo das Dissoziationsgleichgewicht ausbleibt, ist nicht mehr der Partialdruck, sondern der Totaldruck für das heterogene Gleichgewicht maßgebend. Dieser Totaldruck ist aber derselbe wie im Falle von wirklich eintretendem Dissoziationsgleichgewicht. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 194—98. 17/3. [22/1.] Hilversum.) BRILL.

Otto Rabe, *Studien über Thalliumoxyde*. IV. Teil. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 427; 50. 158 u. 55. 130; C. 1906. I. 1321; II. 1161; 1907. II. 1218.) In der ersten Mitteilung wurde schon erwähnt, daß bei der Fällung alkal. Thallosalzlsgg. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  vor der B. des braunen Thallioxyds sehr unbeständige Zwischenprodd. beobachtet wurden. Diese erhält man am besten, wenn man 3—5%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur stark mit KOH übersättigten Thallosalzlsg. bei niedriger Temperatur hinzusetzt. Es entsteht dann zunächst ein seidenglänzender, rotvioletter Nd., der schnell in



einen schwarzblau schimmernden übergeht. Diesen erhält man einigermaßen beständig, wenn man nur so viel 3%ig.  $H_2O_2$  hinzusetzt, daß der aktive Sauerstoff ausreicht, die Hälfte des in Form von Thallo-salz vorliegenden  $Tl$  zu  $Tl^{III}$  zu oxydieren. Die Lsg. soll ca. 0,5—0,75%  $Tl^I$ -Salz enthalten, stark alkalisch und auf  $-15^\circ$  abgekühlt sein.  $Tl : O$  in dieser Verb. ist = 1 : 1; sie hat also die empirische Formel  $(TlO)_x$ . W. spaltet die Verb. in unl. braunes  $Tl_2O_3$  und wasserl. Thallohydroxyd im Verhältnis 1 : 1. Durch SS. entstehen farblose Lsgg. mit  $T^{III}$  und  $T^I$  im Verhältnis 1 : 1. Die schwarzblaue Verb. färbt sich an der Luft allmählich bräunlich, indem sie  $CO_2$  anzieht und Thallocarbonat bildet. In  $CO_2$ -freier Atmosphäre findet  $O_2$ -Aufnahme statt bis zur völligen Umwandlung in  $Tl_2O_3$ . Als wahrscheinlichste Formel der neuen Verb. empfiehlt Vf.  $Tl_2O_4 = Tl_2O_3 \cdot Tl_2O$ , sie wäre also als *Thalliumoxydoxydul* anzusprechen. Über die Versuchseinzelheiten vgl. das Original unter „Experimenteller Teil“. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 23—38. 6/5. [25/2.] München. Chem. Lab. des Mineral. Inst.) MEUSSER.

C. Neuberg und B. Rewald, *Über kolloidale und gelatinöse Erdalkalisalze*. II. (Verbindungen des Calciums, Magnesiums und Strontiums.) Als Ergänzung des Ref. S. 102 über denselben Gegenstand sei folgendes nachgetragen. Die kolloidale *Bariumcarbonatverb.* (40 g  $BaO$  im l. enthaltend) ist, solange sie noch Lösungsmittel einschließt, ein reversibles Kolloid, im lösungsfreien Zustande nicht oder höchstens partiell reversibel. Sie diffundiert weder gegen W., noch gegen Methylalkohol und besitzt keine Leitfähigkeit. Die Lsg. ist ultramikroskopisch auflösbar. — Strontiumverb. Gepulvertes  $SrO$ , in überschüssigem Methylalkohol einge-tragen, löst sich, mit kaum merkbarer Erwärmung, zum Teil. (11,2 g  $SrO$  im Liter.) Beim Erwärmen des methylalkoh.  $SrO$  erfolgt die Ausscheidung des größten Teils des gelösten  $Sr$  als weißes, nicht deutlich kristallinisches Pulver, das sich (wie das methylalkoh.  $BaO$ ) beim Erkalten wieder auflöst. Fügt man zu einer methylalkoh.  $SrO$ -Lsg. verd. wss.  $H_2SO_4$  von ca. 20%, so scheidet sich gelatinöses  $SrSO_4$  in Flocken ab. In gleicher Weise entsteht durch Fällung mit wss. Phosphorsäure, bezw. methylalkoh. Oxalsäure gelatinöses Strontiumphosphat,  $SrHPO_4$ , bezw. -oxalat,  $Sr(COO)_2 + H_2O$ . Auch das kristallisierte Strontiumhydrat,  $Sr(OH)_2 + 8H_2O$ , löst sich in Methylalkohol (31,5 g  $SrO$  im Liter). Beim Einleiten von  $CO_2$  bleibt methylalkoh.  $Sr(OH)_2$  vollständig klar, methylalkoh.  $SrO$  zeigt zunächst eine Trübung, die dann verschwindet; beim weiteren Durchleiten der  $CO_2$  tritt wieder eine unl. Fällung ein. — Methylalkoh.  $CaO$ -Lsg. enthält 1,125 g  $CaO$  im Liter, methylalkoh.  $MgO$  enthält im Liter eine 4,5 g  $Mg_2P_2O_7$ , entsprechende Menge Magnesia. (Biochem. Ztschr. 9. 537—50. 28/4. Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

S. H. C. Briggs, *Über Chromate*. Der Vf. erkennt die Priorität von PARRAVANO u. PASTA (S. 1150) in bezug auf die Verb. von Chromaten mit Basen an. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 120. 6/5. [2/3.] Checkheaton. Privatlab.) BLOCH.

E. Groschuff, *Das Verhalten der Kaliumchromate bei höherer Temperatur*. 1. *Kaliummonochromat*,  $K_2CrO_4$ , (F. 971°) ist dimorph; thermischer Umwandlungspunkt  $666^\circ$ . Die bekannte Farbenänderung beim Erhitzen zeigt keine polymorphe Umwandlung an; die Farbe ist nicht wesentlich von der Zeitdauer des Erhitzens abhängig u. ändert sich allmählich mit der Temperatur von Hellgelb nach Dunkelrot (schon bei  $100^\circ$  deutlich etwas dunkler gelb, bei  $250^\circ$  etwa apfelsinengelb, bei  $400^\circ$  wie  $K_2Cr_2O_7$ ). Das Dekrepitieren beim ersten Erhitzen dauert, bis die Umwandlungstemperatur erreicht ist, u. rührt von eingeschlossener Mutterlauge her; gleiches gilt für *Kaliumsulfat* (F. 1072°, Umwandlung  $586^\circ$ ). Wie die Aufnahme



des *Erstarrungsdiagramms von Kaliumchromat-Kaliumsulfat* zeigt, bildet das bei höherer Temperatur existierende  $\alpha$ - $K_2CrO_4$  mit hexagonalem  $\alpha$ - $K_2SO_4$  und das rhombische  $\beta$ - $K_2CrO_4$  mit rhombischem  $\beta$ - $K_2SO_4$  eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen ohne Maximum oder Minimum in der Schmelz- und der Umwandlungskurve. Als Heizquelle diente ein im Original näher beschriebener elektrischer Widerstandsofen (0,5 mm dicker Nickeldraht, spiralförmig auf Eisenrohr durch Asbestpapier u. Tonbrei isoliert aufgewickelt).

2. Das *System Kaliumchromat-Chromsäure*. Chromsäure,  $CrO_3$ , schmilzt bei ca.  $196^\circ$  unter geringer Zers.; die Schmelze läßt sich leicht um  $26^\circ$  unterkühlen. Bei längerem Erhitzen ist auch schon unterhalb des F. Zers. nachweisbar.  $CrO_3$  läßt sich weder mit  $K_2CrO_4$ , noch mit  $K_2Cr_2O_7$  ohne erhebliche Zers. zusammenschmelzen. *Kaliumtrichromat* zersetzt sich ebenfalls beim Schmelzen. Das *Erstarrungsdiagramm* wurde deshalb auf das System  $K_2CrO_4$ - $K_2Cr_2O_7$  beschränkt. *Kaliumdichromat*, F.  $396^\circ$ , zers. sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur (merklich bei ca.  $1000^\circ$ ) allmählich unter B. schwarzgrüner, in W. unl. Oxyde des Cr. Eutektischer Punkt für ( $K_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7$ )  $393^\circ$  mit einer Schmelze der Zus. 99%  $K_2Cr_2O_7$ . Zus. der Schmelze bei der Umwandlung:  $\alpha$ - $K_2CrO_4 \rightleftharpoons \beta$ - $K_2CrO_4$  bei  $666^\circ$  ca. 75,5%  $K_2Cr_2O_7$ . (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 102—12. 6/5. [17/3.] Charlottenburg.)  
GROSCHUFF.

E. Groschuff, *Über wasserfreie Molybdate I.* (s. vorst. Ref.). *Molybdänsäure-Natriummolybdat*. *Molybdänsäureanhydrid*,  $MoO_3$  (weiß, in der Hitze gelb, Schmelze dunkelgelb), schm. bei Luftzutritt unzers. bei ca.  $791^\circ$ . Die Neigung zu Unterkühlungen ist geringer als bei  $CrO_3$  (etwa  $5^\circ$ ). Die von BOEKE (Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 359; C. 1906. II. 1305) aufgefundenen vier Modifikationen des *Natriummolybdates*,  $Na_2MoO_4$ , werden bestätigt. Aus dem *Erstarrungsdiagramm* (s. Original) folgt, daß  $MoO_3$  u.  $Na_2MoO_4$  beim Krystallisieren aus dem Schmelzfluß nur eine Verb.: *Natriumdihomolybdat*,  $Na_2Mo_2O_7$  (weiße Krystalle von prismatischem Habitus), F. ca.  $612^\circ$ ; Eutektikum ( $Na_2Mo_2O_7 + \gamma$ - $Na_2MoO_4$ ) bei  $551^\circ$  u. 73 Mol.-%  $Na_2MoO_4$ ; Eutektikum ( $Na_2Mo_2O_7 + MoO_3$ ) bei  $495^\circ$  und 24,5 Mol.-%  $Na_2MoO_4$ . Aus den  $MoO_3$ -ärmeren Mischungen kann sich  $\alpha$ - $Na_2MoO_4$  nur primär aus der Schmelze,  $\beta$ - u.  $\gamma$ - $Na_2MoO_4$  sowohl primär in Berührung mit Schmelze, als auch sekundär durch Umwandlung aus den anderen Modifikationen,  $\delta$ - $Na_2MoO_4$  nur sekundär durch Umwandlung bilden. Aus den Verss. von ULLIK (LIEBIGS Ann. 144. 204 u. 320; Wien. Akad. Ber. [2] 55. 774. [1867.]) läßt sich folgern, daß Natriumdihomolybdat im Schmelzfluß gegen Natriumnitrat beständig ist und nicht in seine Komponenten dissoziiert. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 113—19. 6/5. [17/3.] Charlottenburg.)  
GROSCHUFF.

Gustav Keppeler u. Jean D'Ans, *Die thermische Dissoziation der wasserfreien Eisensulfate*. Im Hinblick auf die technische Bedeutung des Eisenoxydkontaktprozesses (cf. KEPPELER, S. 1856) untersuchten die Vff. die Dissoziation von Ferri- und Ferrosulfat und die Gasgleichgewichte, die sich über diesen festen Phasen einstellen. — *Ferri-sulfat*, wasserfrei erhalten durch Trocknen bei  $400^\circ$  im Luftstrom, wenig hygroskopisch. Die Dissoziationsdrucke, d. i. das Gleichgewicht  $Fe_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 3SO_2$ , werden gemessen, indem eine bestimmte Menge Luft oder Stickstoff über das in einem elektrischen Ofen erhitzte Sulfat geleitet wird und die mitgeführten Mengen  $SO_2$  u.  $SO_3$  durch Absorption in Jodlsg. und Titration ( $SO_2$  mit Thio-sulfat und  $SO_2 + SO_3$  mit  $\frac{1}{2}$  n.  $H_2SO_4$ ) bestimmt werden. Das gebildete  $SO_3$  zers. sich, der betreffenden Temperatur entsprechend in  $SO_2$  und  $O_2$ , so daß die Resultate zugleich eine Kontrolle des von BODENSTEIN (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 373; C. 1905. II. 201) und Anderen gemessenen Gleichgewichtes  $2SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + O_2$  geben. Die gefundenen  $SO_3$ -Tensionen ergeben eine Kurve,



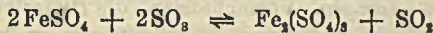
die sehr gut der Reaktionsisochore entspricht, wenn die Dissoziationswärme  $Q = 43890$  cal. angenommen wird, und die sich durch die Gleichung  $\log p = B - A/T$  wiedergeben läßt, wenn  $A$  9756 und  $B$  11,8626 ist. Die folgende Tabelle gibt einige der interpolierten  $\text{SO}_3$ -Tensionen:

$T$	480°	550°	600°	640°	660°	700°	720°	740°
$p$	0,08	1,02	4,86	15,0	25,4	68,5	109	170,4

Die Werte für  $p$ , die sich mit Hilfe der BODENSTEINschen Konstanten der  $\text{SO}_3$ -Bildung berechnen lassen, stimmen mit den direkt gemessenen ziemlich gut überein.

Ein *basisches Ferrisulfat*,  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_7$ , wird dargestellt, indem über wasserfreies Ferrosulfat bei 300° ein trockener Luftstrom geleitet wird: kakaobraunes Pulver, D. 3,83, zieht an der Luft Feuchtigkeit an u. zerfließt zu einer braunen Schmiere. Daß hier eine wahre chemische Verb. und nicht nur ein Gemenge von Ferri- und Ferrosulfat vorliegt, schließen die Vf. aus der Konstanz der Dissoziationsdrucke und daraus, daß die D. viel größer ist, als sie sich für ein Gemisch gleicher Zus. berechnen würde. Die  $\text{SO}_3$ -Tensionen dieses Sulfats lassen sich gut durch die Gleichung  $\log p = 13,5459 - 51360/4,584 T$  wiedergeben; sie sind wesentlich höher als die entsprechenden Tensionen des n. Ferrisulfats. Das zeigt, daß hier eine labile Verb. vorliegt, und beweist zugleich, daß die Dissoziation des Ferrisulfats tatsächlich nach obiger Gleichung u. nicht über das basische Sulfat vor sich geht.

*Ferrosulfat*, wasserfrei erhalten durch Behandeln einer Ferrosulfatlösung mit Alkohol und vorsichtiges Erwärmen des entstehenden Krystallbreies bis auf 200° im Wasserstoffstrom. Außer den schon vorher bestimmten  $\text{SO}_3$ -Tensionen, die sich über  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  einstellen, ist hier noch das Oxydationsgleichgewicht:



zu berücksichtigen. In der Gasphase muß sich ein konstantes Verhältnis zwischen  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  herstellen, da ein vollständiges Gleichgewicht von 3 Bestandteilen und 4 Phasen vorliegt. Die Konstante  $K = [\text{SO}_2]/[\text{SO}_3]$  ergibt sich aus den gemessenen Partialdrucken:

bei	568°	621°	639°	647°	650°
zu	16,3	20,8	22,3	22,0	20,9

Die Kurve für die  $\text{SO}_3$ -Tensionen zeigt einen deutlichen Knick bei 640°; da auch frühere elektrische und magnetische Messungen anderer Forscher auf Eigenschaftsänderungen des Eisenoxyds bei dieser Temperatur deuten, so scheint bei 640° *Eisenoxyd* sich in eine allotrope Modifikation zu verwandeln.

Bezüglich der Anwendung dieser Resultate auf technische Fragen vgl. S. 1856. Das Temperaturoptimum beim *Eisenoxydkontaktprozeß*, d. i. die Temperatur bei der B. von Eisensulfat aus dem Oxyd ausgeschlossen ist, aber  $\text{SO}_3$  noch nicht zu weit zu  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  zerfällt, liegt nach den Resultaten dieser u. der BODENSTEINschen Arbeit für 2%ig. Röstgase bei 629°; für 3%ig. Röstgase bei 642°. Das stimmt auch mit den Ergebnissen der Verss. von LUNGE u. REINHARDT (Ztschr. f. angew. Ch. 17. 1041; C. 1904. II. 861) gut überein. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 89—118. 25/2. 1908. [Ostern 1906.] Darmstadt. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) BRILL.

T. E. Thorpe, *Über das Atomgewicht des Radiums*. Frau CURIE hat früher das Atomgewicht des Radiums zu 225 und neuerdings zu 226,2 angegeben (C. r. d. l'Acad. des sciences. 145. 422; C. 1907 II. 1312). Dem Vf. sind durch Vermittlung der Royal Society 500 kg Pechblenderückstände aus Joachimsthal überwiesen worden, aus denen in der Fabrik von ARMET DE LISLE 413 g Bariumchlorid von der



Aktivität 560 (Uran=1) gewonnen wurden. Dieses Bariumchlorid wurde nach der Methode von Frau CURIE fraktioniert und ergab 64 mg wasserfreies Radiumchlorid. Dazu kamen 24 mg Radiumchlorid deutschen Ursprungs. Mit dieser Menge wurden Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt dadurch, daß das Chlor in Chlorsilber umgewandelt und als solches gewogen wurde. Zur Vermeidung von Gewichtsverlusten wurde das  $RaCl_2$  in einem geeignet geformten Wäggläschen gelöst, in demselben Glase mit reinstem Silbernitrat gefüllt und dekantiert, ohne daß der Nd. herausgebracht wurde. Die überstehende Fl. wurde wiederholt durch ein Kapillarrohr abgesaugt, bis das Waschwasser völlig rein war. Kontrollbestimmungen mit Bariumchlorid gaben bei gleichem Gesamtgewicht befriedigende Werte für das Atomgewicht des Ba, nämlich 137,5, 137,5, 136,9, 137,6, 137,5. Für Ra wurden die Werte 226,8, 225,7 und 227,7, im Mittel also 227 erhalten. Diese Zahl dürfte in Übereinstimmung mit den Werten von Frau CURIE bis auf die letzte Einheit richtig sein, da es kein konstantes Gewicht besitzt, sondern Brom abgibt.

Radiumchlorid, das längere Zeit an trockener Luft steht, nimmt an Gewicht ein wenig zu und bildet außerdem Ozon. Wahrscheinlich tritt eine geringe Oxydation ein; beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure kann der Geruch von unterchloriger S. beobachtet werden. Farbloser Bergkrystall und ebenso Quarzglas werden durch Radiumchlorid tief purpurn gefärbt, Porzellan und Glas werden etwas angegriffen, auscheinend unter B. unlöslicher Silicate. (Proc. Royal Soc. London. 80. Serie A. 298—309. 5/5. 1908 [20/6. 1907.\*] Bakerian Lecture.) SACKUR.

Henry George Denham und Arthur John Allmand, *Anomales Verhalten der Wasserstoffelektrode in Lösungen von Bleisalzen und die Existenz von einwertigen Bleitionen in wässrigen Lösungen.* Versucht man, die Hydrolyse von Bleisalzen mit einer Wasserstoffelektrode zu bestimmen, so erhält man zu hohe Werte, d. h. die Wasserstoffelektrode zeigte ein edleres Verhalten als man erwarten müßte. Die Möglichkeit, daß aus der Lsg. ein edleres Metall oder Blei selbst gefällt wird, wird durch einwandfreie Verss. widerlegt. Es bleibt daher nichts übrig als anzunehmen, daß in der Nähe der Elektrode die Rk.  $Pb^{++} + H = Pb + H^+$  stattfindet, und daß hierdurch die Säurekonzentration an der Elektrode vermehrt wird. Die Existenz von einwertigen Bleitionen konnte direkt nach der Zirkulationsmethode von BOSE (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 477; C. 1907. II. 781) nachgewiesen werden, da eine heiße Bleisalzlsg. metallisches Blei auflöst und in der Kälte wieder abgibt. Dementsprechend bildet ein Bleistück in einer Bleiacetatlsg., das auf zwei verschiedenen Temperaturen gehalten wird, eine Thermokette, deren Effekt in der Abscheidung von schwammigem Blei auf den kalten Oberflächen besteht (Proceedings Chem. Soc. 24. 14—15. 25/1.; Journ. Chem. Soc. London 93. 424—27. März. MÜSPRATT Lab. of Phys. und Electrochemistry, University of Liverpool.) SACKUR.

Henry George Denham, *Die Existenz des einwertigen Cadmiumions, des subvalenten Thalliumions und des zweiwertigen Wismutions in wässriger Lösung.* Der Zirkulationsvers. von DENHAM und ALLMAND (vgl. vorsteh. Ref.) kann in gleicher Weise wie beim Blei zum Nachweis der Existenz des *Cadmiumsubulfats* und des einwertigen Cadmiumions in wss. Lsg. dienen. Granuliertes *Thallium* wird ebenfalls von w. Thalliosulfatlsg. aufgelöst und an der k. Stelle des App. wieder abgeschieden, was auf die B. des *subvalenten Thalliumions*,  $Tl + Tl = Tl_2^+$ , hinweist. Dieser Vers. macht es sehr wahrscheinlich, daß das Dunkelwerden der Thallohalogenide am Licht in Analogie mit den Silbersalzen auf die B. von Subhalogeniden zurückzuführen ist. *Wismut* wird durch eine zirkulierende Lsg. von Wismutoxychlorid in Salzsäure ebenfalls fortgeführt; da einige Verbb. des zwei-



wertigen Wismuts bereits bekannt sind, wird man in der Lsg. das *zweiwertige Wismut* annehmen können. Bei Nickel, Antimon und Arsen konnte kein Anzeichen für die B. von Subsalzen beobachtet werden. (Proceedings Chem. Soc. 24. 76. 30/3.; Journ. Chem. Soc. London 93. 833—37. April. Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab. of Phys. and Electrochemistry.) FRANZ.

A. Lottermoser und A. Rothe, *Beiträge zur Kenntnis des Hydrosol- und Hydrogelvorganges. II. Adsorption von Silbernitrat und Jodkalium durch amorphes Silberjodid.* (Cf. S. 89.) Der AgJ-Nd., den man durch Fällung mit überschüssigem AgNO<sub>3</sub> erhält, enthält stets etwas AgNO<sub>3</sub>; der Jodsilbernd., der mit überschüssigem KJ erhalten wird, stets etwas KJ. Um festzustellen, ob hier eine wahre *Adsorptionserscheinung* vorliegt, werden diese Fällungen eingehend untersucht.

Das amorphe AgJ wird dargestellt, indem ammoniakalische AgNO<sub>3</sub>-Lsgg. mit KJ gefällt und das entstehende (AgNH<sub>2</sub>)J durch Auswaschen mit W. hydrolysiert wird. Das so dargestellte Jodsilber ist bis auf Spuren von Ammoniumnitrat rein. Zur wss. Suspension desselben wird AgNO<sub>3</sub> in steigender Menge zugefügt, und aus der Änderung der Konzentration der Lsg. die adsorbierte Menge AgNO<sub>3</sub> bestimmt. Es zeigt sich, daß das Adsorptionsgesetz, wonach  $\alpha/m = \beta \cdot c^{1/p}$ , (worin  $\alpha$  und  $m$  die Mengen adsorbierter Substanz und Adsorbens,  $c$  die Gleichgewichtskonzentration des adsorbierten Körpers in der Lsg.,  $\beta$  und  $p$  Konstanten sind, die vom gel. Stoff und der Temperatur abhängen), voll gilt. — Durch Vers. bei abnehmender Konzentration der AgNO<sub>3</sub>-Lsg. dagegen läßt sich der Verlauf der Adsorption nicht verfolgen; das Gleichgewicht stellt sich hier offenbar zu langsam ein, das adsorbierte AgNO<sub>3</sub> wird zu langsam abgegeben, so daß es auch nicht gelingt, durch einfaches Auswaschen *Silberjodid* von adsorbiertem AgNO<sub>3</sub> völlig zu befreien.

Im Falle der Aufnahme von *Kaliumjodid* durch AgJ liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Die Aufnahme folgt hier nur in beschränktem Konzentrationsgebiet der obigen Adsorptionsgleichung. Außerhalb desselben zeigen sich bedeutende Abweichungen, die aber anscheinend in keinem Zusammenhang mit dem Übergang des AgJ-Gels in ein Hydrosol stehen, sondern die zu geringe Adsorption bei steigender KJ-Konzentration ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß der AgJ-Nd. gleichzeitig langsam körnig wird.

Was die Hydrosol-, resp. Hydrogelbildung aus J' u. Ag' anbelangt, so kommen die Vff. zu folgenden Resultaten: Ein Hydrosol entsteht nur unterhalb eines bestimmten Konzentrationsmaximums der Lsgg. u. andererseits auch nur, wenn eine bestimmte Minimalmenge eines der Ionen im Überschuß bleibt. Diese Minimalmenge ist größer für Ag' als für J', d. h. das positiv geladene Hydrosol, das man mit überschüssigem Ag' erhält, ist stets instabiler als das negative, durch überschüssiges J' gewonnene. — Ersetzt man KJ durch CdJ, oder BaJ, u. AgNO<sub>3</sub> durch Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so zeigt sich, daß die Anwesenheit eines dem Hydrosol entgegengesetzt mehrwertigen Ions die Maximalkonzentration, bei der noch Hydrogelbildung erfolgt, stark herabdrückt. Die größere Beständigkeit des negativ geladenen Hydrosols zeigt sich auch darin, daß das AgJ-Hydrogel sich durch Zusatz von Jodid, nicht aber durch Zusatz von AgNO<sub>3</sub>, leicht in das Hydrosol zurückverwandeln läßt. Diese Peptisation besitzt bei bestimmter Konzentration des Jodids ein Maximum, dessen Lage von der Natur des Kations des Jodids abhängig ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 359—83. 31/1. [28/1.] Dresden. Techn. Hochsch.) BRILL.

Ch. Lattès, *Beitrag zum Studium der Strahlung des Poloniums.* Vff. sucht die Frage zu entscheiden, ob die Strahlen des *Poloniums* beim Auftreffen auf eine Metallplatte Sekundärstrahlen erzeugen. Eine solche Sekundärstrahlung konnte



weder mit einer empfindlichen elektrischen, noch mit der photographischen Methode nachgewiesen werden. Wenn trotzdem, wie LOGEMAN (Proc. Royal. Soc. London 78. Serie A. 212; C. 1906. II. 1235) und MOULIN (Le Radium 4. 352; C. 1907. II. 574) wahrscheinlich gemacht haben, langsame Sekundärstrahlen existieren, so muß diesen die Fähigkeit zu ionisieren und die Platte zu schwärzen abgehen. (Le Radium 5. 97—102. April [3/4.] Lab. von Frau CURIE.) SACKUR.

B. Diethelm und F. Foerster, *Über die elektrolytische Reduktion von Titansulfatlösungen.* Zur weiteren Überprüfung der NERNSTschen Auffassung der elektrolytischen Ladungsvorgänge, wonach nicht einfach Ladungsübergänge von Elektrolyt zu Elektrode stattfinden, sondern das Potential des primär entwickelten Wasserstoffs für die Reduktion maßgebend ist, untersuchen die Vff. die elektrolytische Reduktion von *Titansulfat*lgg. eingehend unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses des Materials der Kathode. Wird eine schwefelsaure Titansulfatlgg. von etwa 40 g  $TiO_2$  pro Liter reduziert, so wird sie zunächst tintenartig undurchsichtig, dann erst bei nahezu vollendeter Reduktion klar violett. Der Grund dieser Farbänderung bleibt vorläufig unaufgeklärt. Die Reduktion geht nicht weiter als bis zum dreiwertigen Titan. Die Stromausbeute ist, je nach dem Kathodenmaterial, sehr verschieden: an Blei, amalgamiertem Blei und Kupfer ist die Ausbeute am besten, an nicht platinierem Platin am schlechtesten. An platinierem Platin ist die Ausbeute besser, aber die Reduktion hört hier auf, wenn noch ca. 6% des Titansulfats unzers. sind. Der Grund dieses Verhaltens wird durch Bestat. der Gleichgewichtspotentiale von Titano-Titansulfatlgg. aufgeklärt. Schon bei endlichen Verhältnissen von  $Ti^{III}$  zu  $Ti^{IV}$  wird nämlich in solchen Lsgg. das Potential der H-Elektrode erreicht. Lsgg. mit höherem Gehalt an  $Ti^{III}$  entwickeln von selbst Wasserstoff, solche mit größerem Gehalt an  $Ti^{IV}$  werden von eingeleitetem H reduziert. Diese Vorgänge gehen nur an Katalysatoren, wie platinierem Platin rasch vor sich. Eine Titanosulfatlgg. ohne Katalysator ist beständig und hat, wie ein Vergleich mit den anderen beständigen Metallsalzlösungsreduktionsmitteln zeigt, von allen diesen die stärkste reduzierende Kraft (technische Verwendung).

Es werden weiter die Kathodenpotentiale für die Reduktion bestimmt, soweit sie ohne Entw. von gasförmigem Wasserstoff verläuft. An platinierem Platin steigt die Kurve: Stromdichte Ordinate, Kathodepotential Abszisse sehr steil: die Geschwindigkeit der Reduktion ist hier sehr groß. An glatten Platinelektroden verläuft die Kurve flach: die Geschwindigkeit der Reduktion ist hier viel kleiner. Bei konstanter Stromdichte steigt mit der Zeit infolge zunehmender Beladung der Elektrode mit Wasserstoff das Kathodepotential bis zur freien H-Entw., dann erfolgt langsamer Rückgang bis zu einem konstanten Wert. Dieser Rücklauf zeigt, daß durch die Beladung der Elektrode mit Wasserstoff die Reduktion von Titansulfat noch weiterhin verzögert wird. Erklären läßt sich der Rückgang durch die Annahme, daß die Elektrode formiert oder aufgelockert wird, und so die Überspannung geringer wird.

An Bleikathoden ist die kathodische Potentialkurve stark nach der Seite der kathodischeren Potentiale zu verschoben. Zur Erzeugung gleicher Stromdichten sind nahezu gleiche Kathodepotentiale erforderlich, gleichgültig ob die Titanlgg. zu 10, 30 oder 90% reduziert ist. Der primäre elektrolytische Vorgang ist daher nicht die Reduktion des Titansulfats, sondern die Abscheidung von fein verteilt, metallischem Blei, welches das Titansulfat dann mit großer Geschwindigkeit reduziert. In der Tat reduziert zugesetzter Bleischwamm Titanlgg. sehr rasch. Ähnlich wie Pt verhalten sich Kupferkathoden. Die Reduktion verläuft zunächst so langsam, daß zu ihrer Durchführung mit etwas höherer Stromdichte Kathodepotentiale erforderlich sind, die etwa 0,3 Volt über den Gleichgewichtspotentialen



der Legg. liegen, dann aber recht rasch. Hier ist wahrscheinlich eine Kupfer-Wasserstoff-Legierung das eigentlich Reduzierende.

Allgemein finden sich also hier ähnliche Erscheinungen wieder, wie sie HABER u. RUSS (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 257; C. 1904. I. 1051) bei der Reduktion von Nitroverbb. gefunden haben. Alle Verss. zeigen, daß die Reduktion des vierwertigen Titans nicht auf direkten Ladungsänderungen beruht, sondern auf einer sekundären Wrkg. des elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffs (an Pt u. Cu), resp. des abgeschiedenen Bleis (an Pb-Kathoden). Einfache Ladungsübergänge, wie  $M^{(n+1)} \oplus + \ominus \rightarrow M^n \oplus$ , finden wahrscheinlich nie statt. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 129—77. 17/3. 1908. [28/12. 1907.] Dresden. Techn. Hochsch. Lab. f. Elektrochem. u. phys. Chem.)

BRILL.

Ernst Cohen und Th. Strengers, *Physikalisch-chemische Studien an den explosiven Platinmetallen*. BUNSEN und nachher DEBRAY haben aus der Explosivität von mit Zink und Salzsäure vorbehandelten Platinmetallen auf die B. von allotropen Modifikationen geschlossen. Um das zu prüfen, untersuchen die Vff. eingehend zunächst das *explosive Rhodium*. Dasselbe wird nach dem Vorgang von BUNSEN hergestellt, indem Rhodium mit Zink (unter Bestreuen mit Ammoniumchloridpulver) zum Schmelzen erhitzt wird, dann der Regulus mit Salzsäure extrahiert wird und das zurückbleibende schwarze Pulver gut getrocknet wird. Man kann das explosive Rhodium einige Stunden bei 100° trocknen, ohne daß es seine Eigenschaften wesentlich ändert. Mehrtägiges Erhitzen bei 100° aber oder kürzeres Erhitzen bei Temperaturen von etwa 200—300° bewirken, daß das Präparat seine Explosivität ohne Explosion völlig verliert. — Das trockene Präparat nimmt an der Luft ziemlich rasch an Gewicht zu: wahrscheinlich infolge von Adsorption von Sauerstoff. Das Zink läßt sich aus dem schwarzen explosiven Pulver, das davon noch beträchtliche Mengen enthält, auch durch sehr lange fortgesetztes Extrahieren mit Salzsäure nicht völlig entfernen (feste Lösung?).

Entgegen den Angaben BUNSENS wird festgestellt, daß das explosive Rhodium bei der Explosion Gas entwickelt, und zwar werden pro 1 g des vorher scharf getrockneten Präparats ca. 0,6—1 ccm H<sub>2</sub>, etwas Stickstoff und immer 15—30 mg W. erhalten. Es wird ferner die Wärmemenge gemessen, die sich bei der Explosion entwickelt: in einer vergoldeten Flußeisenbombe werden für die Explosionswärme annähernd konstante Werte zwischen 90 und 89 cal. pro g erhalten. Wäre das ausgetriebene W. aus in dem Präparat okkludiertem Sauerstoff und Wasserstoff entstanden, so entspräche dessen B. einer Wärmetönung von etwa 110 cal. Diese Zahlen stimmen der Größenordnung nach überein und das zeigt klar, daß die Explosivität des Rhodiumpräparats der Okklusion von Wasserstoff und Sauerstoff zuzuschreiben ist, die beim Erhitzen zu W. explodieren. In der Tat erhält man einen nicht explosiven Rückstand, wenn man bei seiner Herst. genau so verfährt wie oben beschrieben, aber das Extrahieren des Zink-Rhodiumregulus mit Salzsäure und das Trocknen unter Ausschluß von Sauerstoff, etwa im Stickstoffstrom, vornimmt. Führt man dem so gebildeten Präparat nachher etwas Sauerstoff zu (indem man z. B. das Trocknen des nassen Rückstandes an der Luft vornimmt), so wird es wieder explosiv. Es liegt also keine allotrope Modifikation vor, sondern die zuerst von BUNSEN beobachteten Erscheinungen sind nur auf Knallgasokklusion zurückzuführen.

Ganz ähnlich wie das aus Zinklegierungen durch Extraktion mit Salzsäure hergestellte „explosive Rhodium“ verhält sich auch das aus Cadmiumlegierungen hergestellte. Das aus Bleilegierungen durch Extraktion des Bleies mit Salpetersäure erhaltene „explosive Rhodium“ enthält beträchtliche Mengen von Stickoxyden, die hier den Platz des okkludierten Sauerstoffs einnehmen.



Frühere Autoren haben für die Hypothese der B. einer allotropen Modifikation auch die Beobachtung angeführt, daß „explosives Rhodium“ in Königswasser ll. sei, der Rückstand nach der Explosion aber nicht. Dies ist unrichtig, beide Präparate verhalten sich völlig gleich gegen Königswasser. Ähnlich wie Gold, lösen sie sich darin nur, wenn sie zuerst mit Salzsäure, dann erst mit Salpetersäure behandelt werden und nicht umgekehrt. Daß dies nur darauf beruht, daß der vorherige Zusatz von Salpetersäure das Metall *passiviert*, zeigen die Vff., indem es ihnen gelingt, mit  $\text{HNO}_3$  behandeltes und in Königswasser unl. Metall durch kathodische Aktivierung in Citronensäurelsg. wieder reaktionsfähig zu machen.

Von den anderen Platinmetallen werden folgende untersucht: Von *Palladium* oder *Osmium* konnte kein explosives Präparat erhalten werden. — *Platin*, in gleicher Weise wie Rhodium behandelt, gibt nur manchmal explosive Präparate. Die Bedingungen dafür lassen sich nicht recht kontrollieren, doch scheint die Reinheit des Ausgangsmaterials dabei keine Rolle zu spielen. — *Iridium* verhält sich wie Rhodium. Wird die Zn-Legierung an der Luft mit HCl extrahiert, so resultiert ein stark explosiver Rückstand; geschieht die Extraktion und das Trocknen unter Sauerstoffabschluß, so ist das Metall nicht explosiv. — *Ruthenium* verhält sich abweichend. An der Luft entsteht in üblicher Weise ein stark „*explosives Ruthenium*“. Aber auch, wenn die ganzen Operationen unter strengem Luftabschluß oder in einem äußerst sorgfältig von Sauerstoff befreiten *Stickstoffstrom*, (die letzten Spuren O<sub>2</sub> werden durch Indigweißlsg. entfernt), vorgenommen werden, ist der Rückstand stark explosiv. Warum, bleibt vorläufig unaufgeklärt.

Während also in allen anderen Fällen bewiesen ist, daß die Explosivität der Platinmetalle auf okkludierten Sauerstoff und Wasserstoff zurückzuführen ist und keine Allotropie vorliegt, bleibt diese letztere Möglichkeit beim Ruthenium noch offen. Freilich ist es nicht wahrscheinlich, daß gerade nur Ruthenium unter diesen Bedingungen eine allotrope Modifikation liefert. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 698—752. 25/2. 1908. [Dezember 1907.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) BRILL.

O. Sackur und H. Pick, *Zur Kenntnis der Kupfer-Zinn-Legierungen*. Nach der von SACKUR wiederholt benutzten Fällungsmethode wurde die Konstitution der *Kupfer-Zinn-Legierungen* untersucht. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 10. 522; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2186; C. 1904. II. 1022; 1905. II. 209.) Schüttelt man eine Bleichloridlsg. mit der fein geraspelten Legierung, so tritt Ausfällung von Blei unter äquivalenter Auflösung von Zinn bis zu dem für Blei und Zinn festgelegten Gleichgewicht nur dann ein, wenn die Kupfer-Zinnlegierung das Zinn mindestens zum Teil in freier unverbundener Form enthält. Es ergab sich, daß dies in allen Legierungen der Fall ist, die mehr als 44 Gewichtsprocente Zinn enthalten. Legierungen von weniger als 43% Sn vermögen Blei aus Bleichlorid nicht in meßbarer Menge zu fällen, sie enthalten daher das Zinn lediglich in Form von Verbindungen mit wesentlich vermindertem Lösungsdruck. Dagegen sind die Legierungen von 40 bis 43% Zinn imstande, Kupfer aus den Lösungen des Bromürs und Chlorürs zu fällen. Legierungen von weniger als 40% Sn vermögen dies nicht, fällen jedoch Kupfer aus den Lösungen des Chlorids und Sulfats. Daraus ergibt sich, daß Kupfer und Zinn 2 Verbindungen miteinander bilden, die in den Legierungen von 0—40% und 40—43% Zinn potentialbestimmend sind, während die zinnreicheren Legierungen genau das Potential des Zinns besitzen. Aus den bekannten Löslichkeiten der Kupferhalogenüre und dem Normalpotential des Cu kann berechnet werden, daß die Potentiale dieser beiden Verbindungen etwa 0,2 und 0,45 Volt edler sind als das Potential des Zinns. Ihre Formeln sind wahrscheinlich  $\text{Cu}_2\text{Sn}$  und  $\text{Cu}_3\text{Sn}_2$ , doch ist der Kupfergehalt der letzteren Verb. möglicherweise geringer (vielleicht  $\text{Cu}_4\text{Sn}$ ), falls nämlich diese Verbindung in der Schmelze dissoziiert ist, und die Dissoziation



beim Erstarren nicht vollständig zurückgeht. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 46—58 [4/3.] Breslau, Chemisches Institut.) SACKUR.

**W. S. Rowland**, *Die elektrolytische Korrosion von Kupfer-Aluminium-Legierungen*. Vf. untersuchte in Anlehnung an das Erstarrungsdiagramm von CURRY (Journ. of Physical Chem. 11. 425; C. 1907. II. 1594) die Korrosion von *Aluminiumbronzen* (als Anode) in wss. Lsgg. der bekannteren Na-Salze u. des NaOH durch den elektrischen Strom (35 Milliampère in 7—9 Stunden; die Ndd. auf der Pt-Kathode wurden elektrolytisch analysiert). Die Verss. sind im Original graphisch u. tabellarisch dargestellt. Die Salze organischer SS., ausgenommen das Tartrat, lösen die  $\alpha$ -Legierungen am leichtesten; in Tartratlg. ist die  $\gamma$ -Phase beträchtlich löslicher; CuAl, u. die  $\eta$ -Legierungen sind praktisch unl. In Tartrat- u. Sulfatlg. ist die  $\alpha$ -Phase nach der  $\varepsilon$ - und  $\gamma$ -Phase am meisten l., während in Chloridlg.  $\gamma$ -Phase wenig löslicher als  $\varepsilon$ -Phase ist. In NaOH sind  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\varepsilon$ -Legierungen praktisch unl., CuAl, und  $\eta$ -Legierungen all. In Carbonatlg. werden die Bronzen praktisch nicht korrodiert. Abgesehen von einigen chemischen Nebenwrkgg. kommen Änderungen in dem Grade der Korrosion nur beim Auftreten oder Verschwinden einer Phase vor, entsprechend dem Gleichgewichtsdiagramm. Außer in Chlorid- u. Nitratlg. besteht für Al-reiche Bronzen, besonders in den Lsgg. der Salze organischer SS., eine allgemeine Neigung, passiv zu werden (B. einer  $Al_2O_3$ -Haut). Die Phasen mit dem größeren Korrosionswiderstand sind solche mit schlechten physikalischen Eigenschaften. Wenn die Lsgg. während der Korrosion nicht alkalisch werden würden, würden die Legierungen mit CuAl, bzw.  $\eta$ -Phase sehr geringe Korrosion zeigen; Legierungen von 10—20% Cu müßten dann für Metallteile, die dem Wetter ausgesetzt sind, sehr brauchbar sein. (Journ. of Physical. Chem. 12. 180—206. März. CORNELL-UNIV.) GROSCHUFF.

**R. Vogel u. G. Tammann**, *Über Vanadin-Eisen-Legierungen*. Zur Aufklärung der Konstitution dieser Legierungen arbeiteten Vf. das Zustandsdiagramm aus. *Vanadin* stellten sie aluminothermisch (um die B. von V-Al-Legierung zu verhindern, ist 5% Al weniger zu verwenden als theoretisch erforderlich) aus *Vanadinpentaoxyd*, hergestellt durch 10-stündiges Erhitzen von vanadinsaurem Ammonium auf 250° ( $V_2O_5$ -Staub scheint Entzündung der Schleimhäute hervorzurufen), dar. Beim Erhitzen bedeckt es sich (auch im  $H_2$ -Strom) mit einer schwarzen Haut, welche das Zusammenschmelzen hinderte. Die Fe-reicheren Legierungen wurden deshalb durch Zusammenschmelzen des Fe mit aluminothermischem Ferrovandadin (72,9% Fe und 26,8% V) in Porzellanröhren, die V-reicheren durch aluminothermische Reduktion berechneter Gemische von  $Fe_2O_3$  u.  $V_2O_5$  (das berechnete Verhältnis verschob bei der Rk. um durchschnittlich 8,5° zugunsten des Fe) dargestellt und in Porzellanröhren, bei mehr als 50% V in Magnesiumröhren zur Aufnahme der Abkühlungskurven umgeschmolzen. Bei mehr als 70% V müßten die Abkühlungskurven wegen der hohen Temperatur statt mit dem LE CHATELIERschen Thermolement photometrisch mit WANNER-Pyrometer aufgenommen werden; da die Bedingung, daß die zu untersuchende Strahlung die eines absolut schwarzen Körpers sei, hierbei nicht ganz erfüllt war, sind die Temperaturen wohl noch höher, als gemessen wurde. In ungeschützten hessischen Tiegeln aluminothermisch hergestellte Legierungen enthielten 6,03—8,93% Si; das erhaltene Diagramm stellt infolgedessen einen Schnitt durch das Dreistoffsystem *Eisen-Vanadin-Silicium*, parallel der Fe-V-Achse, dar. Nahezu Si-freie Legierungen (ca. 1% Si) wurden erhalten, wenn der Tiegel mit einer Fütterung aus „geschmolzener“ Magnesia (von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt) versehen wurde.

V u. Fe bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum in der Schmelzkurve bei ca. 1435° u. 32% V (bei ca. 1% Si). Durch Beimengungen



(ca. 7,5% Si) wird das Minimum zu tieferen Temperaturen (1380°) verschoben; außerdem tritt eine Mischungslücke auf, die von etwa 55% bis vielleicht 90% V reicht. Auf den Schliffen der Fe-V-Si-Legierungen (geschliffen auf Glas mit Seifenlösung und Schmirgel, geätzt mit h. Königswasser) mit 20–52% V fanden Vf. durch mkr. Unterss. in Verb. mit Abschrecken eine auf den Abkühlungskurven nicht erkennbare Umwandlung zwischen 1100 u. 1250° (die bei schneller Abkühlung homogenen Legierungen werden bei langsamer Abkühlung inhomogen); merkwürdigerweise bleibt aber die Legierung mit dem minimalen F. (32% V) stets homogen, zeigt also diese Umwandlung nicht. Die Umwandlungen des reinen Fe sind bei 10% V nicht mehr nachweisbar. V mit 7,5% Si schm. bei 1680°, mit 1,21% Si bei 1750 ± 30°; bei ca. 1650° trat noch ein zweiter Haltepunkt auf den Abkühlungskurven auf, dessen Zeitdauer bei wiederholtem Umschmelzen zunahm (infolge Lsg. der Substanz des Magnesiumrohres oder Aufnahme von Oxyden oder Nitriden; auf den Schliffflächen tritt ein zweites, durch Ätzen mit HNO<sub>3</sub> schwarzes Strukturelement auf). — Die *Vanadinstähle* zeigen glänzende, grobkristallinische Bruchflächen, sind mit Ausnahme der sehr Fe-reichen hart und ziemlich spröde bei 7,5% Si steigert sich Härte und Sprödigkeit so weit, daß sie sich nicht mehr bearbeiten lassen und beim Hämmern wie Glas zerapringen. Si-freie Legierungen werden von HNO<sub>3</sub> leicht angegriffen, die mit 7,5% Si erst von h. Königswasser.

Daß Fe mit V, bezw. Cr, Mn, Fe, Co, Ni lückenlose Reihen von Mischkristallen bildet, hat seinen Grund wohl nicht darin, daß diese Elemente einander chemisch besonders nahe stehen (gleich konstituiert sind), sondern ist wohl auf den hohen F. derselben zurückzuführen. In der STAIGMÜLLERSchen Anordnung kommt dies im Gegensatz zu der von MENDELEJEFF oder LOTHAR MEYER gut zum Ausdruck (cf. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 446; C. 1907. II. 118). (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 73—82. 6/5. [2/3.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

D. Hardin und S. Sikorsky, *Über die Beziehung zwischen dem Drehungsvermögen und der chemischen Konstitution der optisch-aktiven Körper*. Die experimentellen Nachprüfungen der Hypothese von GUYE haben nur die Unrichtigkeit einer von diesem aufgestellten Näherungsformel dargetan, nicht aber die ursprüngliche Hypothese selbst widerlegt. Die Vf. gehen auf die genauere Formel für das *Asymmetrieprod.*:

$$p = \frac{(g_1 l_1 - g_2 l_2) (g_1 l_1 - g_3 l_3) (g_1 l_1 - g_4 l_4) (g_2 l_2 - g_3 l_3) (g_2 l_2 - g_4 l_4) (g_3 l_3 - g_4 l_4) \sin^2 \alpha}{(g_1 + g_2 + g_3 + g_4)^6}$$

zurück, in welcher nicht nur die Gewichte  $g$  der Radikale verschieden sind, sondern auch die (zunächst unbekannt) Abstände ihrer Schwerpunkte vom asymmetrischen Kohlenstoffatom ungleich lang angenommen wird. Es wird vorausgesetzt, daß alle Atome im Molekül sich um ihre Verbindungsachse drehen und daß ihre Abstände nur von ihrer Natur abhängig sind. Für aliphatische Kohlenwasserstoffe läßt sich dann ableiten, daß die Schwerpunkte der Seitenketten des asymmetrischen C-Atoms mehr oder minder komplizierte Kurven beschreiben, deren Mittelpunkte in der Verlängerung der Achsen des asymmetrischen C-Atoms liegen. Da demnach die Schwerpunkte beständig u. periodisch ihre Lage zu den Symmetrieebenen des aktiven Atoms wechseln, so sollte sich nach der Hypothese von GUYE auch der *Drehungswinkel* periodisch ändern. Weil das nicht der Fall ist, muß man schließen, daß bei den aliphatischen aktiven Verbindungen der beobachtete Drehungswinkel



dem Falle entspricht, daß die Schwerpunkte der Seitenketten auf den Achsen des asymmetrischen Atoms liegen.

Auf Grund dieser Voraussetzungen läßt sich für das Asymmetrieprod.  $p$  eine Formel aufstellen, welche als einzige Unbekannte die Entfernung  $c$  zweier C-Atome voneinander enthält. Setzt man  $p = tg[\alpha]_D$ , wobei  $[\alpha]_D$  das spezifische Drehungsvermögen nahe beim Kp. gemessen bedeutet, so ergibt sich wenigstens für die einfachsten Amylderivate  $c$  als konstant, nämlich gleich 4,10. Weitergehend beschäftigen sich die Vff. mit Verbindungen, welche andere Atome enthalten, und finden für die Atomentfernung der verschiedenen Elemente vom Kohlenstoff folgende Regelmäßigkeit: Das Atomgewicht eines Elements, dividiert durch den Abstand von einem C-Atom, das „Atomprodukt“, hat einen konstanten Wert für jede Reihe des periodischen Systems, u. zwar ist dieser Wert gleich der Halbsumme (oder -differenz) der Atomprodd. der normalen Kohlenstoffseitenketten mit 1, 2 und 3 C-Atomen, positiv für die geraden und negativ für die ungeraden Reihen. Komplizierter noch liegen die Verhältnisse bei Äthern und Estern, sowie bei Körpern mit mehrfachen Bindungen; über Einzelheiten vgl. Original. — Die bisherigen Ausführungen geben nur Aufschluß über die Beziehung zwischen dem Asymmetrieprod. und dem absoluten Zahlenwert des Drehungswinkels. Der Sinn der Drehung hängt ab von der relativen Lage des Schwerpunktes des Moleküls zu einer Ebene, die durch den Mittelpunkt des Moleküls geht und diejenigen beiden Tetraederkanten in der Mitte schneidet, welche von der Ecke mit dem schwersten Radikal ausgehend auf die beiden nächst schweren zulaufen.

*Methyläthyl-n-propylmethan*,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , wird, ebenso wie die folgenden KW-stoffe, nach MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1038; C. 1904. I. 1247) gewonnen.  $D^{15}$ . 0,6924;  $D^{85}$ . 0,6291;  $[\alpha]_D^{15} = +8,78^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{85} = +8,44^\circ$ ; demnach enthielt das Präparat 92% aktive Substanz. — *Methyläthylisoamylmethan*,  $\text{C}_9\text{H}_{20} = (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Kp. 133—137°.  $D^{15}$ . 0,7154;  $D^{135}$ . 0,6334.  $[\alpha]_D^{15} = +9,48^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{135} = +8,71^\circ$ . Enthielt wahrscheinlich 97% aktive Substanz. — *Methyläthyl-n-amylmethan*,  $\text{C}_9\text{H}_{20} = (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CH}_3$ . Kp. 142,4 bis 143,4°.  $D^{17}$ . 0,7206;  $D^{140}$ . 0,6192.  $[\alpha]_D^{17} = +9,38^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{140} = +8,48^\circ$ . — *Diamyl*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22} = (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ . Aus den bei der Darst. der vorigen Verbindung erhaltenen höchst siedenden Fraktionen. Kp. 159,8—160,8°.  $D^{13}$ . 0,7348;  $D^{145,5}$ . 0,6343.  $[\alpha]_D^{13} = +16,85^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{145,5} = +16,32^\circ$ . — *Amylchlorid*,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl} = (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , aus l-Amylalkohol durch Sättigen mit gasförmiger HCl bei 0° und 5-stdg. Erhitzen im Wasserbade im geschlossenen Rohr.  $K_{P_{700}}$ . 97,6—99°.  $D^{17,5}$ . 0,8812;  $D^{84}$ . 0,8055.  $[\alpha]_D^{17,5} = +1,38^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{84} = +0,86^\circ$ . — *Amylbromid*,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ . Kp. 121—121,4°.  $D^{31,5}$ . 1,2072;  $D^{115}$ . 1,0973.  $[\alpha]_D^{31,5} = +3,69^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{115} = +2,71^\circ$ . — *Amylamin*,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$ .  $D^{13}$ . 0,7550;  $D^{85}$ . 0,6926.  $[\alpha]_D^{13} = -5,16^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{85} = -5,13^\circ$ ; enthielt 12% inaktive Substanz. — *Amylalkohol*,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ .  $D^{18,5}$ . 0,8169;  $D^{122,5}$ . 0,7321.  $[\alpha]_D^{18,5} = -5,43^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{122,5} = -5,01^\circ$  für 92% aktive Substanz enthaltendes Material. — *Amylacetat*,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHCH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3$ . Aus l-Amylalkohol und Acetylchlorid bei 0°. Kp. 141,2—142°.  $D^{12,5}$ . 0,8803;  $D^{135}$ . 0,7609.  $[\alpha]_D^{12,5} = +3,35^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{135} = +3,36^\circ$ . — *Amylmercaptan*,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S} = (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$ . Aus Amyljodid durch 2-stdg. Erwärmen mit einer alkoh. Kaliumsulfhydratlg. auf 40°. Nach 2-tägigem Stehen scheidet sich das Mercaptan teilweise als Ölschicht oben ab. Der Rest wird mit W. gefällt und mit Ä. aufgenommen. Das rohe Mercaptan löst man zur Trennung von  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S}$  in Kalilauge, filtriert und fällt mit verd. HCl.  $K_{P_{745}}$ . 117,4—117,6°.  $D^{13}$ . 0,8483;  $D^{117}$ . 0,7565.  $[\alpha]_D^{13} = +3,49^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{117} = +2,04^\circ$ . — *Acetaldehyddiamylacetal*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$ . Ein Gemenge von 60 g Amylalkohol und 12 g Acetaldehyd wird bei 0° mit HCl-Gas gesättigt, 24 Stdn. stehen gelassen, die braune Fl. mit viel W. gewaschen, getrocknet und fraktioniert.



Kp<sub>750</sub>. 207—209°. D<sup>21</sup>. 0,8255; D<sup>200</sup>. 0,6712.  $[\alpha]_D^{21} = +1,55^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{200} = +3,50^\circ$ . — *Methyläthylpropionitril*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH·CH<sub>2</sub>CN. Durch 96-stdg. Erwärmen von Amyljudid mit überschüssiger alkoh. KCN-Lsg. Das Rohprod. wird durch Behandlung mit konz. HCl von beigemengtem Isonitril befreit. Farblose Fl. von schwachem Geruch nach Blausäure; Kp<sub>743</sub>. 151,4—152,6°. D<sup>10</sup>. 0,8395; D<sup>145</sup>. 0,7272.  $[\alpha]_D^{10} = +7,22^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{145} = +6,29^\circ$ . — *Methyläthylpropionsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH·CH<sub>2</sub>COOH. Durch 72-stdg. Erwärmen des Nitrils mit alkoh. Kalilauge. Kp. 197,4—198°. D<sup>19</sup>. 0,9236; D<sup>140</sup>. 0,7178.  $[\alpha]_D^{75} = +6,43^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{140} = +5,22^\circ$ . — *Methylester*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus dem Silbersalz, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Ag, mit Methyljudid. Kp. 141—142°. D<sup>6,5</sup>. 0,8886; D<sup>187</sup>. 0,7727.  $[\alpha]_D^{6,5} = +6,97^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{137} = +5,22^\circ$ . (Journ. de Chim. physique 6. 179—211. 15/4. Warschau. Inst. Polytechnique.)

MEISENHEIMER.

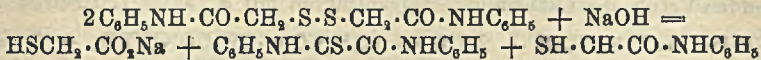
M. Henze, *Über Spongosterin, das Cholesterin aus Suberites domuncula*. Das „Spongosterin“, eine cholesterinartige Substanz aus *Suberites domuncula* (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 109; C. 1904. I. 996) addiert kein Brom, ist demnach eine gesättigte Verb., auf die das Br substituierend wirkt; weiterhin zeigte es sich, daß das Spongosterin ein neues Homologes des Cholesterins ist. — *Spongosterylacetat*, C<sub>27</sub>H<sub>47</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, große, perlmutterglänzende Blättchen, Kp. 124,5°. — *Monobromspongosterylacetat*, C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OBr, aus Eg. und A. umkrystallisiert, kleine, dünne, glänzende Blättchen, wl. in A., ll. in Ä., Chlf., Bzl. — *Reduktion des Monobromspongosterylacetats*. 0,8 g Bromacetat wird in Eg. gelöst, mit Zinkstaub (1 g) 3—4 Stdn. gekocht, mit W. verd. Der ausgeschiedene Krystallbrei, aus A. umkrystallisiert (große Blättchen), zeigt genau Kp. des Spongosterylacetats (124,5°). Beim Verseifen dieses Körpers mit 1%ig. wss. alkoh. KOH gewinnt man das Spongosterin mit Kp. 124° zurück. — Entgegen früheren Angaben kommt dem Spongosterin die Formel C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>O zu, Kp. 123—124°. — *Bromacetylspongosterin*, C<sub>27</sub>H<sub>47</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OBr. 3 g entwässertes Spongosterin wird mit überschüssigem Bromacetylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt bis zur Beendigung der HCl-Entw., u. das Reaktionsprod. wird in Ä. aufgenommen. Aus A. und Aceton kleine, weiße Kryställchen, Kp. 171°. Ziemlich wl. in A. und Aceton. — *Spongosterylichlorid*. 4 g trockenes Spongosterin werden mit 3 g Phosphorpentachlorid zusammengerieben, nach 2 Stdn. mit W. übergossen, das Prod. aus Eg., dann aus A. umkrystallisiert. Aus A. kleine, moosartig zusammenhängende Krystalle. Ll. in Ä., Aceton, Chlf., Kp. 91°. — *Spongosterin*. 2 g des Chlorids werden in 60 ccm Amylalkohol gel. und in die sd. Fl. 2 g Na eingetragen, nach Beendigung der Rk. mit W. durchgeschüttelt, die amyalkoh. Schicht im Vakuum abdestilliert. Es hinterbleibt ein in W., Eg., A. unl., in CS<sub>2</sub>, Ä., Chlf. ll. Öl. Addiert in äth. Lsg. Brom; das Bromprod. ist ebenfalls ölförmig. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 427—32. 4/5. [19/3.] Neapel. Chem.-physiol. Lab. d. zool. Stat.)

RONA.

G. Frerichs und E. Wildt, *Über die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Verbindungen der Dithiodiglykolsäure und der Diselenodiglykolsäure*. Wie Phenyl-disulfid beim Erhitzen mit NaOH teils reduziert wird zu Thiophenol, teils oxydiert zu Benzolsulfosäure, so wird auch Dithiodiglykolsäure teils reduziert, teils oxydiert, nicht aber zur Sulfosäure, sondern zu Verb. der Thiooxalsäure. Aus Diselenodiglykolsäure entsteht analog Selenoxalsäure, daneben aber nicht Selenglykolsäure, sondern Selendiglykolsäure. Als Ausgangsprod. dienten den Vff. die Arylamide der Dithiodiglykolsäure u. der Diselenodiglykolsäure. Die ersteren entstehen leicht aus den entsprechenden Verb. der Thioglykolsäure durch Oxydation in ammoniakalischer Lsg. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wobei man die Thioglykolsäureverb. nicht erst isolieren muß, sondern die Lsgg. der Verb. der Carbaminthioglykolsäure in NH<sub>3</sub> direkt mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzen kann.



Aus *Dithiodiglykolsäureanilid* mit wenig A. und 20%ig., wss. NaOH entsteht nach 2—3 Minuten langem Sieden zunächst Thioglykolsäure, Thioglykolsäureanilid



und Thiooxanilid; letzteres wird teilweise verseift zu Thiooxanilsäure und ihrem Anilinsalz, und die Thiooxanilsäure spaltet sich zum Teil in Phenylisocyanid u.  $\text{H}_2\text{S}$  nach:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{CO}_2\text{H} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$ .

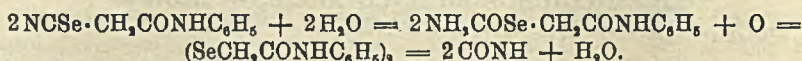
Bei den anderen untersuchten Arylamiden der Dithiodiglykolsäure traten der Thiooxanilsäure entsprechenden Verbb. nur in ganz geringer Menge auf. — *Thiooxal-p-toluidid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ; neben Thioglykolsäure-p-toluidid bei 2 Minuten langem Erhitzen von Dithiodiglykolsäure-p-toluidid mit 25%ig. NaOH; gelbe Nadeln (aus A.), F. 153—154°, ll. in Chlf. u. Bzl., weniger l. in A., Eg. und Ä.; gibt mit NaOH +  $\text{H}_2\text{O}_2$  *Oxal-p-toluidid* (F. 265°). — *Thiooxal-o-toluidid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ ; gelbe Nadeln und Blättchen (aus A.), F. 126°. — *Thiooxal-m-toluidid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ ; entsteht in geringer Ausbeute; gelbe Nadeln und Blättchen, F. 88—89°, ll. in h. A., Eg., Ä., Chlf. und Bzl. — *Carbaminthioglykolsäure-p-chloranilid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2\text{ClS} = \text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ; aus 25 g p-Chloranilin, gel. in wenig h. A., beim Eintragen in 22 g Chloressigsäure, gel. in 400 bis 500 ccm W., Zusatz von 25 g Rhodankalium und Erhitzen zum Sieden; Krystalle (aus A.), F. 174° unter Zers., l. in A. und Eg., swl. in Ä. und W.; gibt mit 10%ig.  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  *Dithiodiglykolsäure-p-chloranilid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}_2 = \text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHCO}\cdot\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{SCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ; farblose Nadeln (aus A.), F. 194—195°, l. in A. und Eg., unl. in W. — *Thiooxal-p-chloranilid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_2\text{S} = \text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHCS}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ; gelbe, seidenartige Nadeln (aus A.), F. 157—158°, l. in A., Eg., Bzl., Chlf. und Ä., unl. in W. — *Carbaminthioglykolsäurepseudocumidid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NS} = \text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{SCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ; aus Pseudocumidin, Chloressigsäure und Rhodankalium; Krystalle (aus A.), F. 171—172° unter Zers., l. in h. A. und Eg., unl. in W.; gibt mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  *Dithiodiglykolsäurepseudocumidid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHCOC}\cdot\text{SCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ; Krystalle aus Eg., F. 194—195°; wl. in A., l. in Eg., unl. in W.; gibt beim Kochen mit NaOH neben Thioglykolsäurepseudocumidid *Thiooxalpseudocumidid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{ON}_2\text{S} = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHCOC}\cdot\text{CSNHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ; gelbe, seidenartige Nadeln (aus A.), F. 178—180°, l. in A. und Eg., Chlf. u. Bzl., unl. in W. — *Thiooxal-p-phenetidid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHCOC}\cdot\text{CSNHC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ , Krystalle (aus Eg. oder A.), F. 156—157°, ll. in Chlf., Bzl. und Eg., wl. in A., unl. in W.

Naphthylaminderivate. *Carbaminthioglykolsäure- $\alpha$ -naphthylamid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{SCH}_2\text{CONHC}_{10}\text{H}_7$ ; aus 20 g  $\alpha$ -Naphthylamin in wenig h. A., 20 g Chloressigsäure in 300—400 ccm W. und 25 g Rhodankalium; farblose Nadeln (aus A.), F. 165—166° unter Zers., l. in A. und Eg., unl. in W. und Ä.; gibt mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  *Dithiodiglykolsäure- $\alpha$ -naphthylamid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCOC}\cdot\text{SCH}_2\text{S}\cdot\text{SCH}_2\text{CONHC}_{10}\text{H}_7$ ; Krystalle (aus Eg.), F. 210—211°, swl. in A., unl. in W. — *Thiooxal- $\alpha$ -naphthylamid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S} = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCOC}\cdot\text{CSNHC}_{10}\text{H}_7$ ; gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 184—185°, l. in Eg., Chlf. und Bzl., wl. in A., unl. in W. — *Carbaminthioglykolsäure- $\beta$ -naphthylamid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ ; weiße Nadeln, F. 185—186° unter Zers., l. in Eg., wl. in A., unl. in Ä. u. W. — *Dithiodiglykolsäure- $\beta$ -naphthylamid*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ ; kleine, weiße Nadeln, F. 204—205°, wl. in Eg., swl. in A., unl. in W. und Ä.; gibt beim Erhitzen mit 25%ig. NaOH farblose Krystalle (Na-Salz des Thiooxal- $\beta$ -naphthylamids?), die schon durch W. in *Thiooxal- $\beta$ -naphthylamid*,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}_2\text{S}$ , zerlegt werden; gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 183—184°, l. in Chlf., Bzl. und Eg., wl. in A., unl. in W.

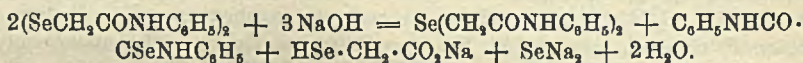
Selenverbindungen. (Vgl. H. FRERICHS, Arch. der Pharm. 241. 199; C.



1903. II. 103.) Diselendiglykolsäurearylamide entstehen unrein, wenn man die Selencyanacetylverbb. in rauchender HCl löst, die Lsg. mit W. versetzt und die so entstehenden Verbb. der Carbaminselenglykolsäuren mit A. unter Luftzutritt kocht:



Oder durch Erhitzen von Verbb. der Selencyanessigsäure mit  $\text{NH}_3$  in fein vertheiltem Zustand; es ist dies die in den meisten Fällen angewendete Methode. — Aus *Diselendiglykolsäureanilid* (F. 158°) entsteht beim Erhitzen mit 25%ig. NaOH *Selendiglykolsäureanilid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Se}_2 = \text{Se}(\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5)_2$ ; entsteht auch aus Chloracetanilid u. Kaliumselenid in A.; weiße Nadeln (aus A.), F. 198°; im Filtrate bei der ersten Bildungsweise entstand mit HCl  $\text{H}_2\text{Se}$ -Geruch und *Selenoxanilid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Se} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}\cdot\text{CSeNHC}_6\text{H}_5$ ; rote Nadeln (aus A.), F. 139,5—140,5°; ll. in h. A., Eg., Chlf. und Bzl., unl. in W. Die stattgehabte Rk. ist also hier folgende:



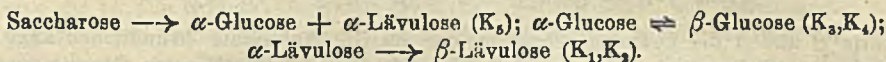
*Selendiglykolsäure-p-toluidid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{Se} = \text{Se}(\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ ; entsteht neben Selenoxal-p-toluidid aus Diselendiglykolsäure-p-toluidid und NaOH; entsteht auch aus Chloracet-p-toluidid und  $\text{K}_2\text{Se}$ ; F. 217—218°, l. in h. Eg. und A., wl. in Chlf. und Bzl., unl. in W. — *Selenoxal-p-toluidid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{Se} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}\cdot\text{CSeNHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , rote Nadeln (aus verd. A.), F. 165—166°, l. in Eg., A., Chlf. u. Bzl., unl. in W. — *Selendiglykolsäure-m-toluidid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{Se}$ ; weiße Nadeln (aus A.), F. 170—171°, l. in A. u. Eg., unl. in W. — *Selenoxal-m-toluidid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{Se}$ ; F. 73—74°. — *Selenoxal-o-toluidid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ON}_2\text{Se}$ ; rote Nadeln und Blättchen (aus verd. A.), F. 131,5—132,5°, l. in A., Eg., Chlf. und Bzl., unl. in W. — *Diselendiglykolsäure-p-chloranilid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Se}_2 = (\text{SeCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ ; aus nicht zu wenig Selencyanat-p-chloranilid beim Kochen mit  $\text{NH}_3$ ; gelbliche Nadeln, F. 172 bis 173°, l. in A. und Eg., unl. in W. — *Selendiglykolsäure-p-chloranilid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Se} = \text{Se}(\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ ; F. 190—191°. — *Selenoxal-p-chloranilid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_2\text{Se} = \text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHCO}\cdot\text{CSeNHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ; seidenartige, gelblichrote Nadeln, F. 166°, l. in A. und Eg., unl. in W. — *Selencyanacet-p-phenetidid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Se} = \text{CNSeCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$ ; aus Selencyankalium in 10%ig., alkoh. Lsg., wenig verd. HCl u. Chloracetat-p-phenetidid bei kurzem Sieden; gelbliche Nadeln, F. 162 bis 163° unter Zers.; l. in h. A. u. Eg., unl. in W.; gibt in Eg.-Lsg. mit rauchender HCl *Diselendiglykolsäure-p-phenetidid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{Se}_2 = (\text{SeCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ ; gelbliche Nadeln (aus A. + W.), F. 161—162°, l. in A. und Eg., unl. in W. — *Selendiglykolsäure-p-phenetidid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{Se} = \text{Se}(\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ ; F. 199 bis 200°, l. in A. und Eg., unl. in W. — *Selenoxal-p-phenetidid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{Se} = \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHCO}\cdot\text{CSeNHC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$ ; rote Nadeln (aus A.), F. 160—161°, l. in A. und Eg., ll. in Chlf. u. Bzl., unl. in W. (LIEBIGS Ann. 360. 105—27. 23/4. [28/1.] Bonn. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

C. S. Hudson, *Die Katalyse der Mutarotation von Glucose durch Säuren und Basen*. Die Mutarotation (Multirotation, Birotation) von wässrigen Glucoselösungen wird durch SS. und Basen stark beschleunigt, während Neutralsalze keinen Einfluß ausüben. Zur näheren Unters. wird diese Rk. bei 25° in Ggw. verdünnter Salzs. mit dem Polarisationsapparat verfolgt. Der Reaktionsverlauf ist monomolekular, die Geschwindigkeit wächst in 0,001—0,1 n. HCl linear mit der Wasserstoffionenkonzentration. In sehr verdünnten SS. verläuft die Rk. jedoch langsamer als in neutraler Lsg. Der Einfluß der Hydroxylionen konnte aus Verss. von OSAKA (Ztschr. f.



physik. Ch. 35. 702; C. 1901. I. 252) berechnet werden. Es gilt allgemein die Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante:  $k = 0,0096 + 0,258(\text{H}^+) + 9750(\text{OH}^-)$ . Hydroxylionen katalysieren also 40000mal stärker als H-Ionen, und hierdurch wird der hemmende Einfluß sehr verdünnter SS. erklärt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1571—76. Nov. 1907. Newport News, Virginia.) SACKUR.

Julius Meyer, *Zur Theorie der Rohrzuckerinversion*. Die Inversion der Saccharose zu Glucose und Lävulose gilt als ein Schulbeispiel einer monomolekularen Reaktion. Genau genommen, verläuft aber die Rk. durchaus nicht so einfach. Glucose und Lävulose zeigen beide Mutarotation; nimmt man mit dem Vf. an, daß diese Erscheinung auf einer langsamen Umwandlung in entsprechende Stereoisomere beruht, so muß die Inversion der Saccharose als eine komplizierte Folgereaktion aufgefaßt werden, bestehend aus den Reaktionen:



Außerdem ist es noch möglich, daß eine Umwandlung von  $\alpha$ -Saccharose zu  $\beta$ -Saccharose zu berücksichtigen wäre, doch liegen dafür nur Andeutungen u. keine Beweise vor. Für diese Folgereaktion entwickelt Vf. nach dem Vorbild WEGSCHEIDERS (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 513; C. 1901. I. 84) die (sehr komplizierten) Gleichungen, die die Abhängigkeit der Inversionskonstante K von den einzelnen Umwandlungskonstanten  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  u.  $K_4$  u. von der „wahren Inversionskonstante“  $K_5$  (entsprechend der ersten der obigen Gleichungen) wiedergeben.

Um die Umwandlungskonstanten zu bestimmen, wird die Mutarotation der Glucose und der Lävulose durch genaue Messungen in Lsgg. von reinem W. und mit Zusatz von  $\frac{1}{60}$ -n. HCl bei  $18^\circ$  und bei  $25^\circ$  verfolgt. Für die Glucose ist die Tatsache, daß die Mutarotation auf der Umwandlung in eine andere stereoisomere Form, in die  $\beta$ -Glucose beruht schon seit ROUX (Ann. Chim. et Phys. [4] 30. 322; C. 1903. II. 1242) genügend sichergestellt. Man kann entweder von der  $\alpha$ -Glucose ausgehen, für die Vf. die spezifische Drehung (bezogen auf das Anhydrid)  $[\alpha]_D$  zu  $109,575^\circ$  bestimmt, oder von der  $\beta$ -Glucose, deren spezifischer Drehungswinkel  $[\alpha]_D = 20,460^\circ$  ist. In beiden Fällen erhält man mit der Zeit dieselbe Gleichgewichtslsg. von  $[\alpha]_D = 52,335^\circ$ . Dieser letztere Wert ist unabhängig von der Temperatur, die Umwandlung erfolgt somit ohne Wärmetönung. Das Verhältnis der Umwandlungskonstanten  $K_1 : K_2$  ist 1,7956; daraus und aus den Werten  $(K_1 + K_2)$  lassen sich  $K_1$  und  $K_2$  bestimmen, u. die einzelnen Werte stimmen untereinander recht gut überein, was dafür spricht, daß die Lsg. von  $[\alpha]_D = 52,34$  tatsächlich eine Gleichgewichtslsg. u. nicht etwa eine dritte Modifikation ist. — Von der Lävulose ist die  $\beta$ -Form nicht bekannt, die Umwandlung kann also nur von einer Seite her verfolgt werden. Berechnet man aus der Änderung der Drehung ( $K_3 + K_4$ ), so ist dieser Wert gut konstant, die Biration der Lävulose verhält sich also tatsächlich wie eine molekulare Rk. Der Drehungswinkel der Gleichgewichtslsg. verschiebt sich hier mit zunehmender Temperatur. Säurezusatz beschleunigt in beiden Fällen die Umwandlung wesentlich.

Nachdem so die einzelnen Konstanten bestimmt waren, wurde versucht, die abgeleiteten vollständigen Gleichungen für die Inversion der Saccharose zu prüfen, indem die Inversionsgeschwindigkeit bei Zusatz von 0,02% HCl sehr sorgfältig gemessen wurde. Es zeigt sich, daß die Konstante K der einfachen molekularen Formel in den ersten Stadien der Inversion einen deutlichen Gang aufweist. Sie wird erst, nachdem etwa 3% der Änderung zurückgelegt sind, hinreichend konstant. Aus den Anfangswerten läßt sich die „wahre Inversionskonstante“  $K_5$  der Saccharoseinversion für eine 8%ige Lsg., unter Verwendung von 0,02-n. HCl bei  $18^\circ$  zu



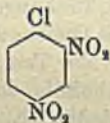
0,000 050, bei 25° zu 0,000 150, berechnen; der Temperaturkoeffizient pro 10 beträgt demnach 4,5. Vergleicht man diese Werte mit den Umwandlungskonstanten  $K_1$  bis  $K_4$ , so findet man, daß der Unterschied sehr groß ist, und daß daher aus der streng gültigen komplizierten Gleichung für die Folgereaktion sich schon durch geringe Vernachlässigungen die gewöhnliche monomolekulare Gleichung ergibt. Nachdem 4–5% der Gesamtänderung der Drehung eingetreten sind, verläuft also die Inversion der Saccharose mit sehr großer Annäherung als eine einfache monomolekulare Reaktion.

Die Drehung des *Invertzuckers*, (das ist des äquivalenten Gemisches, das man bei der Inversion des Rohrzuckers erhält), wird natürlich entsprechend den Muta-rotationen der Lävulose und der Glucose sich mit der Zeit ändern. Die Änderung folgt sehr gut der Gleichung für den Drehungswinkel zur Zeit  $t$ :

$$mt = \beta \cdot A + \delta \cdot B + A \cdot e^{-K't}(\alpha - \beta) + B \cdot e^{-K''t}(\gamma - \delta),$$

worin  $\beta$  und  $\delta$  die Drehungsvermögen der im Gleichgewichte befindlichen Lsgg. von  $(\alpha + \beta)$ -Lävulose, resp.  $(\alpha + \beta)$ -Glucose,  $A$  und  $B$  die Mengen Glucose und Lävulose sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 59–88. 25/2. München. Lab. f. angew. Chemie.) BRILL.

A. Seyewetz u. Noel, *Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf die Nitroverbindungen*. II. Mitteilung. *Dinitrokohlenwasserstoffe*. (I. Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 320; C. 1907. I. 1792). Gegen Dinitroverb. scheint sich Natriumhydrosulfit in wss. Lsg. bei Zusatz von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  nicht so zu verhalten wie gegen Mononitroverb. Im Gegensatz zu den Mononitroverb. entsteht bei ihnen das Sulfamat nur in sehr geringer Ausbeute; die Rk. vollzieht sich nur an einer  $\text{NO}_2$ -Gruppe, die andere wird vollständig in die  $\text{NH}_2$ -Gruppe übergeführt. Das Hauptprod. der Rk. ist das entsprechende Diamin. — Es entsteht aus *o*-Dinitrobenzol eine kleine Menge eines Körpers von den Eigenschaften des Sulfamats  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2\text{Na}$ , eine geringe Menge *o*-Phenylendiamin, der größte Teil bleibt unangegriffen. — Aus 85 g *m*-Dinitrobenzol, 125 g  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  und 600 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  entsteht bei 56°, dann unter Kühlung mit W. 45% der Nitroverb. an *m*-Phenylendiamin. — Aus 75 g *Chlordinitrobenzol* (Formel nebenstehend), 100 g  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  u. 500 g Hydrosulfit bei 80–85° entsteht 1% an Sulfamat  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{NH}_2)\text{NH} \cdot \text{SO}_2\text{Na}$ , weiße Blättchen, sl. in W. und absol. A., unl. in Ä., Bzl., Chlf. u. Lg.; Hauptprodukt ist *m*-Phenylendiamin. — Dinitrotoluol u. Dinitronaphthalin werden nicht reduziert, auch in wss.-alkoh. Suspension nicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 497–500. 20/4.) BLOCH.



Victor Herbert Velej, *Bestimmung der Affinitätskonstanten von Basen mit Hilfe von Methylorange*. Vf. bespricht und widerlegt zunächst einige Einwände, die man gegen die von ihm angegebene colorimetrische Bestimmung der Hydrolyse mit Hilfe von Methylorange (Journ. Chem. Soc. London 91. 254; C. 1907. I. 63) machen könnte und teilt dann die Resultate seiner weiteren Unters., die sich im wesentlichen mit Stickstoffbasen befaßt, mit. Es werden die Hydrolysen der salzsauren Salze der folgenden Basen bestimmt: *Toluidin*, *Hydroxylamin*, *Hydrazin*, *Guanidin*, *Semicarbazid*, *Äthylendiamin*, *Glycinäthylester*, *Leucin*, *Caffein*, *Theobromin*. Bei den Basen ohne Alkylgruppen und den Aminoessigsäuren ergibt sich die Affinitätskonstante in guter Übereinstimmung mit den älteren, nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Werten, obwohl nunmehr weit größere Verdünnungen untersucht werden konnten. Bei den Harnsäurederivaten werden etwa die gleichen Werte erhalten, wie nach der Methode der Löslichkeitsbestimmung, doch ist das



Steigen der Hydrolyse mit wachsender Verdünnung im allgemeinen geringer, als die ARRHENIUSsche Formel erwarten läßt. (Proceedings Chem. Soc. 23. 284—85. [5/12. 1907\*]. Journ. Chem. Soc. London 93. 652—66. März 1908.) SACKUR.

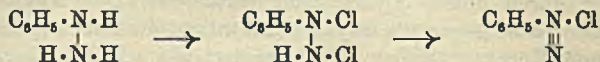
Clarence Smith, *Konstitution der Oxyazoverbindungen. Einwirkung von Diazomethan und von Mercuriacetat* (z. T. unter Mitwirkung von Alec Duncan Mitchell). Während Diazomethan p-Oxyazoverbb. in die Methyläther überführt, werden die o-Oxyazokörper durch dieses Agens nicht verändert. Das Ausbleiben der Rk. spricht nun noch nicht gegen die Oxyazokonstitution, da zunächst Diazomethan mit schwächer sauren Körpern weniger leicht reagiert, die o-Verbb. aber viel schwächer sauer sind als die p-Oxyazokörper; ferner aber die o-Verbb. auch nach anderen Methoden schwieriger zu methylieren sind, was wohl auf die Nähe der Azogruppe zurückzuführen ist. Wären aber die o-Oxyazokörper *Chinonhydrzone*, so müßte man die B. von N-Methylderivaten erwarten. Bei der Einw. von Mercuriacetat auf Oxyazokörper treten stets so viel Mercuriacetatgruppen in die Molekel ein, wie o-Stellungen zur Oxygruppe frei sind; die unsubstituierte Phenylgruppe wird nie angegriffen. Hiernach sind die Oxyazoverbb. echte Azokörper; denn da die Gruppe  $\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , die in den Hydrazonen enthalten wäre, mit Mercuriacetat wie die Phenole reagiert, so muß die Indifferenz dieser Verbb. durch die Anwesenheit der Gruppe  $\text{—N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  erklärt werden, wie denn auch Azobenzol selbst mit Mercuriacetat nicht reagiert.

Experimentelles. Beim Eintragen von 1 g Benzolazo- $\alpha$ -naphthol in die äth. Lsg. von Diazomethan aus 5 ccm Nitrosomethylurethan entsteht unter lebhafter Gasentw. Benzolazo- $\alpha$ -naphthylmethyläther,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ , Krystalle aus Methylalkohol, F. 82°. — *p*-Chlorbenzolazo-*p*-kresylmethyläther,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_8\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ , aus dem Na- oder Ag-Salz der Oxyazoverb. und  $\text{CH}_3\text{J}$ , orangefarbene Nadeln aus Methylalkohol, F. 68°. — Benzolazophenoldimercuriacetat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Hg}_2$ , entsteht bei 6-stdg. Erwärmen von 32 g Mercuriacetat in 150 ccm W. und 20 ccm Eg. mit 10 g Benzolazophenol in 300 ccm A.; beim Erhitzen auf 120° wird 1 Mol. Essigsäure abgespalten unter B. von Verb.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Hg}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{Hg}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3) \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \\ | \\ \text{Hg} \end{array} \right.$ , gelbbraunes Pulver, das nicht unter 300° schm., unl. in h. W., swl. in A., Chlf., Bzl., Essigester, Nitrobenzol, wl. in Pyridin, ll. in Eg.; kocht man das Acetat mit 5%ig. NaOH u. fügt zum h. Filtrat eine gesättigte NaCl-Lsg., so fällt das Chlorid aus,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_2\text{Hg}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{HgCl})_2\cdot\text{OH}$ , rotes, amorphes Pulver, schm. nicht unter 300°, fast unl. in allen Mitteln. Bromid,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Br}_2\text{Hg}_2$ , braunroter Nd. aus der Lsg. des Acetats in Eg. durch h., konz., wss. KBr-Lsg. — 2,4,6-Tribrombenzolazophenoldimercuriacetat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3\text{Hg}_2 = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{Hg}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$ , rötliches Krystallpulver aus Eg., schm. nicht unter 300°, swl. in allen Mitteln außer Eg., verliert bei 120° 1 Mol. Essigsäure. — Benzolazo-*o*-nitrophenolmercuriacetat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Hg} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{Hg}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$ , gelbliches Krystallpulver aus Eg., schm. nicht unter 300°, fast unl. außer in Eg. Bromid,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{BrHg}$ , gelber Nd. — Benzolazo-*p*-kresolmercuriacetat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Hg} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_7(\text{OH})\cdot\text{Hg}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ , rotbraune Nadeln aus Eg., F. 269—270° (Zers.), swl. außer in Eg. Chlorid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{ClHg}$ , gelbbraune Nadeln aus A., F. 246 bis 248° (Zers.). (Proceedings Chem. Soc. 24. 70—71. 30/3.; Journ. Chem. Soc. London 93. 842—52. April. East London College.) FRANZ.

Frederick Daniel Chattaway, *Die quantitative Umwandlung aromatischer Hydrazine in Diazoniumsalze*. Alle primären aromatischen Hydrazine können durch Chlor oder Brom quantitativ in die entsprechenden Diazoniumsalze übergeführt werden, wenn man das Halogen in der Kälte zur Einw. bringt. Das Diazoniumsalz kann



beim Arbeiten mit reinstem Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. bei Kühlung mit fester Kohlensäure in schön krystallisierter Form erhalten werden; wird auf die Isolierung des Salzes kein Wert gelegt, so leitet man in die Lsg. des Hydrazins in Eg. bei  $-15^{\circ}$  einen schnellen Chlorstrom bis zur Sättigung oder fügt die berechnete Menge Brom in Eg. hinzu. Durch Kuppeln der Diazokörper mit  $\beta$ -Naphthol erhält man die Azokörper sofort völlig rein in quantitativer Ausbeute. Die B. der Diazoniumsalze erfolgt ohne Zweifel nach dem Schema:



Unter anderen Bedingungen entstehen andere Reaktionsprodd. aus den Hydrazinen; so ist es bereits bekannt, daß Halogene bei höheren Temperaturen kornsubstituierte Hydrazine erzeugen, deren B. wohl durch Umlagerung der primär gebildeten N-substituierten Körper zu erklären ist. Die Einw. von Chlor und Brom wurde am *Phenylhydrazin*, *o*- u. *p*-*Tolylhydrazin*, *p*-*Bromphenylhydrazin*, *p*-*Nitrophenylhydrazin*, *Phenylhydrazin-p-sulfosäure* u.  $\beta$ -*Naphthylhydrazin* studiert. (Proceedings Chem. Soc. 24. 74—75. 30/3.; Journ. Chem. Soc. London 93. 852—58 April. Oxford. Christ Church.)

FRANZ.

P. Gelmo, *Über Sulfamide der p-Aminobenzolsulfosäure*. (Vgl. SCHROETER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1559; C. 1906. II. 35.) Durch Einw. von Acetylsulfanilsäurechlorid auf  $\text{NH}_3$  und primäre aromatische Amine (Anilin, Toluidine, Naphthylamine) entstehen die entsprechenden Acetylsulfamide, die sich mit schwachen Verseifungsmitteln (h.  $\text{HCl}$  1,08 und h. verd. Alkalien) in Essigsäure und Sulfanilsäureamid, -anilid etc.) spalten, während sie mit konz.  $\text{SS}$ . ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,8) und Ätzalkalien (1 : 1) in der Hitze in Essigsäure, Sulfanilsäure und das jeweilige Amin zerfallen. Die Spaltung verläuft am leichtesten beim Acetylsulfanilsäureamid, am schwierigsten bei den Naphthididen. — Die Sulfanilsäureamide und ihre Acetylverb. sind beständige, schön krystallisierende Körper, lösen sich in Alkalien und geben Nitrosoverb. Die Verb. mit freien  $\text{NH}_2$ -Gruppen liefern gut krystallisierende Hydrochloride, sowie Diazoniumverb., die zur B. von Azofarbstoffen imstande sind. Die Farbstoffe sind den entsprechenden Derivaten der Sulfanilsäure sehr ähnlich. Die Acetylsulfanilsäureamide krystallisieren in großen, stark glänzenden Blättchen, die entsprechenden Sulfanilsäureamide in Prismen oder Nadeln.

*Acetylsulfanilsäureamid*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ , aus Acetylsulfanilsäurechlorid und überschüssigem wss.  $\text{NH}_3$ ; weiße Nadeln (aus verd. A.), F.  $219^{\circ}$ ; ll. in h. W., A. und Aceton. — Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit  $\text{HCl}$  1,08 entsteht *Sulfanilsäureamid*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ ; weiße Blättchen (aus verd. A.), F.  $163^{\circ}$ ; l. in h. W., A., Aceton, Ä. Gibt mit  $\text{HCl}$  ein in konz.  $\text{HCl}$  wl. Hydrochlorid. — *Acetylsulfanilsäureanilid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus dem Sulfchlorid mit Anilin; große Blättchen (aus verd. A.), F.  $214^{\circ}$ ; unl. in W. und Ä., ll. in w. A., Aceton,  $\text{CH}_2\text{OH}$ . — Gibt bei der Verseifung mit  $\text{HCl}$  1,08 *Sulfanilsäureanilid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; breite Nadelchen (aus verd. A.), F.  $200^{\circ}$ ; unl. in W., ll. in w. A.,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , Aceton. — *Acetylsulfanilsäure-o-toluidid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , krystallisiert aus verd. A. aus konz. Lsgg. in langen, unregelmäßigen Prismen, aus verd. Lsgg. große Blätter, F.  $236^{\circ}$ ; unl. in W., Ä. und Bzl., ll. in w. A.,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , Aceton. — *Sulfanilsäure-o-toluidid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , weiße Nadelchen (aus verd. A.), F.  $132^{\circ}$ ; unl. in W., wl. in Ä. und Bzl., ll. in A., Aceton,  $\text{Chf}$ . Die Diazoverb. gibt mit Phenolen, Naphtholen, Naphtholsulfosäuren meist orangerote, in W. zwl. Azofarbstoffe. — *Acetylsulfanilsäure-m-toluidid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , weiße, perlmutterglänzende Blätter (aus verd. A.), F.  $205^{\circ}$ ;

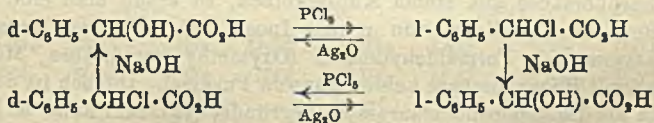


unl. in W., Ä., Bzl. und verd. Mineralsäuren, ll. in A. und Aceton. — *Sulfanilsäure-m-toluidid*,  $C_{13}H_{14}O_3N_2S$ , weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 135°; unl. in W., wl. in Ä., Bzl., Toluol, ll. in A.,  $CH_3OH$  und Aceton. Das HCl-Salz bildet lange, weiße Nadeln, zwl. in W. — *Acetylsulfanilsäure-p-toluidid*,  $C_{15}H_{16}O_3N_2S$ , weiße Blättchen (aus verd. A.), F. 209°; unl. in W. und Ä., ll. in A., Aceton und  $CH_3OH$ . — *Sulfanilsäure-p-toluidid*,  $C_{13}H_{14}O_3N_2S$ , lange, weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 109°; fast unl. in W. und Ä., sl. in A., Chlf., Aceton, Essigsäure. Entspricht in seinem Verhalten den Isomeren.

Die Acetylsulfanilsäurenaphthide sind nicht so leicht darstellbar wie die oben beschriebenen Verb.; man muß die Rk. vom Anfang ab durch Erwärmen unterstützen und arbeitet am besten in alkoh. Lsg. Ein Überschuß an Amin ist zu vermeiden. — *Acetylsulfanilsäure- $\alpha$ -naphthidid*,  $C_{19}H_{16}O_3N_2S$ , blaßrosa Blättchen (aus verd. A.), F. 215°; unl. in W., Ä. und Bzl., ll. in A., Aceton und  $CH_3OH$ . — *Sulfanilsäure- $\alpha$ -naphthidid*, schwach rosa Nadelchen (aus verd. A.), F. 196°; unl. in W., wl. in Ä., Bzl., Chlf., ll. in A., Aceton,  $CH_3OH$ . Die Diazoniumsalze geben mit Phenolen, Naphtholen etc. rote, in W. zwl. Azofarbstoffe. Das HCl-Salz ist zwl.; weiße Nadeln (aus h. verd. HCl). — *Acetylsulfanilsäure- $\beta$ -naphthidid*,  $C_{19}H_{16}O_3N_2S$ , große, schwach rosa Blättchen (aus verd. A.), F. 212°; unl. in W., Ä., Bzl., Chlf., ll. in w. A. und Aceton. — *Sulfanilsäure- $\beta$ -naphthidid*,  $C_{19}H_{16}O_3N_2S$ , blaßrosa Nadeln (aus verd. A.), F. 203°; unl. in W., wl. in Ä., Bzl., Chlf., ll. in A., Aceton,  $CH_3OH$ . Das HCl-Salz bildet in W. zwl. Nadeln. Die aus der Diazoverb. mit Naphthylamin- und Naphtholaulfosäuren etc. entstehenden Azofarbstoffe sind tiefrot, wl. in W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 369–82, 3/4. Wien. Lab. f. chem. Technol. organ. Stoffe der Techn. Hochschule.)

HÖHN.

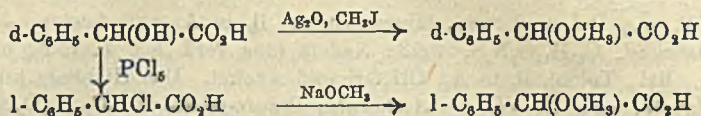
Alex. McKenzie u. George William Clough, *Die Ersetzung des Halogens der l-Phenylchloroessigsäure durch die Oxy- und Methoxygruppe. Ein Beitrag zur Chemie der Waldenschen Umkehrung* (vgl. E. FISCHER, SCHEIBLER, S. 1532). In der Phenylchloroessigsäure läßt sich das Halogen sehr leicht ersetzen, beispielsweise schon durch Einw. von W. Die Durchführung dieser Rk. an der durch Spaltung der racem. Säure gewonnenen l-Phenylchloroessigsäure ergibt aber, daß trotz des milden Eingriffes eine vollständige Racemisierung eintritt, so daß diese Rk. für das Studium der WALDENschen Umkehrung nicht geeignet ist. Dagegen erhält man bei der Einw. von W. oder wss. Natronlauge auf das Na-Salz der l-Phenylchloroessigsäure neben viel racem. Mandelsäure etwas l-Mandelsäure, bei der Einw. von W. auf das Ag-Salz aber etwas d-Mandelsäure. Da nun WALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1295) aus l-Mandelsäure durch  $PCl_5$  d-Phenylchloroessigsäure dargestellt hat, so läßt sich folgendes Schema zusammenstellen:



Vergleicht man hiermit die Umwandlungen bei den Äpfelsäuren u. Milchsäuren durch KOH, das nach WALDEN wie NaOH wirkt, oder durch  $Ag_2O$ , so kommt man zu dem Schluß, daß, wenn bei der Äpfelsäure und Milchsäure KOH normal und  $Ag_2O$  anormal wirkt, bei den Mandelsäuren das Natriumhydroxyd optisch anormal und das Silberoxyd optisch normal wirkt.

Früher (Journ. Chem. Soc. London 75. 753; C. 99. II. 622) ist gezeigt worden, daß aus l-Mandelsäure durch  $Ag_2O$  und  $CH_3J$  d-Phenylmethoxyessigsäure entsteht; d-Mandelsäure geht aber durch  $PCl_5$  in l-Phenylchloroessigsäure über, die mit Natriummethylat l-Phenylmethoxyessigsäure liefert:





Man kann also beide Phenylmethoxyessigsäuren aus *d*-Mandelsäure erhalten; die WALDENSche Umkehrung tritt wahrscheinlich bei der Einw. des Natrium-methylats ein.

Experimentelles. Zur Spaltung der *racem.* Phenylchloroessigsäure (Darst. nach BISCHOFF, WALDEN, LIEBIGS Ann. 279. 122) fügt man zur Lsg. von 40 g der S. in 200 ccm *k.* Methylalkohol 71 g Morphin, das durch Erwärmen unter Umschütteln in Lsg. gebracht; das beim Erkalten krystallisierende Salz wird noch zweimal aus je 300 ccm Methylalkohol umkrystallisiert, dann mit wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zers. und die S. nach Zusatz von Mineralsäure mit Ä. ausgezogen; *l*-Phenylchloroessigsäure,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ , hexagonale Tafeln aus niedrig sd. PAe., F. 60–61°, wl. in *k.* W., ll. in Ä., A., Bzl., Chlf.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -191,8^\circ$  ( $c = 3,353$  in Bzl.); geht in 1 Stde. bei 100° in *racem.* Mandelsäure über; bei gewöhnlicher Temperatur dauert der Vorgang ca. 15 Tage. Die Prodd. der Umwandlung der Na- und Ag-Salze wurden nach dem Ansäuern mit Ä. ausgezogen und polarimetrisch untersucht, wobei relativ geringe Drehungswerte beobachtet wurden. Ebenso ist die *l*-Phenylmethoxyessigsäure stark durch *racem.* S. verunreinigt. (Proceedings Chem. Soc. 24. 91. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 93. 811–25. April. London. BIRKBECK College.) FRANZ.

Carl Neuberg, *Beziehung des cyclischen Inosits zu den aliphatischen Zuckern.* Inosit, im Reagensglas vorsichtig erwärmt, entwickelt Anilinacetat deutlich rötende Dämpfe, wodurch ein deutlicher Hinweis auf Entstehung von Furfurol gegeben war. Zum Nachweis desselben wurden 100 g trockener Inosit (meso-Inosit), mit 80 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  gemischt, aus einem Kupferkolben destilliert, die so gewonnene Fl. mit einer w. wss. Lsg. von 4 g Thiosemicarbazid versetzt (vgl. C. NEUBERG u. W. NEIMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2049; C. 1902. II. 107). Es konnten 0,36 g Furfurolthiosemicarbazon erhalten werden. Hieraus folgt, daß Furfurol selbst als Spaltungsprod. des Inosits auftritt. — Wie eine Tabelle ferner zeigt, verhalten sich verschiedene Vertreter der Kohlehydratreihe und ihnen nahestehende Verb. bei Anstellung der Furfurolprobe durch trockene Erhitzung sehr ungleich. (Biochem. Ztschr. 9. 551–56. 28/4. Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Carl Neuberg, *Zur Frage der Konstitution des „Phytins“.* Destilliert man Phytin mit einer mehr als zur Bindung aller Erdalkalien hinreichenden Menge glasiger Phosphorsäure aus einem Kupferkolben, so erhält man eine Fl., die alle Eigenschaften des Destillates von reinem Inosit hat; hingegen ergaben analoge Destillationsverss. mit Formaldehydestern (Oxymethylensulfosäure, Methylensulfat) bei der Dest. mit Phosphorsäure keine Spur von Furfurol. Danach ist die Auffassung des Phytins als Inositphosphorsäureester begründet (vgl. NEUBERG u. BRAHM, Biochem. Ztschr. 5. 443; C. 1907. II. 1176). (Biochem. Ztschr. 9. 557–60. 28/4. Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

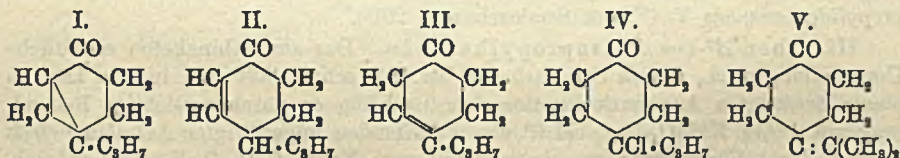
W. Smirnow, *Über die Hydratation des *d*-Pinsens.* Die Wasseranlagerung an *d*-Pinen unter Einw. von Schwefelsäure gehört zu den katalytischen Rkk. Schon 2% der S. genügen, um mehr als die Hälfte des KW-stoffs in den A. überzuführen. Nimmt man mehr u. konz. S., so verläuft die Rk. naturgemäß schneller. Der entstandene Alkohol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ist der von FLAWITZKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 19. 230) auf ähnliche Weise dargestellten Verb. fast gleich;  $K_{\text{P}_{10}}$ . 93–95°;



D<sup>18</sup>.s. 0,9185. Er hat sekundären Charakter und liefert mit Chromsäuregemisch ein Keton vom Kp. 200—205°, dessen Semicarbazon, F. 226—228°, dem von ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2750; C. 1907. II. 335) erhaltenen sehr ähnlich ist. Mit Permanganat oxydiert, liefert der A. des Vfs. Trioxyhexahydrocymol. — Der Vf. glaubt den Schluß ziehen zu dürfen, daß das d-Pinen aus Birkenteer ein Gemisch von Pinolen mit Pinen oder einem anderen, bisher noch nicht untersuchten KW-stoff sei. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 150—53. 11/3. Moskau. Univ.-Lab.)

LUTZ.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 90. Abhandlung. *Über Abwandlungen des Sabinaketons und eine Synthese des  $\alpha$ -Phellandrens*. I. Darstellung und Eigenschaften des Sabinaketons. Das von SEMMLER unter den Oxydationsprod. des Sabinens aufgefundene u. später durch Oxydation der Sabinensäure mit PbO<sub>2</sub> erhaltene Sabinaketon, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O (I.), läßt sich aus sabinensaurem Natrium, das man aus fraktioniertem Sabinen durch Oxydation mit ätzalkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. gewinnt, in einer Ausbeute bis zu 43% von diesem in sehr reiner Form erhalten, wenn man wie folgt verfährt: man gibt in einen zur Wasserdampfdest. hergerichteten, mit Tropftrichter versehenen geräumigen Kolben eine mit 10 ccm verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzte Lsg. von 30 g sabinensaurem Natrium in 300 ccm h. W. und leitet durch die Fl. einen Dampfstrom, während man aus dem Tropftrichter eine mit 12 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemischte Lsg. von 18 g KMnO<sub>4</sub> in 500 ccm H<sub>2</sub>O langsam hinzufießen läßt; man unterbricht die Oxydation, wenn die Farbe des KMnO<sub>4</sub> bestehen bleibt, sättigt das Destillat mit NaCl, schüttelt mit Ä. aus und rektifiziert schließlich das erhaltene Keton bei gewöhnlichem Druck. Es riecht dem Nopinon ähnlich, eigenartig, ist in W. noch leichter l. als dieses und erstarrt beim Abkühlen, um erst bei +17° zu schm., kann aber auch im unterkühlten Zustande lange flüssig bleiben. Bezüglich seiner Eigenschaften ließen sich nicht unwesentliche Abweichungen von den Angaben SEMMLERS feststellen; ermittelt wurden Kp. 218—219°, D<sup>19</sup>. 0,956, D<sup>20</sup>. 0,9555, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4704, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4700,  $\alpha_D = -24^\circ 41'$ . — Semicarbazon, F. 141—142°; II. in A. Mittels Oxalsäure läßt sich das Keton aus seinem Semicarbazon im wesentlichen unverändert regenerieren; bei Verwendung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man jedoch nicht Sabinaketon zurück, sondern das isomere *Isopropylhexenon* II., in das Sabinaketon beim Behandeln mit Mineralsäure leicht übergeht. Es gelang dem Vf. aber nicht, weder bei Anwendung von 25%ig., noch konz. (1:1) oder verdünnterer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei der Spaltung des Semicarbazons die — auch nur spurenweise erfolgende — B. eines KW-stoffs C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>, von der SEMMLER berichtet hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2047; C. 1902. II. 123) zu konstatieren.

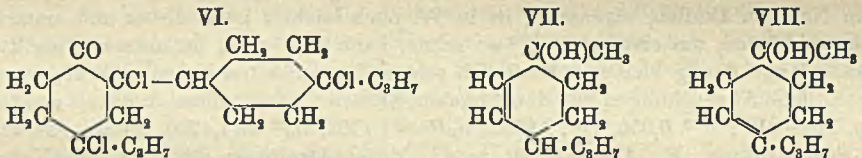


II. Verhalten des Sabinaketons gegen Säuren. Sabinaketon ist gegen den verändernden Einfluß von SS. viel empfindlicher als Nopinon; erhitzt man es (35 g) mit (150 ccm) 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und (90 ccm) A. 3 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, so ist das mit Wasserdampf übertriebene Umlagerungsprod. fast frei von Sabinaketon, es besteht vielmehr aus den beiden isomeren Isopropylhexenonen II. u. III., die sich durch ihre Semicarbazone trennen und identifizieren lassen. Sehr geeignet, um schnell zu dem Umlagerungsprod. zu gelangen, ist auch die einfache Zerlegung des Sabinaketonsemicarbazons, F. 141°, mittels



überschüssiger, verd.  $H_2SO_4$  (1 : 2  $H_2O$ ); man kann auch konzentriertere S. verwenden, die Art der Isomerisierung wird dadurch nicht beeinflusst, nur die Ausbeute wird vermindert. Auf alle Fälle aber beobachtet man, selbst bei Anwendung verdünnterer Säure, daß die Ausbeute an Umlagerungsprod. außergewöhnlich weit hinter der theoretisch zu erwartenden zurückbleibt. Die Hauptmenge des bei der Zerlegung sich bildenden Isomerisierungsprod. hat Ketoncharakter; verwandelt man es in das Semicarbazon, so läßt sich dieses durch fraktionierte Krystallisation aus A. in einen weniger l., bei weitem größeren Anteil vom F. 182—184° u. einen leichter l. vom F. 166—170° trennen, das erste Semicarbazon entspricht dem Isopropylhexenon II., das andere dem Isopropylhexenon III. Das Hauptumlagerungsprod. aus Sabinaketon ist also identisch mit dem Isopropylhexenon II., in kleiner Menge wird es begleitet vom Isopropylhexenon III. (F. des Semicarbazons 169—170°); letzteres ist voraussichtlich das erste Umwandlungsprod., das aber unter dem Einflusse der Mineralsäure leicht weiter zu dem Keton II. invertiert wird.

Sabinaketon und gasförmige Chlorwasserstoffsäure, mitbearbeitet von Richard Heyer. Leitet man in eine Lsg. von 5 g Sabinaketon in 10 cem Ä. und 5 cem Methylalkohol trocknen HCl bis zur Sättigung ein, fügt nach kurzem Stehen k. W. hinzu und dunstet die entsäuerte äth. Lsg. ein, so hinterbleibt ein krystallisiertes Chlorid,  $C_9H_{16}OCl$  IV., das auf Ton getrocknet und aus Ä. umkrystallisiert, prismatische Krystalle vom F. 77—78° liefert; dieses Monohydrochlorid ist optisch inaktiv. Sättigt man dagegen eine Lsg. des Ketons in Eg. mit HCl, so läßt sich in entsprechender Weise ein anderes Chlorid der Zus.  $C_{18}H_{30}OCl_2$ , Krystalle aus Essigester, F. 124°, abscheiden, dem gemäß seiner B. nach der Gleichung  $2C_9H_{14}O + 3HCl = H_2O + C_{18}H_{30}OCl_2$  die Formel VI. zugeschrieben werden muß.



Spaltet man aus dem Monohydrochlorid,  $C_9H_{16}OCl$ , vom F. 77—78° durch Erwärmen mit dem doppelten Gewicht Dimethylanilin HCl ab, so erhält man in überwiegender Menge das  $\Delta^3$ -Isopropylhexenon III., das sich beim Regenerieren aus dem Semicarbazon mittels verd.  $H_2SO_4$  in das  $\Delta^3$ -Isopropylhexenon II. umlagert; in untergeordnetem Maße gegenüber dem Keton mit der Äthylenbindung im Ringe erfolgt auch die B. des Ketons mit semicyclischer Bindung, des von W. H. PERKIN jüngst beschriebenen (Journ. Chem. Soc. London 91. 1736; C. 1907. II. 1974) 4-Isopropylidenhexanons V. (F. des Semicarbazons 201°).

III. Über  $\Delta^2$ - (=  $\Delta^6$ -Isopropylhexenon. Das aus Sabinaketon erhaltliche Umwandlungsprod., dessen Semicarbazon bei 185° schm., läßt sich in äth. Lsg. zu einem gesättigten A. reduzieren, der sich, nachdem er durch vorsichtige Behandlung mit 1%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. bei 0° von anhaftenden ungesättigten Anteilen befreit wurde, durch Chromsäure zu einem gesättigten Keton,  $C_9H_{16}O$ , F. des Semicarbazons 190—191°, oxydieren läßt. Dadurch ist die Annahme, daß das hauptsächliche Umwandlungsprod. des Sabinaketons  $\Delta^3$ -Isopropylhexenon ist, wesentlich gestützt. Für dieses Keton, das übrigens eine  $H_2S$ -Verb. zu liefern vermag, wurde neuerdings beobachtet:  $K_{p,1}$ , 93—95°,  $D^{19}$ , 0,947,  $n_D^{20} = 1,4807$ ,  $\alpha_D = +2^\circ 15'$ ; es ist sehr empfindlich bei der Dest. unter gewöhnlichem Drucke (Kp. 217—221°, hauptsächlich 218—219°) und besitzt große Neigung zur Polymerisation, die bisher bei Ketonen noch nicht beobachtet worden ist. Man darf Isopropylhexenon selbst in äth. Lsg. z. B. nicht lange mit Potasche in Berührung lassen, sonst erhält man ein

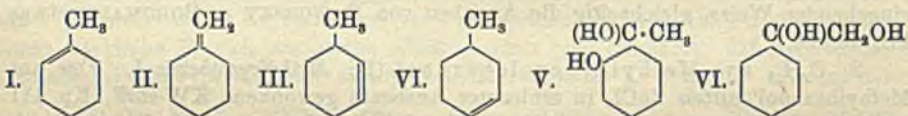


Polymerisationsprod.  $(C_9H_{14}O)_n$ , weiße Nadeln (aus Ä.), F. 156°; noch schneller verläuft der Prozeß bei Ggw. von festem KOH, besonders in Ggw. von etwas A. Die bei der Zerlegung des Sabinaketonsemicarbazons mit verd.  $H_2SO_4$  entstehenden nicht kristallisierten, zum Teil harzigen Substanzen, die die Ausbeute an Keton herabsetzen, dürften Prodd. der Selbstkondensation sein.

IV. Umsetzung von  $\Delta^1$ -Isopropylhexenon mit Magnesiumjodmethyl. 1. Synthese von  $\alpha$ -Phellandren. Die früher schon geäußerte Vermutung, daß Ketone, wie das Isopropylhexenon und -hexanon, vortreffliche Ausgangsmaterialien zur Synthese echter Terpene und Terpenderivate abgeben würden (LIEBIGS Ann. 343. 36), hat sich als richtig erwiesen; denn wenn man Isopropylhexenon mit Methylmagnesiumjodid umsetzt, so lassen sich aus dem nach der Zers. der Mg-Verb. durch Eis (ohne anzusäuern) gewonnenen Wasserdampfdestillat, schließlich durch fraktionierte Dest. im Vakuum, ein KW-stoff und ein Alkohol herausarbeiten. Der KW-stoff  $C_{10}H_{18}$ , Kp. 175–176° (unter teilweiser Zers.),  $D^{22}_4$  0,841,  $n_D^{20} = 1,4760$ ; F. des Nitrosits 113°, ist ein Gemenge von inaktivem  $\alpha$ -Phellandren mit wenig d-Phellandren, denn die aus dem Nitrosit durch alkoh. KOH entstehende Nitroverb. liefert bei der Reduktion mittels Eg. und Zinkstaub neben basischen Verb. i-Carvotanacetone. Da die Ausbeute an Nitrosit aus dem KW-stoff nicht sehr befriedigend ist, so ist es möglich, daß dem synthetisch gewonnenen Phellandren Isomere beigemischt sind.

2. Alkohol  $C_{10}H_{17}OH$ . Der neben dem KW-stoff entstehende Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ , Kp. 208–211°, Kp.<sub>10</sub> 92°,  $D^{19}_4$  0,9230,  $n_D^{19} = 1,4760$ , hat angenehm terpineolartigen Geruch u. ist schwach rechtsdrehend. Mit Carbanil liefert er kein kristallisierendes Urethan, bei gemäßigter Oxydation mit  $KMnO_4$  gibt er ein sirupöses, zum Teil erstarrendes Trioxyterpan, das bei weiterer Oxydation mit  $KMnO_4$  in dieselbe bei 189° schm. Säure  $C_{10}H_{18}O_6$  (LIEBIGS Ann. 356. 213; C. 1907. II. 1791) übergeht, wie das Trioxyterpan aus Terpinenol-(4). Für den Alkohol kommt besonders Formel VII. in Betracht; indessen ist es nicht ausgeschlossen, daß er von dem isomeren Terpinenol-(1) VIII. beigemischt enthält. (LIEBIGS Ann. 359. 265–86. 16/4. [9/2.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 91. Abhandlung. I. Studien über isomere Sechsering-Kohlenwasserstoffe. Aus zahlreichen bisher gemachten Beobachtungen muß man den Schluß ziehen, daß man zurzeit noch nicht in der Lage ist, allein auf Grund von Siedepunktangaben mit einiger Sicherheit zu sagen, welcher der isomeren cyclischen KW-stoffe  $C_7H_{12}$ , I.



bis IV., in der Hauptsache vorgelegen hat, um so mehr, als man bei der Darst. der KW-stoffe stets etwaige Isomerisation in Betracht ziehen muß; eine bestimmte isomere Modifikation ist also scharf nur durch ihr chemisches Verhalten zu erkennen. Ohne dieses diagnostische Hilfsmittel wird man auch bei diesen einfachsten Verbindungstypen ebenso wenig zur Klarheit gelangen, wie das bei den komplizierteren Terpentypen der Fall gewesen ist. Vf. hat deshalb versucht, schon bewährte Charakterisierungsmethoden auf die hier in Frage kommenden Verb. anzuwenden, um so Aufschluß zu erhalten über die Zus. von KW-stoff-Gemischen, die bei der  $H_2O$ -Abspaltung aus den entsprechenden Alkoholen entstehen.

Der KW-stoff I., das  $\Delta^1$ -Methylcyclohexen, ist früher schon dadurch scharf charakterisiert worden, daß er ein wl. Nitrosat (und ein Nitroschlorid) liefert,





welches sich durch Umsetzung mit Piperidin in ein bei 152–153° schm. Nitrolpiperidid, F. 152–153°, überführen läßt; außerdem ergibt er bei der Oxydation leicht  $\delta$ -Acetylvaleriansäure (F. des Semicarbazons 144–146°). Als weiteres Charakteristikum kann jetzt noch angegeben werden, daß sich der KW-stoff bei gemäßigter Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  zunächst in einen bei 67° schm. Glykol V. überführen läßt, der beim Erwärmen mit SS. 1,2-Methylhexanon liefert.

Auch der KW-stoff II., das Methenhexan, addiert, wie früher schon angegeben, leicht  $\text{NOCl}$ , das Additionsprod. liefert aber ein bei 127° schm. Nitrolpiperidid, das in A. leichter l. ist, als das Isomere vom F. 153°. Bei vorsichtiger Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entsteht auch aus ihm in guter Ausbeute ein Glykol VI., F. 76–77°, der beim Erwärmen mit SS. in Hexahydrobenzaldehyd übergeht. Bei weitergehender Oxydation gibt Methenhexan Cyclohexanon und aus diesem erhält man dann Adipinsäure.

Die KW-stoffe III. u. IV. entsprechend scharf zu charakterisieren, ist dagegen noch nicht gelungen.

1. Über Methencyclohexan (aus Cyclohexenessigsäure) II. Die bei 38° schm. Cyclohexenessigsäure liefert, vorausgesetzt, daß man kristallisierte, durch Dest. im Vakuum gereinigte und daher ganz trockne Säure zur  $\text{CO}_2$ -Abspaltung benutzt, diesen KW-stoff in guter Ausbeute; bei Verwendung wasserhaltiger S. erhält man dagegen leicht Methylhexen I. Für den KW-stoff wurde bei verschiedener Darst. neuerdings gefunden: Kp. 106°,  $D^{20} = 0,8020$ ,  $n_D^{20} = 1,4516$  u. Kp. 103°,  $D^{20} = 0,8040$ ,  $n_D^{20} = 1,4491$ ; beide Präparate verhielten sich chemisch ganz gleich.

Als neu wurde folgendes ermittelt: Das Nitrosochlorid des Methenhexans spaltet beim Erwärmen mit Na-Acetat und Eg. leicht  $\text{HCl}$  ab unter B. des *Aldoxims* VII., das sich, so dargestellt, zum Teil zum Erstarren bringen läßt; das feste Oxim schm. nach dem Umkrystallisieren aus Lg. bei 97–99° und gibt eine Benzoylverb. vom F. 101–102°. Beim Erwärmen mit SS. zerlegt sich das Oxim unter B. von *Tetrahydrobenzaldehyd*. Methencyclohexan addiert in Eisessigsig. leicht  $\text{HCl}$ , dabei entsteht ein unter gewöhnlichem Drucke zwischen 151 u. 152° unter Zers. sd. Chlorid; beim Erwärmen mit Eg.- $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt es das Acetat des Methyl-(1)-cyclohexanol-(1). Beim Kochen mit alkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geht der Methen-KW-stoff in  $\Delta^1$ -Methylcyclohexan über. Vf. geht dann noch auf eine vor kurzem von FAWORSKY u. BORGMANN veröffentlichte Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4863; C. 1908. I. 364) ein, in der die Ansicht ausgesprochen ist, daß erst die Genannten das Methencyclohexan kennen gelehrt hätten u. daß das Präparat, das Vf. früher in Händen hatte, unrein gewesen sei; er hält diese Annahme nicht für gerechtfertigt und begründet das in eingehender Weise, gleichzeitig die Angaben von FAWORSKY u. BORGMANN etwas kritisierend.

2.  $\text{C}_7\text{H}_{12}$ , aus Methyl-(1)-cyclohexanol-(1); *Methylcyclohexen* I. Der aus Methylhexanol mittels  $\text{ZnCl}_2$  in schlechter Ausbeute gewonnene KW-stoff, Kp. 111 bis 112°,  $D^{20} 0,8110$ ,  $n_D^{20} = 1,4496$ , liefert bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  (nach WAGNER) als flüchtiges Prod. eine Verb.  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ , Semicarbazon F. 202–203°, die unzweifelhaft identisch ist mit der auch bei der Oxydation der  $\Delta^1$ -Hexenessigsäure auftretenden Verb. gleicher Zus.; als nicht flüchtige Prodd. treten auf  $\delta$ -Acetylvaleriansäure neben kleinen Mengen einer zweibasischen Säure vom F. 144–146°, also wahrscheinlich Adipinsäure, sowie ein Glykol, das *Dioxy-(1,2)-methyl-(1)-cyclohexan* V., Kryställchen (aus Ä.), F. 67°. Dieser Glykol zerlegt sich beim Erwärmen mit Oxalsäurelsg., schneller beim Erwärmen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter B. von 1,2-Methylhexanon. Bemerkenswert ist, daß eine Zumischung dieses Glykols zu dem Isomeren vom F. 76–77° aus dem Methen-KW-stoff eine so starke Schmelzpunktsdepression hervorbringt, daß man aus einem stark mit  $\Delta^1$ -Methylhexen verunreinigten Methenhexan den Glykol vom F. 76–77° nur schwer würde herausarbeiten können.



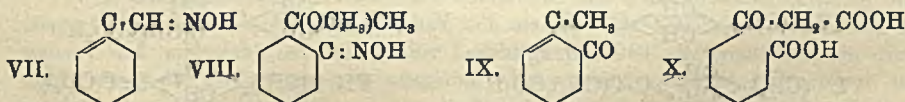
Außer durch die genannten Oxydationsprodd. wurde der zwischen 111 u. 112° ad. KW-stoff durch Darst. und Abwandlung des Nitrosochlorids als Methylcyclohexen charakterisiert. Eine neue Beobachtung wurde bei der Umsetzung des Nitrosochlorids mit Na-Methylat gemacht, dabei entsteht nämlich nicht nur das *Oxim des  $\Delta^1$ -Methylcyclohexenons*, F. 62—63°; Benzoylverb. Nadeln (aus Methylalkohol), F. 142 bis 143°, wl. in Methylalkohol, sondern auch das *methoxylierte Oxim VIII*, Täfelchen (aus Lg.), F. 64—65°; Benzoylverb. Blättchen (aus verd. Methylalkohol), F. 97 bis 98°, all. in Bzl., Lg. und Chlf. Dasselbe bei 62° schm. Oxim entsteht übrigens auch beim Umsetzen des Nitrosochlorids in Eisessigsig. mit Na-Acetat. Das aus dem Oxim durch Erwärmen mit  $H_2SO_4$  abgeschiedene  *$\Delta^1$ -Methylcyclohexenon IX*. sott bei 178—179° und hatte  $D^{20}$  0,966,  $n_D^{30} = 1,4833$ ; sein Semicarbazon schmolz bei sehr schnellem Erhitzen bei 211°, bei langsamerem bei 207—208° oder noch etwas niedriger. Bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in schwefelsaurer Lsg. wurde Glutarsäure erhalten.

Da der Kp. des aus Methyl-(1)-cyclohexanol-(1) durch  $H_2O$ -Abspaltung mit  $ZnCl_2$  erhaltenen KW-stoffes  $C_7H_{12}$  (= Tetrahydrotoluol) höher ist als derjenige des Toluols, so hat Vf. den KW-stoff aus dem Alkohol auch durch Erhitzen mit der doppelten Menge Phthalsäureanhydrid auf 120—125° im Wasserstoffstrom dargestellt; der Kp. wurde an diesem Präparat zu 106,5—107,5° ermittelt, im Verhalten des KW-stoffes konnte eine Verschiedenheit jedoch nicht festgestellt werden.

3.  $C_7H_{12}$  aus 1,4-Methylhexanol. Der aus 1,4-Methylhexanol durch Erwärmen mit  $ZnCl_2$  auf mindestens 140° entstehende KW-stoff  $C_7H_{12}$ , Kp. 106—107°,  $D^{20}$  0,7935,  $n_D^{20} = 1,4884$  liefert ein Nitrosochlorid und daraus ein Nitrolpiperidid vom F. 152°, sowie bei der Oxydation inaktive  $\beta$ -Methyladipinsäure, ist also ein Gemenge von  $\Delta^1$ - und  $\Delta^3$ -Methylhexen I. u. IV. Ob auch  $\Delta^3$ -Methylcyclohexen in dem Gemenge vorhanden ist, muß noch dahingestellt bleiben.

4.  $C_7H_{12}$  aus 1,2-Methylhexanol. Das aus 1,2-Methylhexanon in äth. Lsg. durch Reduktion mit Natrium dargestellte Methylhexanol liefert beim Erwärmen mit  $ZnCl_2$  in mäßiger Ausbeute einen KW-stoff  $C_7H_{12}$ , Kp. 106—108°,  $D^{17}$  0,7990,  $n_D^{17} = 1,4428$ , der in guter Ausbeute das Nitrosochlorid u. Nitrolpiperidid des  $\Delta^1$ -Methylhexens gibt, also jedenfalls überwiegend aus diesem KW-stoff besteht.

II. Über die Oxydation der  $\Delta^1$ -Cyclohexenessäure vom F. 38°. Wird Cyclohexenessäure 2 Stdn. lang mit KOH gekocht, so bildet sich nicht  $\Delta^{17}$ -Cyclohexenessäure vom F. 91°, eine Isomerisation der niedrig schm. S. bei der Behandlung mit alkal. Oxydationsmitteln in der Kälte ist also nicht wahrscheinlich. Unter den nicht flüchtigen sauren Oxydationsprodd. wurde  $\delta$ -Acetylvaleriansäure (Semicarbazon, Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 144—145°) nachgewiesen, deren reichliche B. sich am besten erklärt, wenn man annimmt, daß intermediär entweder  $\Delta^1$ -Methylhexen oder eine  $\beta$ -Ketodicarbonsäure X. entsteht. Die bei der



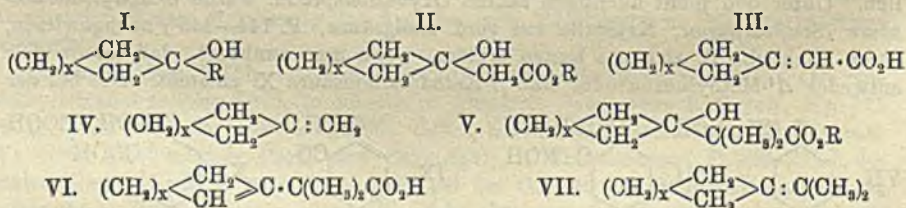
Oxydation der Cyclohexenessäure in geringer Menge auftretende, schon wiederholt beobachtete *Verb.  $C_7H_{10}O$* , die, aus dem Semicarbazon, F. 202—204°, mittels Oxalsäurelsg. regeneriert, Kp. 172—174°,  $D^{17}$  0,9445 und  $n_D^{17} = 1,4719$  hat, ist weder Tetrahydrobenzaldehyd, noch auch  $\Delta^1$ -Methylcyclohexenon; sie liefert ein *Oxim*, Krystalle (aus Methylalkohol), F. 90—91°, dessen Benzoylverb. bei 116—117° schmilzt.

III. Über das Verhalten des  $\beta$ -Cyclohexyläthylamins gegen salpetrige Säure. Das aus Cyclohexylessäureamid darstellbare *Cyclohexylaceto-*



nitril,  $C_6H_{11} \cdot CH_2CN$ , Kp.  $215^\circ$ ,  $D^{18}$  0,913,  $n_D^{18} = 1,4575$ , geht bei der Reduktion in  $\beta$ -Cyclohexyläthylamin, Kp.  $188-189^\circ$ ,  $D^{19}$  0,8700,  $n_D^{19} = 1,4647$ , über. Wird diese Base mit salpetriger S. umgesetzt, einmal, indem das neutrale Chlorhydrat der Base mit 1 Mol.  $NaNO_2$ -Lsg. versetzt und die Zers. des entstandenen Nitrits durch wenig Essigsäure eingeleitet, andermal, indem eine Lsg. der freien Base in überschüssiger Essigsäure mit 1 Mol.  $NaNO_2$ -Lsg. erwärmt wird, so entsteht in beiden Fällen wenig KW-stoff, Cyclohexyläthylen,  $C_6H_{11} \cdot CH : CH_2$ , und ein Gemenge eines primären mit einem sekundären A., die aber beide noch den Sechsering enthalten; ein dem Siebenringsystem zugehöriger A., dessen B. vermutet wurde, trat bei der Rk., soweit sich beobachten ließ, nicht auf. Für die beiden bei der Umsetzung des Amins gleichzeitig entstehenden Alkohole darf man, wie sich aus den Oxydationsprodd. des Gemisches — einerseits Cyclohexylacetaldehyd (Semicarbazon F. 132—134°) und Cyclohexylessigsäure, andererseits Cyclohexylmethylketon (Semicarbazon F. 172 bis 173°), sowie schließlich auch Adipinsäure — ergibt, die Formeln  $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$  und  $C_6H_{11} \cdot CH(OH)CH_3$  annehmen. (LIEBIGS Ann. 359. 287—316. 16/4. [17/2.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ. HELLE.

O. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 92. Abhandlung. Über die Darstellung von Ringkohlenwasserstoffen mit semicyclischer Bindung und deren Verwendung zu neuen Synthesen. Aus den Arbeiten des Vfs. über die Synthese ungesättigter cyclischer KW-stoffe (LIEBIGS Ann. 314. 147; 323. 135; 343. 28; 345. 139; 347. 316; 353. 284; 357. 49; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2504; C. 1901. I. 389; 1902. II. 841; 1906. I. 352. 1250; II. 599.; 1907. II. 236. 1976; 1906. II. 608) hat sich folgendes ergeben: Wenn man mit Hilfe der GRIGNARDSchen Rk. aus cyclischen Ketonen tertiäre Alkohole der allgemeinen Formel I. aufbaut u. diesen W. entzieht, so verlegt sich die entstehende Äthylenbindung vorzugsweise in den Kern, es entstehen also ringungesättigte KW-stoffe. Kondensiert man dagegen dieselben Ketone mit Bromessigester bei Ggw. von Zink u. behandelt die entstandenen Oxy Säureester II. mit  $KHSO_4$ , so verlegt sich die Äthylenbindung auch gern in die Seitenkette. Sofern ungesättigte Säuren III. entstanden sind, liefern diese, unter richtigen Bedingungen trocken destilliert, glatt Methenkohlenwasserstoffe IV. Aber selbst wenn die ursprünglich entstehenden SS. die Äthylenbindung im Kern haben, zeigt sich Neigung dafür, daß bei höherer Temperatur die Äthylenbindung sich in die Seitenkette verlegt. Diese Verlegung wird auch dann bevorzugt, wenn eine längere, Carboxyl enthaltende Seitenkette an das ursprüngliche



Ketonradikal angegliedert wird. Wenn unter Anwendung von Bromisobuttersäureester Oxy Säureester der Formel V. entstehen, so können diese natürlich nur nach der Ringseite hin Wasser verlieren; wenn aber die betreffenden so entstandenen ungesättigten Säuren VI. bei höherer Temperatur  $CO_2$  abspalten, so tritt, soweit bisher beobachtet, Bindungsverschiebung ein, und man erhält gleichfalls KW-stoffe mit semicyclischer Bindung der Formel VII. Immerhin sind bestimmte Versuchsbedingungen einzuhalten, damit die Verlegung der Doppelbindung in die Seitenkette erfolgt.



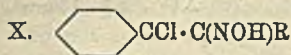
Es hat sich ferner nachweisen lassen, daß sich die semicyclische Bindung beim Kochen mit Mineralsäuren in den Kern verlegt, u. weiterhin hat es sich bestätigt, daß die KW-stoffe mit semicyclischer Bindung wässerigen Säuren gegenüber labil, bei höherer Temperatur dagegen ziemlich stabil sind; alle KW-stoffe mit semicyclischer Bindung lassen sich also zu Isomeren invertieren. Die Isomerisation erfolgt aber nicht immer mit gleicher Leichtigkeit und Vollständigkeit. Bei semicyclischer Äthylenbindung besitzenden KW-stoffen mit längerer Seitenkette bleibt noch zu ermitteln, ob die Verlegung der Doppelbindung nicht auch innerhalb der Seitenkette erfolgen kann.

Bezüglich der technischen Seite der erwähnten zweiten Art von Synthesen bespricht Vf. die Reinheit der anzuwendenden Ketone, die Verwendung von Bzl. als Verdünnungsmittel, die Isolierung der Oxyester, die zur  $H_2O$ -Abspaltung aus ihnen in Betracht kommenden Reagenzien, den für die ungesättigten SS. notwendigen Reinheitsgrad, wenn sie zur Darst. semicyclischer KW-stoffe benutzt werden sollen, sowie die Ausführung dieser Operation, die Verunreinigung der ungesättigten SS. durch Lactone, sowie endlich die Nebenprodd., die bei dem Kondensationsverf. gelegentlich aus den angewandten Komponenten für sich entstehen.

An zwölf untersuchten semicyclischen KW-stoffen, die auf dem erörterten Wege gewonnen worden sind — die Möglichkeit, daß sie Isomere enthalten haben könnten, wird zugegeben; die Frage nach der Einheitlichkeit der gewonnenen Substanzen hat für den vorliegenden Zweck der Unters., nämlich die Ggw. semicyclischer KW-stoffe auch in Gemischen diagnostizieren zu können, nur insofern Bedeutung, als Beimengungen die physikalischen Eigenschaften der KW-stoffe gelegentlich merklich beeinflußt haben könnten — bespricht Vf. die beobachteten physikalischen Eigenschaften, insonderheit Dichte und Mol.-Refr. Auffallend ist, daß die DD. der einfachen, nicht methylierten Verbb. ausnahmsweise höher gefunden worden sind als diejenigen der im Ring methylierten höheren Homologen. Da auch die Dichte des Cyclohexanons höher ist als die der Methylhexanone, und die des Cyclopentanons höher als die der Methylpentanone, so macht sich der Einfluß des doppelt gebundenen Sauerstoffs auf die D. in gleicher Weise bemerkbar, wie der einer semicyclisch gebundenen Gruppe,  $:CH_2$ ,  $:CHR$  oder  $:CR_2$ , und fällt für das einfache Ringsystem so stark ins Gewicht, daß durch die Einführung von KW-stoffradikalen in den Ring die D. nicht erhöht, sondern herabgedrückt wird.

Die Mol.-Refr. der zwölf KW-stoffe liegt ausnahmslos über der theoretisch berechneten (durchschnittlich um 0,5 Einheiten); es bestätigt sich also die vom Vf. früher schon gefundene Gesetzmäßigkeit, wonach das Vorhandensein einer semicyclischen Bindung die Mol.-Refr. erhöht. Sobald durch Inversion die Äthylenbindung in den Ring verlegt wird, wird der Brechungsexponent kleiner und die Mol.-Refr. normal, womit gleichzeitig meist ein Fallen des Kp. einzutreten pflegt.

Was das chemische Verhalten der KW-stoffe mit semicyclischer Bindung und längerer Seitenkette anbelangt, so hat sich als ein charakteristisches Merkmal ergeben, daß sie nicht nur mit großer Leichtigkeit  $NOCl$  addieren, sondern diese Additionsprodd. auch besonders ausgiebig abzuscheiden erlauben. Besonders bemerkenswertes Verhalten zeigen aber die  $NOCl$ -Additionsprodd. der KW-stoffe vom Typus VIII., IX. usf.; diese Verbb. sind zunächst blaue, mit Wasserdampf unzera.

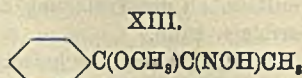
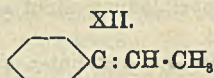
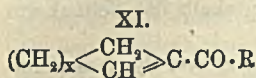


und zl. flüchtige Öle, die, zum Teil wenigstens, nach einiger Zeit in gut krystallisierte, gleichfalls mit Wasserdampf flüchtige, farblose (sonst aber auch bläulich gefärbte), isomere Verbb. übergehen. Bemerkenswert ist ferner, daß alle diese flüchtigen N- u. Cl-haltigen Prodd., namentlich in Dampfform, ausgesprochenen Campher-



geruch besitzen. Eine andere Eigentümlichkeit der NOCl-Additionsprodd. der semicyclischen KW-stoffe ist die, daß sie bei Einw. von Na-Methylat in methylalkoh. Lsg. besonders leicht Chlor gegen OCH<sub>3</sub> austauschen und so Veranlassung zur B. von Methoxyloximen und weiterhin auch Methoxylketonen geben.

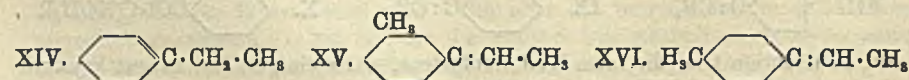
Die in guter Ausbeute erhältlichen Nitrosochloride der semicyclischen KW-stoffe der Formel X. sind ein vorzügliches Ausgangsmaterial zur *Synthese tetrahydrierter extracyclischer Sechsringketone*, XI., nur darf man natürlich nicht Natrium-



methylat zur Abspaltung von HCl benutzen, ebensowenig wie das in ähnlichem Falle früher mit Erfolg benutzte Dimethylanilin, sondern muß die Verb. in Eisessigs. mit Na-Acetat kochen; nach erfolgter Rk. braucht man die Oxime nicht erst zu isolieren, sondern man kann nach Zusatz von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Dampf destillieren und erhält dann sogleich die gewünschten Ketone, teils gel., teils suspendiert in der verd. Essigsäure. Diese ungesättigten extracyclischen Ketone lassen sich zu gesättigten Alkoholen reduzieren, die durch Oxydation völlig hydrierte Ketone liefern; ferner lassen sich die Tetrahydroketone zu aromatischen Ketonen abbauen, u. schließlich lassen sich die extracyclischen Ketone mit Hilfe der GRIGNARDSchen Rk. in tertiäre Alkohole überführen, die bei der H<sub>2</sub>O-Abspaltung wieder KW-stoffe liefern.

I. Kondensation von Cyclohexanon mit  $\alpha$ -Brompropionsäureester, mitbearbeitet von Edgar Evans. Der bei der Kondensation entstehende Oxyester, *Cyclohexanol- $\alpha$ -propionsäureester*, Kp<sub>10</sub>. 135—136°, Kp<sub>12</sub>. 125—127°, liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit 2 Tln. KHSO<sub>4</sub> auf 150° den ungesättigten Ester, Kp<sub>12</sub>. 108 bis bis 112°; die daraus bei der Verseifung entstehende *Cyclohexenpropionsäure*, Kp<sub>12</sub>. 148—150°, zerfällt bei langsamer Dest. unter gewöhnlichem Drucke unter B. von *sem.-Cyclohexenäthan (Äthylidencyclohexan)* XII., Kp. 137—138°, D<sup>19</sup>. 0,8230, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4631, resp. D<sup>20</sup>. 0,8225, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4631. *Nitrolpiperidid* (aus dem Nitrosochlorid in üblicher Weise gewonnen), Krystalle (aus Methylalkohol), F. 116—117°. Beim Erwärmen des Nitrosochlorids mit Na-Methylat in methylalkoh. Lsg. entsteht das *Methoxyloxim* XIII., F. 85—86°, beim Erwärmen mit Dimethylanilin bildet sich neben *Tetrahydroacetophenon* auch Acetophenon, während man, wenn die HCl-Abspaltung in Eisessigs. durch Na-Acetat bewirkt wird, nur die tetrahydrierte Verb. erhält. Das aus dem Semicarbazon, F. 220—221°, mittels Oxalsäurelsg. regenerierte Keton hat Kp. 201—202°, D<sup>20</sup>. 0,9655 u. n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4881; sein Oxim, Krystalle aus Lg. und Bzl., schm. bei 99°. Wird das Keton in alkohol. Lsg. mit Na reduziert, der zunächst entstehende A. durch 2%ig. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. in der Kälte von ungesättigten Anteilen befreit, so gelangt man durch Oxydation mit der berechneten Menge CrO<sub>3</sub> zum *Hexahydroacetophenon*, Semicarbazon, F. 177°; p-Nitrophenylhydrazon, Krystalle (aus A.), F. 154°.

Wird Äthylidenhexan mindestens 6 Stdn. lang mit alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (auf 4 Tln. KW-stoff 1 Tl. A. u. 1 Tl. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, D. 1,64) erwärmt, so geht es nach gemeinschaftlich mit Paul Mendelsohn-Bartholdy angestellten Vers. vornehmlich in *A<sup>1</sup>-Äthylcyclohexen* XIV., Kp. 134—136°, D<sup>19</sup>. 0,8235, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4591, über. Das aus seinem



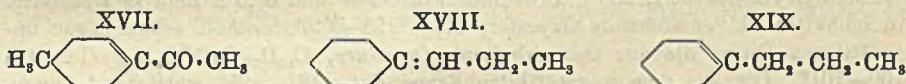
Nitrosochlorid gewonnene *Nitrolpiperidid* schm. bei 149°, das durch HCl-Abspaltung mittels Na-Acetat gewonnene Ketonoxim bei 57°; das Keton selbst siedete bei 195 bis



200° und gab ein Semicarbazon vom F. 175°. Im übrigen erwies sich, wie ein Vergleich ergab, dieser KW-stoff als identisch mit demjenigen, den SABATIER und MAILHE aus Äthyl-(1)-cyclohexanol-(1) durch Erwärmen mit ZnCl<sub>2</sub> erhielten (C. 1904. II. 219).

II. Kondensation von aktivem Cyclo-1,3-methylhexanon mit  $\alpha$ -Brompropionsäureester, mitbearbeitet von Edgar Evans. Der aus 100 g Cyclo-1,3-methylhexanon, 162 g Brompropionsäureester u. 59 g Zn gewonnene Oxyester, Kp<sub>13</sub>. 133—135°, ergibt einen ungesättigten Ester vom Kp<sub>13</sub>. 115—117° und eine ungesättigte S., C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, vom Kp<sub>17</sub>. 155—157°. Aus dieser entsteht durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung das *sem.-1,3-Cyclomethylhexenäthan* [Methyl-(1)-äthyliden-(3)-cyclohexan] XV., Kp. 153°, D. 0,813, n<sub>D</sub> = 1,4584; er ist stark linksdrehend. *Nitrolpiperidid*, F. 100—101°.

III. Kondensation von Cyclo-1,4-methylhexanon mit  $\alpha$ -Brompropionsäureester, mitbearbeitet von Edgar Evans. Der unter denselben Verhältnissen, wie das 1,3-Isomere, gewonnene Oxyester, Kp<sub>13</sub>. 134—136°, gibt den *1,4-Cyclomethylhexen- $\alpha$ -propionester*, Kp<sub>13</sub>. 114—116°, und die zum Teil erstarrende, nach dem Abpressen bei 103—104° schm. ungesättigte S., Kp<sub>13</sub>. 152—154°. Diese liefert bei der trocknen Dest. das *1,4-Methylcyclohexenäthan* [Methyl-(1)-äthyliden-(4)-cyclohexan] XVI., Kp. 156°, D<sup>20</sup>. 0,811, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4571, resp. D<sup>19</sup>. 0,8125, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4581. Aus dem in guter Ausbeute entstehenden Nitrosochlorid wurden gewonnen



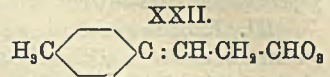
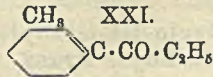
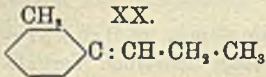
durch Umsetzung mit Piperidin das *Nitrolpiperidid* von nicht ganz konstantem F. (beobachtet 127—128° u. 133—134°), sowie durch HCl-Abspaltung mittels Na-Acetat und Eg. das entsprechende *Oxim*, Krystalle (aus Lg.), F. 117°. Letzteres liefert bei der Spaltung das anisartig riechende *Tetrahydro-p-acetolulol* XVII., Kp. 212 bis 214°, D<sup>20</sup>. 0,942, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4782; Semicarbazon, F. 220°. Das daraus dargestellte gesättigte Keton gab beim Behandeln mit Na-Hypobromitlg. neben Bromoform Hexahydrotoluylsäure, woraus sich ergibt, daß das Ausgangsmaterial eine semicyclische Bindung besitzen muß; doch ist zu vermuten, daß es, wie der unscharfe F. des Nitrolpiperidids zeigt, nicht ganz einheitlich gewesen ist.

IV. Kondensation von Cyclohexanon mit Normal- $\alpha$ -brombuttersäureester, mitbearbeitet von J. B. Churchill u. Mahlon Rentschler. Der aus 105 g Hexanon, 210 g Brombuttersäureester, 70 g Zink und 400 g Bzl. gewonnene Oxyester, Kp<sub>13</sub>. 145—155°, geht durch H<sub>2</sub>O-Abspaltung in den ungesättigten Ester, Kp<sub>14</sub>. 122—127°, und dieser durch Verseifen in die ungesättigte S. über. Die aus letzterer durch Addition von HBr entstehende gebromte *Säure* C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br, Krystalle (aus Ä.), schm. bei 107—108°. Aus der ungesättigten S. erhält man in üblicher Weise das *sem.-Cyclohexenpropan* XVIII., Kp. 157—158°, D<sup>19</sup>. 0,8210, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4631; *Nitrosochlorid*, Prismen (aus Bzl.), F. 119°; *Nitrolpiperidid*, Krystalle (aus Methylalkohol), F. 123°; *Methoxyloxim*, gut ausgebildete Krystalle (aus Methylalkohol), F. 100—101°. Die aus dem Nitrosochlorid durch Umsetzung mit Dimethylanilin, resp. Na-Acetat u. Spaltung der Oxime erhaltenen Ketone scheinen, wie sich aus den FF. der daraus dargestellten Semicarbazone ergibt, verschieden zu sein. Kocht man das Cyclohexenpropan 10 Stunden lang mit alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so lagert es sich in  *$\Delta^1$ -Propylhexen* XIX., Kp. 154—156°; *Nitrosochlorid*, F. 104°, *Nitrolpiperidid*, F. 126—128°, um, und dieses ist, wie ein Vergleich zeigte, identisch mit demjenigen Propylhexen, das SABATIER u. MAILHE aus dem aus Cyclohexanon u. n-Propyljodid nach GRIGNARD dargestellten Carbinol erhielten (C. 1904. II. 219).

V. Kondensation von aktivem 1,3-Methylhexanon mit Normal-



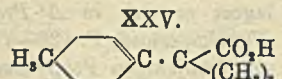
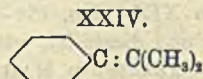
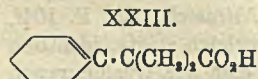
$\alpha$ -brombuttersäureester, mitbearbeitet von **Mahlon Rentschler**. Der aus 100 g 1,3-Methylhexanon, 176 g Brombuttersäureester, 400 g Bzl. und 59 g Zink dargestellte Oxyester,  $K_{P_{15}}$ . 165—170°, liefert einen ungesättigten Ester vom  $K_{P_{13}}$ . 135—140°. Die ungesättigte S. liefert das *sem.-1,3-Cyclomethylhexenpropan* XX.,  $K_{P_{13}}$ . 170—173°,  $D^{19}$ . 0,814,  $n_D^{19} = 1,4591$ ,  $[\alpha]_D = -34^{\circ}28'$ , bezw.  $-32^{\circ}3'$  (100 mm-Rohr). *Nitrolpiperidid*, F. 96°. Spaltet man aus dem in reichlicher Menge entstehenden Nitrosochlorid mittels Dimethylanilin HCl ab, so zeigt sich beim Zerlegen der Oxime, daß ein Gemisch von Ketonen vorliegt, in dem sich *m*-Tolyläthylketon nachweisen läßt; offenbar hat also das ursprünglich entstandene hydrierte Keton entweder bei der Spaltung des Nitrosochlorids oder bei der Einw. der spaltenden  $H_2SO_4$  Wasserstoff verloren und ist in das aromatische Keton übergegangen. Bei



der HCl-Entziehung mittels Na-Acetat entsteht aber die erwartete Tetrahydroverb. XXI., die, aus dem Semicarbazon, F. 193—194°, mittels Oxalsäure regeneriert, bei 220—222° siedet und  $D^{20}$ . 0,9345,  $n_D^{20} = 1,4807$  hat.

VI. Kondensation von 1,4-Methylhexanon mit Normal- $\alpha$ -brombuttersäureester, mitbearbeitet von **Mahlon Rentschler**. Der aus 116 g 1,4-Methylcyclohexanon, 205 g Brombuttersäureester und 68,5 g Zink in Benzollsg. in lebhafter Rk. entstehende Oxyester,  $K_{P_{10}}$ . 138—140°, enthält schon etwas ungesättigten Ester; die aus ihm erhaltene *Oxysäure*,  $C_{16}H_{18}(OH)CO_2H$ , schm. bei 100—101°. Die aus dem ungesättigten Ester,  $K_{P_{10}}$ . 121—125°, entstehende ungesättigte S.,  $K_{P_{10}}$ . 154—158°, ist fl. und liefert bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck *sem.-1,4-Methylcyclohexenpropan* XXII.,  $K_{P_{10}}$ . 175—177°,  $D^{19}$ . 0,8135,  $n_D^{19} = 1,4516$ . Der KW-stoff war jedoch nicht einheitlich, denn er lieferte bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  neben reichlichen Mengen 1,4-Methylhexanon in geringer Menge eine Ketosäure, jedenfalls aber überwiegend in ihm der semicyclische KW-stoff. Das in guter Ausbeute entstehende Nitrosochlorid hatte denn auch, ebenso wie das Nitrolpiperidid, keinen konstanten F.; beobachtet wurden 132—137°, 135—140°, 138—141°, bezw. 116—135°, 138—145°, 143—150°, 150—152°. Andererseits aber zeigte das aus dem Nitrosochlorid und Na-Acetat gewinnbare Oxim einen glatten F. 105—106°; das durch Spaltung aus ihm dargestellte ungesättigte Keton sott bei 230—231 ( $D^{20}$ . 0,952,  $n_D^{20} = 1,4947$ ) und gab ein gut bei 183—184° schm. Semicarbazon. Da das durch Reduktion aus dem ungesättigten Keton erhaltliche gesättigte (Semicarbazon, F. 178—179°) durch Natriumhypobromitlg. zu einer einbasischen S.,  $C_8H_{14}O_2$ , oxydiert wird, so ist anzunehmen, daß das Keton im wesentlichen aus einem extracyclischen bestanden hat, daß also die Rk. in der angenommenen Richtung verlaufen war.

VII. Kondensation von Cyclohexanon mit Bromisobuttersäureester, mitbearbeitet von **Heinrich Mallison**. Die Kondensation des Ketons (44 g) mit dem gebromten Ester (88 g) verläuft bei Ggw. von Bzl. (180 g) u. Zink (29 g) manchmal wenig vollständig; der Oxyester,  $K_{P_{14}}$ . 125—135°, liefert nach  $H_2O$ -Abspaltung u. Verseifung die *ungesättigte Säure* XXIII., Prismen (aus Lg.), F. 71—72°,  $K_{P_{13}}$ . 146—152°, die bei der Dest. unter Atmosphärendruck in *Isopropylidencyclohexan* XXIV.,  $K_{P_{13}}$ . 160—161°,  $D^{20}$ . 0,836,  $n_D^{20} = 1,4723$ , übergeht, das in fl. Luft

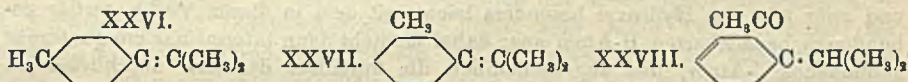


krystallinisch erstarrt. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht aus ihm neben



einem Glykol, F. 82°, reichlich Cyclohexanon. Das *Nitrosochlorid* des KW-stoffs ist ein mit Wasserdampf leicht flüchtiges, nach Campher riechendes, tiefblau gefärbtes Öl, das allmählich zu farblosen Krystallen, F. etwa 83°, erstarrt. Isopropylidenhexan lagert sich beim Erwärmen mit alkoh.  $H_2SO_4$  teilweise in  $\Delta^1$ -Isopropylhexen, Kp. 155—157°,  $D^{20}$  0,829,  $n_D^{20} = 1,4606$ , um, das sofort ein festes, weißes *Nitrosochlorid* vom F. 129—130° liefert. Beim Erwärmen des Nitrosochlorids mit alkoh. Piperidinlsg., sowie mit Na-Acetat und Eg. erhält man das Oxim des Isopropyl-(1)-hexenons-(2), F. 72°. Isopropylhexen ist übrigens auch nach dem Verf. von SABATIER u. MAILHE aus Cyclohexyldimethylcarbinol erhältlich (C. 1904. II. 704).

VIII. Kondensation von 1,4-Methylcyclohexanon mit Bromisobuttersäureester, mitbearbeitet von J. B. Churchill. Zur Anwendung gelangten 25 g 1,4-Methylhexanon, 44 g gebromter Ester, 100 cem Bzl. und 15 g Zinkspäne. Der aus dem Oxyester, Kp<sub>16</sub>. 148—150°, entstehende 1,4-Methylcyclohexenisobuttersäureester, Kp<sub>18</sub>. 125—126°, gibt beim Verseifen die 1,4-Methylcyclohexenisobuttersäure XXV., F. 95—96°; HBr-Additionsprod. F. (schnell erhitzt) 120—122°. Bei der  $CO_2$ -Abspaltung aus der S. erfolgt gleichzeitig auch eine Bindungsverschiebung, so daß der entstehende KW-stoff nicht einheitlich ist, wie sich aus den bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ -Lsg. entstehenden Prodd., Aceton, 1,4-Methylhexanon u.  $\beta$ -Methyladipinsäure, ergibt; er enthält aber das  $\Delta^{4(6)}$ -Menthen (Dihydroterpinolen) XXVI., Kp. 172—174°,  $D^{21}$  0,831,  $n_D^{21} = 1,4647$ , das ein anfangs blaugefärbtes, öliges Nitrosochlorid, das



allmählich zu weißen Krystallen vom F. 101—103° erstarrt, liefert. HCl absplattendes Mittel ergeben daraus kein Oxim, wohl aber entsteht bei der Reduktion daraus eine noch nicht näher untersuchte Base. Durch Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  wird das  $\Delta^{4(6)}$ -Menthen in  $\Delta^3$ -Menthen umgelagert, dessen Nitrosochlorid bei HCl-Abspaltung Menthenonoxim gibt.

IX. Kondensation von 1,3-Methylcyclohexanon mit Bromisobuttersäureester, mitbearbeitet von J. B. Churchill. Oxyester, Kp<sub>14</sub>. 134—136°; der daraus entstehende 1,3-Methylcyclohexenisobuttersäureester hat Kp<sub>16</sub>. 118—125° und die zugehörige S. Kp<sub>14</sub>. 165—168°. Ihr HBr-Additionsprod. schm. bei 115—117°. Neben der ungesättigten S. erhält man als Prod. der Einw. von Zink auf Bromisobuttersäureester etwas Tetramethylbernsteinsäure. Die 1,3-Methylcyclohexenisobuttersäure verhält sich genau wie die 1,4-Säure, auch sie liefert bei der Dest. einen nicht ganz einheitlichen KW-stoff, der das  $\Delta^{3(6)}$ -*m*-Menthen XXVII., Kp. 173 bis 175°,  $D^{20}$  0,8250,  $n_D^{20} = 1,4670$ , enthält. Sein Nitrosochlorid ist ebenfalls ein blaues Öl, das Neigung zum Erstarren zeigt; durch alkoh.  $H_2SO_4$  wird der KW-stoff in einen isomeren vom Kp. 164—168°,  $D$  0,82 und  $n_D = 1,4561$ , invertiert, dessen festes Nitrosochlorid beim Behandeln mit Na-Methylat das Oxim des Menthenons der *m*-Reihe XXVIII. gibt; letzteres hat Kp. 208—209°,  $D^{20}$  0,9202,  $n_D^{20} = 1,4749$ ; Semicarbazon, F. 150—151°, und läßt sich in alkoh. Lsg. durch Na zum Menthol der *m*-Reihe, Kp. gegen 215°, reduzieren.

X. Kondensation von 1,2-Methylcyclohexanon mit Bromisobuttersäureester, mitbearbeitet von J. B. Churchill. Die 1,2-Methylcyclohexenisobuttersäure, Kp<sub>16</sub>. 162—164°, liefert bei der Dest. *o*-Menthen, Kp. 160—162°,  $D^{20}$  0,8345,  $n_D^{20} = 1,4670$ , bei dessen Oxydation mit  $KMnO_4$  *o*-Methylhexanol entsteht. Das Nitrosochlorid ist blaugefärbt, mit Wasserdampf flüchtig und setzt nach einigen Tagen Krystalle ab. Bei der Behandlung mit alkoh.  $H_2SO_4$  erleidet der KW-stoff

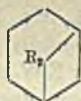


keine sehr merkbare Veränderung. (LIEBIGS Ann. **360**, 26–81, 9/5. [23/2.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

**O. Wallach**, *Über Bindungsauflösung unter Wasseraddition bei Terpenverbindungen*. Vf. hat den Vers. gemacht, verschiedene Verbb. in bezug auf ihre Fähigkeit,  $H_2O$  additionell aufnehmen zu können, zu vergleichen. Um das zu können, war es vor allem nötig, unter stets gleichen Bedingungen zu arbeiten. Als Hydratationsmittel kam stark verd. (3–5%ig.) wss.  $H_2SO_4$  in großem Überschusse bei gewöhnlicher Temperatur zur Anwendung, und die Rk. wurde auf der Schüttelmaschine je nach Erfordernis in Stunden oder Tagen durchgeführt; nach ihrer Beendigung wurde vorsichtig mit Alkali neutralisiert und das Reaktionsprod., falls es flüchtig war, mit Wasserdampf abgetrieben, sonst aber extrahiert, und von unverändert gebliebenem Material durch fraktionierte Dest. oder Krystallisation getrennt. Eine gewisse Ungleichheit der Versuchsbedingungen ist indessen nicht zu umgehen, da die Löslichkeit verschiedener Körper in verd.  $H_2SO_4$  verschieden ist und sich von ihr eine Erleichterung oder Erschwerung der  $H_2O$ -Aufnahme erwarten läßt, obwohl die Löslichkeit dabei nicht allein ausschlaggebend sein kann.

Als sehr bemerkenswertes Ergebnis der Verss. ist zu verzeichnen, daß der eigentlichen Hydratation in manchen Fällen, wie z. B. beim Sabinen- und Pinenhydrat, eine Bindungsverschiebung vorhergeht; daraus folgt, daß diese gesättigten AA. in Berührung mit selbst sehr verd. k.  $H_2SO_4$  zunächst ein Mol.  $H_2O$  abspalten, und zwar tritt das Hydroxyl besonders leicht mit dem in diesen Verbb. tertiär gebundenen benachbarten H-Atom aus; dabei entsteht dann intermediär ein quaternär gebundenes C-Atom, das augenscheinlich die Stabilität des sich anschließenden Drei- oder Vierringsystems ganz außerordentlich herabsetzt, so daß dann leicht unter  $H_2O$ -Aufnahme Ringsprengung erfolgt. Mit dieser Deutung steht allerdings die relativ große Beständigkeit des Nopinols im Vergleiche mit derjenigen des Homonopinols (Pinenhydrats) nicht im Einklang, aber es ist wohl möglich, daß in sekundären AA. das Hydroxyl viel fester gebunden ist, als in tertiären, und daß darum der die Rk. einleitende  $H_2O$ -Austritt viel schwerer erfolgt. Jedenfalls aber haben die nachfolgend beschriebenen Verss. ergeben, daß in bicyklischen Systemen die Ortstellung bestimmter Elemente (Sauerstoff) oder Radikale (OH,  $CH_3$ ) oder Doppelbindungen auf die Leichtigkeit der Ringsprengung unter  $H_2O$ -Aufnahme von bestimmendem Einflusse ist.

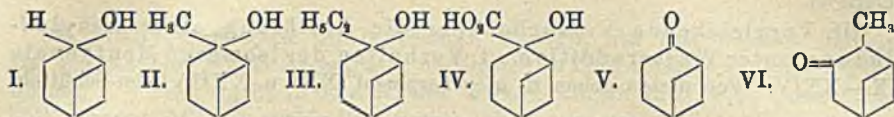
**I. Vergleichende Versuche über die Auflösbarkeit des Vierrings unter Wasseraddition bei Verbindungen vom nebenstehenden Typus.**



1. *Nopinol*. I. Krystallisiertes  $\alpha$ -Nopinol löst sich wohl bei andauerndem Schütteln in 3%ig.  $H_2SO_4$ , bleibt aber selbst bei wochenlangem Schütteln damit ganz unverändert. Flüssiges  $\beta$ -Nopinol verhält sich ähnlich. — 2. *Methylnopinol (Pinenhydrat)* II. geht bei 2–3-stgd. Schütteln mit verd. Säure quantitativ in Terpinhydrat über; als Zwischenprod. tritt dabei ein stark *linksdrehendes*  $\alpha$ -Terpineol, F. 37–38°, Kp. 218 bis 219°;  $[\alpha]_D = -106^\circ$  (in Ä.;  $p = 16,34\%$ ,  $t = 16^\circ$ ) auf, das sich fassen läßt, wenn man reines Homonopinol, F. 59°, in wenig Ä. gel., mit etwa dem 100-fachen Volumen 5%ig.  $H_2SO_4$  etwa 1 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temperatur durchschüttelt und das Reaktionsprod. wie gewöhnlich verarbeitet. Das synthetische  $l$ - $\alpha$ -Terpineol liefert ein in A. ziemlich leicht lösliches Nitroschlorid,  $(C_{10}H_{18}O \cdot NOCl)_2$ , Nadeln (aus Methylalkohol), F. 107–108°. Das daraus dargestellte Nitropiperidid schm. niedriger, als das inaktive Nitrolamin, nämlich bei 150°. Das bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehende 1,2,8-Trioxysterpan gibt bei weiterer Oxydation mit  $CrO_3$  ein rechtsdrehendes Ketolakton,  $C_{10}H_{16}O_8$ , F. 46–47°, dessen Semi-



carbazon bei 199° schm. — 3. *Äthylnopinol* III. gibt in gleicher Weise wie Methylnopinol ein homologes Terpinhydrat.



4. *n-Propylnopinol* verhält sich qualitativ wie die Methyl- und Äthylverb., reagiert jedoch mit 3%ig.  $H_2SO_4$  noch etwas träger als Äthylnopinol. — 5. *Nopinensäure* IV. wird von k. verd.  $H_2SO_4$  nicht zu einer gesättigten Dioxysäure aufgespalten; beim Kochen mit  $H_2SO_4$  liefert sie, wie bekannt, unter Ringsprengung und  $H_2O$ -Abspaltung Dihydrocuminsäure. — 6. *Nopinon* V. wird bei mehrtägigem Schütteln mit verd. k.  $H_2SO_4$  kaum verändert; beim Kochen mit konzentrierterer S. entsteht allmählich Isopropylhexenon. — 7. *Pinocamphon* VI. ist selbst gegenüber kochender konzentrierterer  $H_2SO_4$ , die Nopinon verändert, noch beständig.

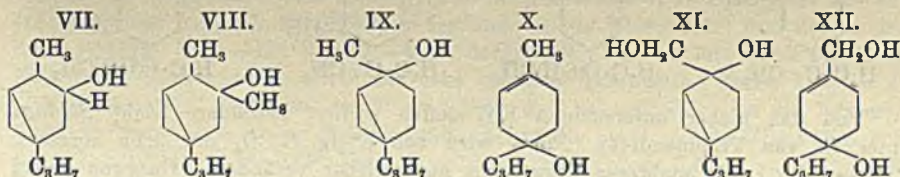
II. Vergleichende Versuche über die Auflösbarkeit des Dreiring-systems unter Wasseraddition bei Verbindungen von nebenstehendem

Typus. A. Gesättigte Verbindungen. 1. *Thujiylalkohol* VII.

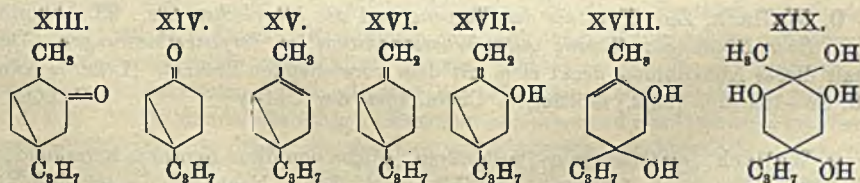


ist vollkommen beständig gegen k. verd.  $H_2SO_4$ . — 2. *Homothujiylalkohol* VIII., aus Thujon und Methylmagnesiumjodid in einer festen, F. 84°, und einer flüssigen Modifikation gewonnen, bleibt in beiden Formen bei tagelangem Schütteln mit verd.  $H_2SO_4$  unverändert. —

3. *Methylsabinaketol* (*Sabinenhydrat*) IX. liefert sehr leicht Terpinenterpin; als primäres Einwirkungsprod. entsteht ein *d-Terpinenol*(4) X. Die höheren Homologen des Sabinenhydrats verhalten sich gegen verd.  $H_2SO_4$  analog, reagieren aber schließlich langsamer und unvollständiger. — 4. *Sabinenglykol* XI. reagiert entsprechend leicht unter B. eines ungesättigten Glykols, F. 105°, dem wahrscheinlich Formel XII. zukommt. — 5. *Thujon* XIII. wird von verd.  $H_2SO_4$  schwer ange-



griffen, dagegen von konzentrierterer h. oder alkoh. S. leicht zu Isothujon umgelagert. — 6. *Sabinaketon* XIV. ist ziemlich widerstandsfähig gegen k. verd.  $H_2SO_4$ , namentlich ungleich beständiger als Methylsabinaketol.

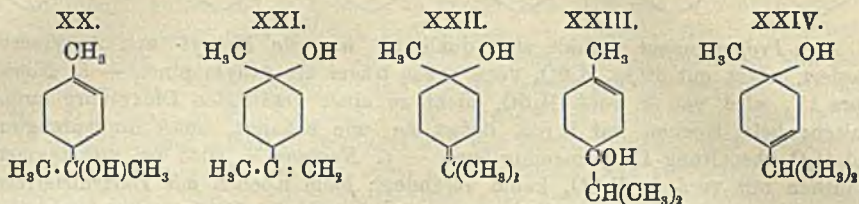


B. Ungesättigte Verbindungen. 1. *Thujen* XV. geht bei mehrtägigem Schütteln zunächst in Terpinenol(4), dann in Terpinenterpin über. — 2. *Sabinen* XVI. liefert, wie schon mitgeteilt, mit k. verd.  $H_2SO_4$  ziemlich schnell Terpinenol(4) u. Terpinenterpin. — 3. *Sabinol* XVII. wird bei mehrtägigem Schütteln mit 5%ig.  $H_2SO_4$  zunächst in einen ungesättigten Glykol,  $C_{10}H_{16}O_2$ , XVIII., wasserhelles, öliges

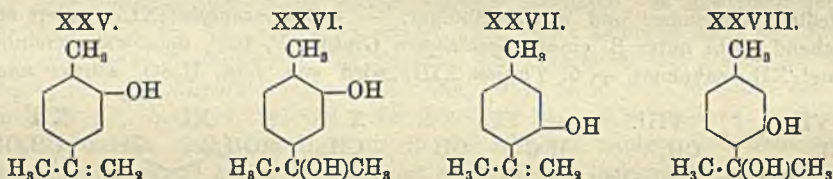


Prod.  $K_{p_{30}}$ , 175°, übergeführt, der bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  (nach WAGNER) einen *Erythrit*  $C_{10}H_{20}O_4$  XIX., Krystalle (aus Essigäther + Methylalkohol), F. 166°, liefert.

III. Vergleichende Versuche über die Auflösung einer Äthylenbindung unter Wasseraddition. 1. Verhalten der isomeren Menthenole XX.—XXIV. Von diesen gehen  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Terpineol (XXI. u. XXII.) beim Schütteln



mit verd.  $H_2SO_4$  merklich schneller in Lsg. unter B. von Terpin als  $\alpha$ -Terpineol XX. Die beiden Terpeneole XXIII. und XXIV. addieren viel schwieriger W. als die Terpeneole, so daß sich dieses Verhalten zur Trennung der Isomeren in Gemischen benutzen läßt.  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Terpineol geben ausschließlich Terpinhydrat, Terpinenol-1 und -4 das bei 137° schm. Terpinenterpin, während  $\gamma$ -Terpineol ein Gemenge von beiden stellungsisomeren Terpinen liefert. Ferner zeigt sich, daß die semicyclische Doppelbindung sehr additionsfähig ist; das gilt auch für eine in der Seitenkette stehende Methengruppe, wie sie im *Dihydrocarveol* XXV. enthalten ist, denn dieses geht beim Schütteln mit 5%ig. k.  $H_2SO_4$  leicht in den *Glykol* XXVI. über. Auch *Isopulegol* XXVII. addiert beim Schütteln mit verd.  $H_2SO_4$  sehr leicht  $H_2O$  unter B. des *Glykols* XXVIII., F. 72°.



Von den bisher untersuchten KW-stoffen addiert besonders leicht *Sabinen* unter B. von Terpinenol-(4). *Pinen* wird von 5%ig.  $H_2SO_4$  nur sehr langsam, *Limonen* im Laufe mehrerer Tage nicht nachweisbar verändert. Dagegen liefert der wesentlich  $\beta$ -Phellandren enthaltende KW-stoff des Wasserfenchelöles neben wenig *trans*-Terpin reichliche Mengen *cis*-Terpin. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908. 1—21. 24/4. [8/2.\*] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 93. Abhandlung. *Über Bindungsauflösung unter Wasseraddition bei Terpenverbindungen*. Der Inhalt dieser Abhandlung deckt sich mit dem vorstehenden Referat. (LIEBIGS Ann. 360. 82—104. 9/5. [23/2.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) HELLE.

O. Wallach, *Synthese von  $\alpha$ -Phellandren*. (Siehe den diese Synthese betreffenden Abschnitt des Ref. aus LIEBIGS Ann. 359 auf S. 2155.) Nachzutragen ist, daß Vf. auch versucht hat,  $\beta$ -Phellandren aus Isopropylhexanon dadurch aufzubauen, daß er dem aus dem Keton und Bromessigester bei Ggw. von Zink entstehenden Oxyester  $H_2O$  zusetzt und die aus dem ungesättigten Ester beim Verseifen resultierende ungesättigte S. der trocknen Dest. unterwarf. Tatsächlich entstand dabei ein KW-stoff, der deutliche Phellandrenrk. gab; doch hat sich noch nicht sicher fest-



stellen lassen, ob wirklich  $\beta$ - oder nicht etwa  $\alpha$ -Phellandren vorlag. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908. 21—23. 24/4. [8/2.\*] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

O. Wallach, *Synthese des Isofenchons*,  $C_{10}H_{16}O$ , aus dem Nopinon,  $C_9H_{14}O$ . Der aus Nopinon mit Bromessigester bei Ggw. von Zink entstehende, dem  $\beta$ -Pinen isomere KW-stoff  $C_{10}H_{16}$  (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 375; LIEBIGS Ann. 357. 49; C. 1907. II. 1976) liefert, wie schon mitgeteilt, bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  eine  $\alpha$ -Oxysäure,  $C_{10}H_{16}O_3$ , F. 154—155°, die sich durch Oxydation nicht in Nopinon,  $C_9H_{14}O$ , zurückverwandeln läßt, sondern ein diesem isomeres, in Aussehen und Geruch dem Campher, bezw. Fenchocamphoron sehr ähnliches Keton gibt. Bei der Hydratation geht der synthetisch dargestellte KW-stoff in einen A.  $C_{10}H_{17}OH$ , F. 62°, Kp. 201—202°, über.

Im Laufe der weiteren Unters. hat sich nun herausgestellt, daß der synthetische KW-stoff der Fenchereihe angehört — und zwar muß er ein Fenchon sein, das eine Methengruppe enthält — und daß der A.  $C_{10}H_{17}OH$  identisch ist mit dem *Isofenchylalkohol* von BERTRAM und HELLE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 61. 293; C. 1900. I. 1102). Dieser liefert mit Carbanil ein Phenylurethan vom F. 106—107°, bei der Oxydation mit  $CrO_3$  erhält man aus ihm ein Keton vom Kp. etwa 200°; das aus letzterem entstehende Semicarbazon, verfilzte Nadeln (aus Methylalkohol), F. 220—221°, ist rechtsdrehend. Das leicht erstarrende Oxim des Ketons schm. bei 82°. Durch Oxydation mit  $CrO_3$  geht das Keton ganz glatt in eine mit Campher-säure isomere, rechtsdrehende S.  $C_{10}H_{16}O_4$ , Nadelchen (aus h. W.), F. 158—159°, über;  $[\alpha]_D = +12^\circ$  (in Ä.;  $p = 12,72\%$ ).

Vf. hat dann weiter gemeinschaftlich mit P. Virck ein aus d-Fenchon nach besonderem Verf. gewonnenes, stark linksdrehendes Fenchon, Kp. 157—158°,  $\alpha_D =$  etwa  $-32^\circ$ , das bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  glatt in die schon bekannte D-l-Oxyfenchensäure,  $C_{10}H_{16}O_3$ , F. 153°, überging und besonders durch die B. eines aus Essigester sehr gut krystallisierenden, ziemlich stark rechtsdrehenden ( $[\alpha]_D = +42,83^\circ$  in Essigester;  $p = 3,564\%$ ,  $t = 11^\circ$ ) *Dibromids*,  $C_{10}H_{16}Br_2$ , F. 87—88°, charakterisiert war, mit Eg.- $H_2SO_4$  in Isofenchylacetat übergeführt und daraus *Isofenchylalkohol*, F. 61—62°, Kp. 201—202°, dargestellt. Das aus ihm durch Oxydation gewonnene *Isofenchon* erstarrte bei sehr niedriger Temperatur (festes  $CO_2$  + Ä.) u. hatte Kp. 201°,  $D^{18,5}$  0,943,  $n_D^{18,5} = 1,4621$ ,  $\alpha_D^{14} = -9^\circ 35'$ . Das aus letzterem bereitete Semicarbazon war linksdrehend, ebenso die aus ihm erhaltliche Dicarbonsäure,  $C_{10}H_{16}O_4$ , F. 158—159°,  $[\alpha]_D = -12,75^\circ$  (in Ä.;  $p = 2,603\%$ ,  $t = 10^\circ$ ), die Vf. *Isofenchocampfersäure* nennt und deren Unters. noch nicht abgeschlossen ist.

Vergleicht man die Eigenschaften der aus Nopinon synthetisch gewonnenen Substanzen mit denen der aus stark aktivem l-Fenchon erhältlichen, sowie mit den Angaben von BERTRAM und HELLE, so ist an der chemischen Identität der verglichenen Verbb. nicht zu zweifeln; doch sind die durch Synthese aus Nopinon einerseits und die durch Abwandlung von l-Fenchon andererseits entstehenden Verbb. augenscheinlich physikalisch isomer, und zwar optische Antipoden. Die aus Nopinon bereiteten Verbb. dürften der l-Fenchon-Reihe angehören und somit neu sein. Vf. ist damit beschäftigt, l-Fenchon entsprechend abzuwandeln, um Verbb. zu erhalten, die mit denen aus Nopinon auch physikalisch identisch sein müssen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908. 23—27. 24/4. [8/2.\*] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.)

HELLE.

Hans Stobbe, *Photopieerscheinungen bei Fulgiden und anderen Stoffen*. Die vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2232; 38. 3673; LIEBIGS Ann. 349. 333; C. 1904. II. 325; 1905. II. 1723; 1906. II. 1762) dargestellten *Fulgide*,



$R_1C : \overline{C \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C} : CR_2$ , sind in besonders charakteristischer Weise dadurch ausgezeichnet, daß sie durch Lichtstrahlen teils vorübergehend, teils dauernd verändert werden; im ersten Fall entstehen chemisch identische Stoffe, die sich in der Dunkelheit wieder in das ursprüngliche Fulgid zurückverwandeln, im zweiten Falle entstehen farblose oder hellfarbige, anders konstituierte Stoffe, „Photoanhydride“, die nicht wieder in das ursprüngliche Fulgid übergeführt werden können. Welche von diesen beiden Rkk., die übrigens nebeneinander herlaufen können, eintritt oder überwiegt, hängt von verschiedenen Faktoren ab, u. es wurden diese Erscheinungen speziell an dem *Triphenylfulgid*,  $C_6H_5 \cdot CH : \overline{C \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C} : C(C_6H_5)_2$ , einer eingehenden Unters. unterzogen.

Wird das für die Dunkelheit stabile, orangegelbe Pulver dieses Körpers zwischen zwei Glasplatten gepreßt, zur Hälfte schwarz verhüllt u. zur Hälfte von der Sonne oder elektrischem Bogenlicht bestrahlt, so nimmt die belichtete Fläche nach einigen Minuten eine hellbraune Farbe an, die in der Dunkelheit wieder in das ursprüngliche Orange übergeht. Bei abwechselnder Belichtung und Verdunklung wiederholt sich dieser Vorgang, doch wird die Nuancendifferenz zwischen der belichteten und der unbelichteten Fläche immer kleiner, das Hellbraun der belichteten Fläche verblaßt immer mehr, und schließlich wechselt das hellgelb gewordene Pulver seine Farbe bei verschiedener Intensität der Beleuchtung nicht mehr: aus dem ursprünglichen, lichtlabilen Fulgid ist das farblose, licht- und dunkelstabile Photoanhydrid entstanden. Bestrahlt man das orangegelbe Pulver des Triphenylfulgids statt mit weißem Licht unter Kobaltglas oder mit Hilfe des STEINHEILSchen Spektrographs mit blauem Licht, so tritt eine Verdunklung bis zum tiefsten Schwarzbraun ein; blaues Licht wirkt also stärker als weißes Licht, was nur so zu erklären ist, daß man annimmt, daß das weiße Licht Strahlen enthält, die den blauen Strahlen entgegenarbeiten. In der Tat wird das durch weißes oder blaues Licht erregte Fulgid durch Bestrahlung mit rotem oder gelbem Licht ebenso wie durch Dunkelheit wieder zu dem ursprünglichen, orangegelben Fulgid aufgehellt. Man muß hiernach annehmen, daß das Triphenylfulgid in zwei verschiedenfarbigen Formen existiert, einer für die Dunkelheit farbenkonstanten, hellsten Form A u. einer nur im Licht stabilen, dunkelsten Form B; das Fulgid A ist blauempfindlich, das Fulgid B ist rot- und gelbempfindlich und muß in Wahrheit einen blauen Farbenton haben. Zwischen den beiden Modifikationen besteht für jede Wellenlänge des Lichtes ein photochemisches Gleichgewicht, das aber, wie diesbezügliche Verss. gezeigt haben, auch von der Lichtintensität und von der Temperatur abhängig ist.

Außer dem Triphenylfulgid wurden noch ca. 50 andere Fulgide auf ihre Veränderlichkeit durch Licht untersucht. Unter ihnen erwiesen sich die Mono- u. Tetraarylfulgide als nicht phototrop, wogegen Phototropieerscheinungen bei 15 weiteren Di- und Triarylfulgiden beobachtet wurden. Dieselben wurden im Spektrum des STEINHEILSchen Spektrographs untersucht und die Wellengebiete der erregenden und aufhellenden Strahlen bestimmt. In gleicher Weise wurden  $\alpha, \delta$ -Difurylfulgid u.  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\delta$ -furylfulgid untersucht, die sich ebenfalls als phototrop erwiesen, und schließlich wurden auch die wenigen anderen bisher bekannten, farblosen oder lichtgelben phototropen Substanzen untersucht, nämlich  $\beta$ -Tetrachlor- $\alpha$ -ketonaphthalin, Benzaldehydphenylhydrazon, Anisaldehydphenylhydrazon, Cuminolphenylhydrazon,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anisilosazon, Cuminilosazon. Es zeigte sich, daß die Phototropieerscheinungen dieser Stoffe denselben Gesetzen unterworfen sind, wie sie für die Fulgide bestehen. Das weiße  $\beta$ -Tetrachlor- $\alpha$ -ketonaphthalin z. B. wird nur durch die ultravioletten Strahlen zu einer rotvioletten Modifikation erregt, u. diese wiederum wird besonders schnell! durch die gelben u. grünen Strahlen zur weißen Modifikation aufgehellt. Das für die Dunkelheit farbenkonstante weiße Keton ist



ultraviolett empfindlich, das rotviolette Keton ist gelb- und grünempfindlich. — Die Erscheinungen lehren, daß jeder phototrope Stoff ein Akkumulator für Lichtenergie ist, und die Zustandsänderungen eines solchen Stoffes sind hervorragend geeignet, die Gesetze zu erforschen, welche die Umwandlung der strahlenden Energie in andere Energieformen beherrschen. (LIEBIGS Ann. 359. 1—48. 26/3.; Ztschr. f. angew. Ch. 21. 388—92. 28/2. Leipzig. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Hans von Liebig, *Studien in der Tritanreihe (Tritan = Triphenylmethan)*. (Vgl. S. 45; ferner Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 105; 74. 345 u. 76. 275; C. 1905. II. 1024; 1907. I. 892 und II. 1519.) Allgemeiner Teil. Über Fluorescenz und Farbe organischer Stoffe. Das Chlorophyll ist die einzige Substanz, die die drei optischen Eigenschaften: Farbe, Fluorescenz und Pleochroismus vereinigt. Da unter den Pflanzenfarbstoffen besonders häufig aromatische Substanzen mit zwei m-ständigen Hydroxylgruppen vorkommen, versucht Vf., durch Vergleichung der Eigenschaften von *Kondensationsprodd. des Resorcins* der Frage nach der *Konstitution des Chlorophylls* näher zu kommen. Um Komplikationen auszuschließen, wählt Vf. solche Kondensationsprodd. des Resorcins, die, wie die Selbstkondensationsprodd. des Resorcins, keinen Pyronring enthalten können, und insbesondere die aus Benzil u. Resorcin entstehenden farbigen u. nichtfarbigen Körper. Unter ihnen finden sich Körper, die ähnliche optische Eigenschaften wie das Chlorophyll und außerdem noch Fluorescenzwechsel zeigen. Vf. gibt nun zunächst eine Übersicht der bisherigen Erfahrungen über Fluorescenz organischer Verb. Notwendig für das Zustandekommen der Fluorescenz ist ringförmige Struktur mit drei Doppelbindungen, die mit einfachen Bindungen abwechseln. Vf. nimmt nun an, daß die Doppelbindungen keine völlig starren Systeme darstellen, sondern daß in ihnen eine bestimmte pendelnde Bewegung auftritt. Wenn nun die Energie der Lichtstrahlen zur Verstärkung dieser Pendelbewegung und zur Überwindung der damit verbundenen Widerstände verbraucht wird, so tritt Absorption des Lichtes ein. Bei gewissen Änderungen dieser Pendelbewegungen häuft sich potentielle Energie an, die beim Zurückschwingen in eine normale Lage in Form von Lichtschwingungen teilweise wieder abgegeben werden kann; in diesem Falle fluoresciert der Körper. Derartige Änderungen der Pendelbewegung können nun am leichtesten in ringförmigen Komplexen mit abwechselnd doppelten u. einfachen Bindungen auftreten, weil hier ein einfaches Wandern von Doppelbindung ohne Auftreten von Kohlenstoffvalenzen stattfinden kann. Diese Theorie stößt aber auf besondere Schwierigkeiten bei der Erklärung der Fluorescenz bei Körpern, die Pyronringe, Biphenylenoxydringe etc. enthalten.

In ähnlicher Weise versucht Vf., für die *Farbe* der Körper eine neue Theorie aufzustellen, nach der er annimmt, daß Farbe auftritt, wenn drei oder mehr Doppelbindungen in einer bestimmten Stellung im Raum, also z. B. in Parallelstellung, zu einander fixiert sind. In Widerspruch zu dieser Hypothese steht die Auffassung A. v. BAEYERS über die Farbe der Tritanderivate. Dieser Forscher hat die Färbung von Hydroxyderivaten der Tritanole in konz.  $H_2SO_4$  auf Salzbildung am basischen Mittelkohlenstoffatom zurückgeführt. Die vorliegende Arbeit prüft, ob sich der von BAEYER behauptete basischmachende Einfluß der Hydroxylgruppe auf das Mittelkohlenstoffatom nachweisen läßt, und ob man die Färbung dieser Körper in  $H_2SO_4$  mit einfacher Salzbildung in Verb. bringen darf. Die erstere Behauptung BAEYERS fand Vf. nicht bestätigt, und bei der Einw. der Schwefelsäure sind so viele Nebenrkk. möglich, daß hier die Deutung der Erscheinungen sehr erschwert ist. So konnte gezeigt werden, daß manche Oxytritankörper schon bei Zimmertemperatur quantitativ in Sulfosäuren übergehen, für die Vf. zur Erklärung der Farbnatur ebenfalls chinoide Struktur annimmt. Die Phenolhydroxyle oder ihre



chinoiden Umlagerungsprodukte können hier für die Färbung nicht in Betracht kommen, weil es gleichgültig ist, ob die Hydroxyle frei oder veräthert sind. Dagegen zeigt sich deutlich die Beteiligung des Mittelkohlenstoffs, da nur Färbung eintritt, wenn dieses frei ist, also z. B. nicht bei den Lactonen.

Schwierig lassen sich mit der Hypothese der parallelen Doppelbindungen die Färbungen der Phenole mit Eisenchlorid erklären. Es zeigt sich, daß die hier in Frage kommenden Eisensalze, z. B. von den Eisenverb. der Salicylsäure, wesentlich verschieden sind, und daß hier das Eisenatom in der Sulfogruppe steht. Stellt man die Eisensalze unter Luftabschluß her, so sind sie farblos; erst mit dem Sauerstoff der Luft werden sie blau. Vf. nimmt an, daß hierbei eine Verb. entsteht, in der das Eisen mehr als dreiwertig, etwa vier- oder sechswertig ist, und daß die Färbung der Eisensalze überhaupt an ein höherwertiges Eisenatom geknüpft ist.

Nach diesen Hypothesen würden sich Fluorescenz und Farbe gegenseitig ausschließen. Wenn also beides gleichzeitig vorhanden ist, so muß ein chinoider und benzoider Kern vorhanden sein. Vf. erklärt dann weiter, in welcher Weise, seiner Ansicht nach, außerdem ein Brückensauerstoff und analoge Brückenatome durch rhythmisches Öffnen und Schließen der Brücke an der Erregung der Fluorescenz beteiligt sein können. Die fluorescenzverstärkende oder -hervorrufende Wirkung saurer oder alkal. Lsgg. beruht danach auf der Begünstigung der Aufspaltung der Brücke.

Abkömmlinge des *m*-Tetra-2,4-dioxytritanols. (Über die Vereinigung von Benzil mit Resorcin. III. Teil.) Die vorliegende Arbeit behandelt den Rest der in der Benzilresorcinschmelze entstehenden Stoffe (l. c.). Die genannte Schmelze enthält außer unverändertem Ausgangsmaterial Resorcyssäure, Benzoesäure, 2,4-Dioxytritanensäure, Resorcinbenzoin u. fünf farbige, untereinander wahrscheinlich nahe verwandte Stoffe (das früher noch genannte *m*-Benzotetraphenyläthylfuran verdankt seine Entstehung der Anwesenheit von Benzoin. Es löst sich in k.  $H_2SO_4$  mit hellgrüner Farbe, die beim Erwärmen rote Fluorescenz zeigt. Die Verb.  $C_{28}H_{30}O_4$  aus Benzoin und Resorcin ist zu streichen; dieselbe war unreines Benzoin. Die Verb.  $C_{28}H_{30}O_4$  aus Benzil und Resorcin ist 2,4-Dioxytritanensäurelacton). Da die chemischen Namen der hier beschriebenen vier farbigen Stoffe sehr lang sind, führt Vf. für dieselben der Bequemlichkeit halber (wie schon früher bei dem Farbstoff I,  $C_{78}H_{64}O_{10}$ , die Abkürzung E. U.) die Abkürzungen E. L., E. K., E. N. und E. B. ein. Die vier Körper krystallisieren nicht und liefern keine krystallisierenden Abkömmlinge. Die Formeln sind aus Analogieschlüssen auf E. U. abgeleitet. Sie sind in A. mit roter Farbe und grüner Fluorescenz l. Beim Erhitzen entwickeln sie Diphenylmethandämpfe. Die einzelnen Stoffe werden durch Behandeln mit Lösungsmitteln voneinander getrennt. In Ä. lösen sich E. L. und E. K.; in Bzl. löst sich E. B.; in Chlf. löst sich E. L.; in A. löst sich E. N.; ungel. bleibt E. U.

Verb.  $C_{78}H_{64}O_{10}$  (E. L.). *m*-Tetra-2,4-dioxytritan-II,III-ol-I,IV-säureanhydrid- $6_{II},2_{III}$ -äther oder *m*-Tetra-2,4-dioxytritan-I,III-ol-II-säure-IV-säurelacton- $6_{II},2_{III}$ -äther (I. oder II.). Braunrotes, körniges Pulver aus A. F. 250–260°; zwl. in A., wl. in Ä., Bzl., Lg., ll. in Chlf. Die Lsgg. sind rot u. fluorescieren grün; wl. in  $NH_3$  und Soda, l. beim Erhitzen mit wss. KOH oder NaOH. — *m*-Tetra-2,4-dioxytritan-I,IV-ol-II,III-säure,  $C_{78}H_{60}O_{10}$ . Aus E. L. beim Kochen mit alkoh. KOH, Verdünnen, Ansäuern u. Ausäthern. Braunrotes Pulver aus A. Liefert beim Erwärmen mit Alkalicarbonat Alkalisalze. — E. L.-Salzsäureverb.,  $C_{78}H_{64}O_{11}HCl$ . Aus 3 g E. L. beim Erwärmen mit A. und Salzsäure. Braunschwarzes Pulver. —  $CO_2$ -Abspaltungsprod. aus E. L.,  $C_{78}H_{64}O_8$  oder  $C_{97}H_{80}O_9$ . Aus E. L. bei 300°. Rotes Pulver; unl. auch in h., wss. Alkalien. — Diacetylverb. aus E. L.,  $C_{81}H_{58}O_{14}$ . Aus 10 g E. L. mit 100 g Essigsäureanhydrid und 2 ccm konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasser-



bad (1 Stde.). Schwach gelblich, u. Mk. wie Ameiseneier aussehende Gebilde aus A.; l. in Ä. F. ca. gegen 140°. — *Pentacetylverb. aus E. L.*,  $C_{88}H_{64}O_{17}$ . Entsteht gleichzeitig mit vorstehender Verb., ist aber unl. in Ä. Blaurotes, körniges Pulver aus A., l. in A., Bzl. mit tieferer Farbe und dunkelroter Fluorescenz, unl. in wss. Alkali. Versetzt man die alkoh. Lsg. mit  $NH_3$ , so fluoresciert sie grün und sieht in starker Konzentration auch im durchfallenden Licht grün aus. Sintert bei 170 bis 180° u. schm. langsam. Über 200° Zers. — *Heptacetylverb. aus E. L.*,  $C_{98}H_{70}O_{20}$ . Entsteht gleichzeitig mit vorstehenden Verb. u. ist unl. in Bzl. u. in Ä. Dunkelrotes, körniges Pulver aus A. F. über 300°; l. in A. und Eg., sl. in Chlf., unl. in Soda und  $NH_3$ , ll. in Alkalien. Färbung und Fluorescenz wie bei der Pentacetylverb. — *Triacetylverb. aus E. L.*,  $C_{84}H_{60}O_{15}$ . Aus 10 g E. L. beim Kochen mit 120 g Essigsäureanhydrid und 20 g Natriumacetat. Gelbbraunes Pulver; unl. in Ä., ll. in Bzl. F. gegen 210°. Die neutralen Lsgg. fluorescieren nicht. — *Tetracetylverb. aus E. L.*,  $C_{88}H_{68}O_{18}$ . Farbloses oder schwach gelbliches Pulver aus A. F. gegen 190°. — *Hexacetylverb. aus E. L.*,  $C_{90}H_{62}O_{18}$ . Aus 5 g E. L. mit 10 g Natriumacetat, 15 g Zinkstaub und 100 g Essigsäureanhydrid beim Kochen. Körniges, weißes Pulver aus Aceton + A. F. gegen 240°; wl. in A., ll. in Bzl. und Aceton.

*Verb.  $C_{78}H_{56}O_{13}$  (E. K.). m-Tetra-2,4-dioxytritan-II, III-ol-I, IV-säure-6<sub>II</sub>, 2<sub>III</sub>-äther (III).* Rotbraunes Pulver aus A.; unl. in Bzl., zll. in Ä., A., ll. in Chlf. mit roter Farbe und grüner Fluorescenz, kaum l. in  $NH_3$  und Carbonaten, l. in Alkali. — *Diacetylverb. E. K.*,  $C_{83}H_{60}O_{15}$ . Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbad. Farbloses, körniges Pulver. F. gegen 180°. — *Pentacetylverb., E. K.*,  $C_{88}H_{64}O_{17}$ . Braunes Pulver. F. 180—190°; l. in Bzl., A. und Aceton mit roter Farbe, ohne Fluorescenz.

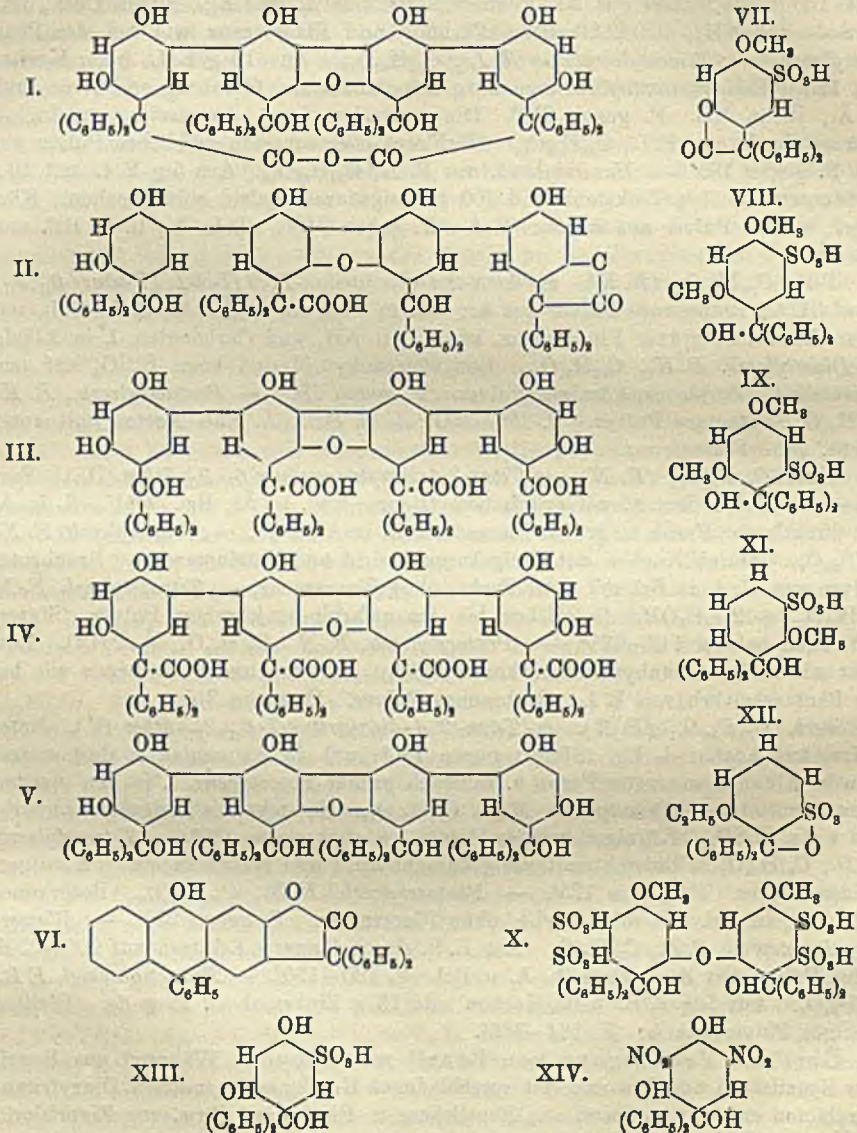
*Verb.  $C_{80}H_{56}O_{15}$  (E. N.). m-Tetra-2,4-dioxytritansäure-6<sub>II</sub>, 2<sub>III</sub>-äther (IV).* Fast schwarzes Pulver aus A. mit grünlichem Glanze; swl. in Ä., Bzl., Chlf., ll. in A. mit dunkelroter Farbe u. grüner Fluorescenz, ll. in Alkalien. — *Triacetylverb. E. N.*,  $C_{86}H_{60}O_{17}$ . Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Braunrotes Pulver aus A.; l. in Bzl. mit roter Farbe, ohne Fluorescenz. — *Tetracetylverb. E. N.*  $C_{88}H_{60}O_{17}$  +  $2C_2H_5OH$ . Gelbliches bis orangefarbiges, körniges Pulver. Sintert und schm. bei ca. 118—125°. — *Pentacetylverb. E. N.*,  $C_{90}H_{66}O_{20}$  +  $2H_2O$ . Entsteht mit Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$ . Färbung und Fluorescenz wie bei der Pentacetylverb. von E. L. Rotbraunes Pulver. F. gegen 210°.

*Verb.  $O_{78}H_{58}O_{11}$  (E. B.). m-Tetra-2,4-dioxytritanol-6<sub>II</sub>, 2<sub>III</sub>-äther (V).* Rotes Pulver aus Aceton + Eg. Sintert gegen 140°; unl. in Ammoniak u. Carbonaten, l. in h. Alkalien mit roter Farbe u. schwach grüner Fluorescenz, l. in den meisten Lösungsmitteln. — *Diacetylverb. E. B.*,  $C_{80}H_{58}O_{13}$ . Entsteht mit Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$ . Körniges, weißes Pulver. Sintert gegen 130°. — *Tetracetylverb. E. B.*,  $C_{84}H_{64}O_{15}$ . Entsteht mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Körniges, weißes Pulver. F. gegen 125°. — *Pentacetylverb. E. B.*,  $C_{86}H_{64}O_{15}$ . Rotbraunes Pulver; l. in Bzl. mit roter Farbe, ohne Fluorescenz. F. gegen 220°. — *Wasserabspaltungsprod. E. B.*,  $C_{76}H_{56}O_8$ . Aus E. B. durch längeres Erhitzen auf 200—220°. Rotes Pulver aus A.; zwl. in k. A. u. Bzl. F. 180—190°. — *Reduktionsprod. E. B.*,  $C_{76}H_{54}O_8$ . Aus 5 g E. B. beim Kochen mit 15 g Zinkstaub u. 25 g Eg. Weißes, körniges Pulver aus A. F. 164—165°.

Über die Vereinigung von Benzil mit Phenol. Während aus Benzil oder Benzilsäure und Resorcin mit verschiedenen Kondensationsmitteln Dioxytritan-säurelacton entsteht, entstand aus Benzilsäure u. Phenol bei Ggw. von Zinnchlorid oder konz.  $H_2SO_4$  nur p-Oxytritansäure. In sehr schlechter Ausbeute entsteht aus Benzil u. Phenol o-Oxytritansäurelacton aber keine p-Oxytritansäure. Das o-Oxytritansäurelacton gleicht dem 2,4-Dioxytritansäurelacton. Gegen  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$



ist es sehr beständig. Es läßt sich weder nitrieren noch sulfurieren. Die Reinigung der Tritanole aus der Methoxy- oder Äthoxytritanensäure mit  $H_2SO_4$  verlief sehr unbefriedigend, weil hier Sulfurierung eintritt; sie gelang dagegen mit Bleisuperoxyd u. Eg. Die *Methoxytritanensäure* spaltet in der Hitze  $CO_2$  ab, während die *Äthoxytritanensäure* im Vakuum unzers. destilliert. Neben dem genannten Lacton entsteht bei der Phenolbenzilschmelze eine Verb.  $C_{34}H_{22}O_8$ , deren Konstitution nicht sicher festgestellt werden konnte, die aber wahrscheinlich einem *9-Phenyl-2-oxyanthranol-3-diphenylmethancarbonäurelacton* (VI.) entspricht.



Experimenteller Teil. (Gemeinsam mit Paul Keim.) Erhitzt man gleiche Gewichtsmengen Benzil, Phenol u. Zinnchlorid 8 Stdn. auf  $180^\circ$  u. behandelt mit



A. und Kalilauge, so erhält man *o*-Oxytritan-säure und ihr Lacton. — *o*-Oxytritan-säurelacton,  $C_{20}H_{14}O_3$ . Rhomboeder oder rhombische Blättchen aus Ä. und A. F. 120°; ll. in Bzl., zll. in Ä., zwl. in A. — *o*-Oxytritan-säure,  $C_{20}H_{16}O_3$ . Aus dem Dikaliumsalz beim Ansäuern. Krystalle aus Ä. F. 149—150°. Geht im Exsiccator langsam in das Lacton über. —  $C_{20}H_{16}O_3Na$ . Nadeln. Aus der S. mit sd. Sodälösung. —  $C_{20}H_{16}O_3Na_2$ . Aus der S. mit sd. Natronlauge. Farblose, tetragonale Krystalle oder rechteckige Blättchen. —  $C_{20}H_{16}O_3K$ . Analog. Feine Nadeln; zwl. in W., swl. in Lauge. —  $C_{20}H_{16}O_3NH_2$ . Feine, verfilzte Nadeln. —  $C_{20}H_{14}O_3K_2$ . Aus dem Lacton mit h., alkoh. KCH. Nadeln oder Prismen. — *Monobrom-o-oxytritan-säurelacton*,  $C_{20}H_{13}O_2Br$ . Aus 3 g *o*-Oxytritan-säurelacton in 20 cem Eg. mit 8 g Brom. Farblose Blätter aus A. F. 129°. — *o*-Methoxytritan-säuremethylester,  $C_{21}H_{20}O_3$ . Aus 20 g Dikaliumsalz mit 10 g Methylalkohol, 100 g 33%iger Kalilauge und 50 g Dimethylsulfat in der Hitze. Derbe Prismen aus A. F. 134°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe. — *o*-Methoxytritan-säure,  $C_{21}H_{18}O_3$ . Aus 10 g Methylester beim Kochen mit 40 g KOH in 200 g A. (36 Stdn.). Rhombische Blättchen oder Rhomboeder aus A., zuweilen auch Würfel. F. 234—235°; ll. in Bzl., Eg., zwl. in k. A., ll. in h. A., l. in konz.  $H_2SO_4$  unter Violettfärbung und CO-Abspaltung. —  $C_{21}H_{17}O_3K + 2H_2O$ . Feine Nadeln aus A. — *Methylverb.*  $C_{21}H_{18}O_3$  (*o*-Methoxytritan-säure + *o*-Methoxytritanol) entsteht als Nebenprod. bei der oben beschriebenen Verseifung des *o*-Methoxytritan-säureesters; unl. in Alkali. Krystalle aus Essigester. F. gegen 106°. Färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  dunkelviolett. — *o*-Äthoxytritan-säureäthylester,  $C_{22}H_{20}O_3$ . Aus 14 g Dikaliumsalz der *o*-Oxytritan-säure mit 10 g A., 100 g 33%iger Kalilauge und 30 g Diäthylsulfat. Rhomboeder aus Ä. F. 84°. Färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  violett; ll. in Bzl., Eg. und h. A. — *o*-Äthoxytritan-säure,  $C_{22}H_{18}O_3$ . Aus 7 g Äthylester beim Kochen mit 20 g KOH in 100 g A. (15 Stdn.). Rhombische, mkr. Blättchen aus Eg. F. 264°; wl. in Ä., A., Bzl., ll. in sd. Eg. Färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  rötlichviolett. —  $C_{22}H_{18}O_3K$ . Blättrige Nadeln; zwl. in k. W., ll. in h. W.

*o*-Methoxytritanol,  $C_{20}H_{18}O_2$ . Aus 10 g *o*-Methoxytritan-säure beim Schütteln mit 50 cem starker  $H_2SO_4$  oder besser mit sd. Eg. und Bleisuperoxyd. Rhomboedrische Krystalle aus A. F. 134°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe. Siedet im Vakuum unzers. — *o*-Methoxytritan,  $C_{20}H_{16}O$ . Aus 5 g *o*-Methoxytritan-säure beim Kochen im Vakuum unter  $CO_2$ -Abspaltung. Rhomboedrische Krystalle aus A. F. 116°; ll. in Ä., Bzl., Eg. und h. A., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe. — *o*-Äthoxytritan,  $C_{22}H_{20}O$ . Aus Äthoxytritan-säure beim Kochen unter gewöhnlichem Druck. Prismen aus A. F. 68° — *o*-Oxytritan,  $C_{19}H_{16}O$ . Aus 2—5 g Methoxytritanol (oder Methoxy- oder Äthoxytritan) mit 25 g Jodwasserstoff und 50 g Eg. beim Kochen. Hexagonale, zu Büscheln vereinigte Blättchen aus A. F. 124°. Färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  grünstichig gelb. — *9-Phenyl-2-oxyanthranol-3-diphenylmethancarbonsäurelacton*,  $C_{24}H_{22}O_5$  (VI.). Entsteht als Nebenprod. bei der Benzilphenolschmelze. Weiße Nadeln aus Bzl. + A. F. 239°; swl. in A., zwl. in sd. Eg., zll. in h. Bzl. —  $C_{24}H_{22}O_4K_2 + H_2O$ . Aus dem Lacton beim Kochen mit alkoh. KOH. Farblose Blättchen oder blumenkohlartige Gebilde; l. in h. W. —  $C_{24}H_{20}O_4K + 6H_2O$ . Aus dem Dikaliumsalz, in W. beim Einleiten von  $CO_2$ . Feinpulveriger Nd.; zwl. in k. W. — *Verb.*  $C_{24}H_{24}O_6$ . Aus 5 g der Verb.  $C_{24}H_{22}O_6$ , 220 cem Eg. und 50 g Chromsäure in 50 g 50%ig. Essigsäure. Farblose Krystalle aus A. F. 148—149°. — *Dimethylverb. der Verb.*  $C_{24}H_{22}O_6$ ,  $C_{24}H_{22}O_6(OCH_2)_2$ . Aus dem Dikaliumsalz der Verb.  $C_{24}H_{22}O_6$  mit KOH und Dimethylsulfat in der Wärme. Weiße Nadeln aus Bzl. + A. F. 187° nach vorhergehendem Sintern; unl. in KOH. Färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  gelb. Verändert sich beim Kochen mit alkoh. KOH nicht. — *Trinitroverb.*  $C_{24}H_{19}O_8(NO_2)_3$ . Aus 3 g der Verb.  $C_{24}H_{22}O_6$  mit 50 cem konz.  $HNO_3$  auf dem Wasserbad entstehen drei isomere Verbb.: a) l. in h. A.



Gelber, pulveriger Nd.; b) unl. in A. Gelbe Krystalldrüsen aus Bzl. F. über 290°; c) unl. in A. und Bzl. Gelbes Pulver aus Eg. Alle drei Verbb. sind l. in KOH.

Über die 2,4-Dioxytritansäurelactonsulfosäure. Das 2,4-Dioxytritansäurelacton läßt sich auffallend leicht schon in der Kälte sulfurieren, während das *o*-Monoxytritansäurelacton selbst bei mehrstündigem Erhitzen nicht verändert wird. Ebenso verhält sich der Äther des 2,4-Dioxytritansäurelactons, während der Methyl-ester wieder ganz leicht sulfurierbar ist. Eben so wenig wie die Alkylierung des freien Hydroxyls ist dessen Acetylierung von Einfluß auf die Leichtigkeit der Sulfurierung. Von starkem Einfluß ist dagegen die Aufspaltung der Lactongruppe. Eine p-ständige freie, acetylierte Hydroxylgruppe scheint die Sulfurierung nur dann zu erleichtern, wenn gleichzeitig ein o-ständiges Hydroxyl (frei oder lactonartig gebunden) vorhanden ist. Ist die p-ständige Hydroxylgruppe dagegen phenolätherartig mit einem zweiten Mol. verbunden, so tritt Sulfurierung nur ein, wenn das o-Hydroxyl frei oder alkyliert ist, nicht aber, wenn es lactonartig gebunden ist. Ein einzelnes o-ständiges Hydroxyl macht leicht sulfurierbar, wenn es frei oder alkyliert ist, schwer sulfurierbar, wenn es lactonartig gebunden ist. Es folgt dann eine eingehende Besprechung der Eigenschaften der 2,4-Dioxytritansäurelactonsulfosäure und ihrer Salze. Die Sulfosäuregruppe ist gegen geschmolzenes Alkali völlig unempfindlich, wird aber durch Acetylchlorid schon bei Wasserbadtemperatur glatt eliminiert unter B. von freiem (nicht acetyliertem) 2,4-Dioxytritansäurelacton. Auch bei der Methylierung, Bromierung und Nitrierung wird die Sulfosäuregruppe abgespalten. Mit Chromisulfat bleibt dagegen die Sulfosäuregruppe intakt, während die Carboxylgruppe abgespalten wird.

Experimenteller Teil. (Gemeinsam mit Otto Herb.) 1. Über den Einfluß der Konstitution auf die Sulfurierung. Erwärmt man 2,4-Dimethoxytritansäuremethylester mit konz.  $H_2SO_4$ , so entsteht 2,4-Dimethoxytritanol,  $C_{21}H_{30}O_3$ . — 2,4-Dioxytritansäurelactonäther und *o*-Oxytritansäurelacton wurden von  $H_2SO_4$  nicht angegriffen. — 4-Methoxy-2-oxytritansäurelacton liefert mit  $H_2SO_4$  bei Wasserbadtemperatur: 4-Methoxy-2-oxytritansäurelactonsulfosäure,  $C_{21}H_{30}O_3SO_3H + 3H_2O$  (VII). Nadeln oder mkr. lange, hexagonale Blättchen aus W. F. 160—161°. —  $NH_4$ -Salz. Hexagonale Blättchen. — 4-Äthoxy-2-oxytritansäurelactonsulfosäure,  $C_{23}H_{34}O_3SO_3H + 3H_2O$ , entsteht analog. Nadeln oder mkr. lange, hexagonale Blättchen. F. 140—141° unter Schäumen. — Ferrisalz. Sechseckige, farblose Blättchen aus konz. wss. Lsg.; l. in Ä. Wird beim Aufbewahren rot. — 2,4-Dimethoxytritansäure liefert mit  $H_2SO_4$  unter CO-Abspaltung 2,4-Dimethoxytritanol- $\alpha$ -sulfosäure,  $C_{21}H_{30}O_3SO_3H$  (VIII). Lange Nadelblättchen aus konz. Lsg. F. 207 bis 208° unter Rotfärbung. Zers. sich gegen 330°. — 2,4-Dimethoxytritansäuremethylester liefert 2,4-Dimethoxytritanol- $\beta$ -sulfosäure,  $C_{21}H_{30}O_3SO_3H$  (IX). Büschel sechseckiger Blättchen. F. 221°. Gibt mit  $FeCl_3$  violette Färbung. — 2,4-Dimethoxytritanoläthertetrasulfosäure,  $[C_{20}H_{15}O_2(SO_3H)_2]_2O$  (X). Aus dem Ester (4-Oxy-2-methoxytritansäuremethylester-4-äther? D. Ref.) mit konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbad. Nadeln. — *o*-Methoxytritansäure liefert mit  $H_2SO_4$  in der Kälte *o*-Methoxytritanolsulfosäure (XI). —  $NH_4$ -Salz. Glasige M.; ll. in A. und W. F. gegen 180° unter Zers. — *o*-Äthoxytritansäure liefert mit  $H_2SO_4$  in der Kälte *o*-Äthoxytritanolsulfosäureanhydrid,  $C_{21}H_{31}OSO_3H$  (XII). Blättchen oder Nadeln aus Bzl. Sintert gegen 80°. Zers. sich gegen 100°; l. in W.

2. 2,4-Dioxytritansäurelactonsulfosäure und Salze. 2,4-Dioxytritansäurelactonsulfosäure,  $C_{20}H_{13}O_3SO_3H + 2H_2O$ . Aus dem Kupfersalz in wss. Suspension mit Schwefelwasserstoff. Rechteckige Stäbchen aus A. und Bzl. F. 132°. Bei ca. 180° Rotfärbung und Zers.; ll. in W., A., Ä., zwl. in Bzl.  $FeCl_3$  gibt rotviolette Färbung. — Die Salze der Sulfosäure entstehen aus den betreffenden Metallsalzen der Mineralsäuren. —  $C_{20}H_{13}O_3SO_3Ag + H_2O$ . Unregelmäßige, sechseckige,



farblose Krystalle aus W.; swl. in W., ll. in A., unl. in Ä. —  $C_{30}H_{15}O_3SO_3NH_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Farblose Nadeln aus W. F. 212°. F. wasserfrei 224–225°; zwl. in k. W., ll. in A., unl. in Ä.  $FeCl_3$  gibt rotviolette Färbung. —  $C_{30}H_{15}O_3SO_3NH_4 + C_2H_5OH$ . Nadeln aus A. —  $C_{30}H_{15}O_4SO_3(NH_4)_2 + 4H_2O$ . Aus dem Tetrammoniumsalz durch Erhitzen auf 100–110°, oder aus dem Monoammoniumsalz durch Eindampfen mit Ammoniak. — Farblose Nadeln. —  $C_{30}H_{15}O_4SO_3(NH_3)_4 + 6H_2O$ . Aus dem Monoammoniumsalz oder dem Mononatriumsalz mit starkem Ammoniak. Feine, farblose Nadeln. Verliert an der Luft Ammoniak; wl. in k. W., swl. in A. —  $C_{30}H_{15}O_3SO_3K + 5H_2O$ . Aus der S. mit Kaliumsulfat. Farblose Nadeln. F. 132°. Bei 100° entweichen 3 Mol. W.; zwl. in k. W., ll. in A., unl. in Ä. Entsteht auch aus dem Tetrakaliumsalz mit Salzsäure. —  $C_{30}H_{15}O_4SO_3K_4 + 5H_2O$ . Aus dem Monokaliumsalz beim Kochen mit Pottaschelsg. Farblose, rhombische Krystalle; ll. in k. W., wl. in A. —  $C_{30}H_{15}O_4SO_3K_4 + C_2H_5OH + 6H_2O$ . Aus dem Monokaliumsalz beim Kochen mit wss.-alkoh. KOH-Lsg. Farblose Tafeln; ll. in W., unl. in Ä. und A. Absorbiert begierig  $CO_2$ . —  $(C_{30}H_{15}O_3SO_3)_2HK + 4H_2O$ . Aus einem Gemisch von Dioxylritansäurelacton und dioxylritansäurem Kalium beim Schütteln mit  $H_2SO_4$ . Rhomben aus wenig W. oder derbe Rechtecke aus A. F. 132°. —  $C_{30}H_{15}O_3SO_3Na (+ 5H_2O \text{ oder } + C_2H_5OH + H_2O)$ . Aus der S. mit Natriumsulfat. Farblose Nadeln; wl. in W., ll. in A. Aus W. mit  $5H_2O$ , aus A. mit je 1 Mol. A. und W. krystallisierend. —  $C_{30}H_{15}O_4N_3SO_3Na + C_2H_5OH + 6H_2O$ . Aus dem Mononatriumsalz mit A. u. 25%iger Natronlauge. Farblose, rechteckige Stäbchen. —  $C_{30}H_{15}O_4SO_3KNH_4 + 6H_2O$ . Aus dem Monokaliumsalz mit starkem Ammoniak. Farblose, rhombische Krystalle. —  $(C_{30}H_{15}O_4SO_3)_3Na(NH_4)_3 + 12H_2O$ . Aus dem Natriumsalz mit starkem Ammoniak. Farblose Rhomben oder gekreuzte Prismen. —  $(C_{30}H_{15}O_3SO_3)_2Ba + 2H_2O$ . Farblose Nadeln; swl. in W., zll. in A., unl. in Ä. —  $(C_{30}H_{15}O_3SO_3)_2Al + 6H_2O$ . Wetzsteinförmige, zu Büscheln vereinigte Krystalle; l. in W., A. u. Ä. —  $(C_{30}H_{15}O_3SO_3)_2Cu + 6H_2O$ . Fast farblose Blättchen; unl. in Ä. —  $(C_{30}H_{15}O_3SO_3)_2Pb$ . Farblose, unregelmäßige Sechsecke aus W.; swl. in W., zll. in A., unl. in Ä. —  $(C_{30}H_{15}O_3SO_3)_2Ni + 6H_2O$ . Farblose, wetzsteinförmige Krystalle; wl. in W., ll. in A. u. Ä. —  $(C_{30}H_{15}O_3SO_3)_2Co + 6H_2O$ . Farblose Blättchen; wl. in W., ll. in A. und Ä.

3. Reaktionen der Sulfosäure unter Erhaltung der Sulfogruppe. Wenn man das Monoammoniumsalz der *2,4-Dioxytritanensäurelactonsulfosäure* mit Acetylchlorid erwärmt u. in W. gießt, so entsteht anscheinend das Ammoniumsalz der *4-Acetoxy-2-oxytritanensäurelactonsulfosäure*,  $C_{22}H_{15}O_4SO_3NH_4$ . Nadeln oder mkr. rhombische Blättchen aus W., A. oder Chlf. F. 235–236°. Aus dem wss. Filtrat dieser Verb. fällt mit Ammoniumsulfat anscheinend das Ammoniumsalz der *4-Acetoxy-2-oxytritanensäuresulfosäure*,  $C_{22}H_{17}O_5SO_3NH_4$ . Farblose Blättchen aus A. F. 235 bis 236°; unl. in Chlf. Dasselbe Salz entsteht auch aus 4-Acetoxy-2-oxytritanensäurelacton mit  $H_2SO_4$  u. Ammoniumsulfat. Das Natriumsalz derselben S. entsteht aus dem Natriumsalz der Dioxysäure beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Blättchen aus wenig W. F. 124–125°. Alle acetylierten Sulfosäuren geben mit  $FeCl_3$  rotviolette Färbung. — *2,4-Dioxytritanolsulfosäure*,  $C_{19}H_{15}O_3SO_3H + H_2O$  (XIII). Aus der Sulfosäure in wss., schwefelsaurer Lsg. beim Eingießen in Chromisulfatlsg. Farblose, hexagonale Krystalle; ll. in W., A., zwl. in Ä., Chlf., Bzl. F. 186°.

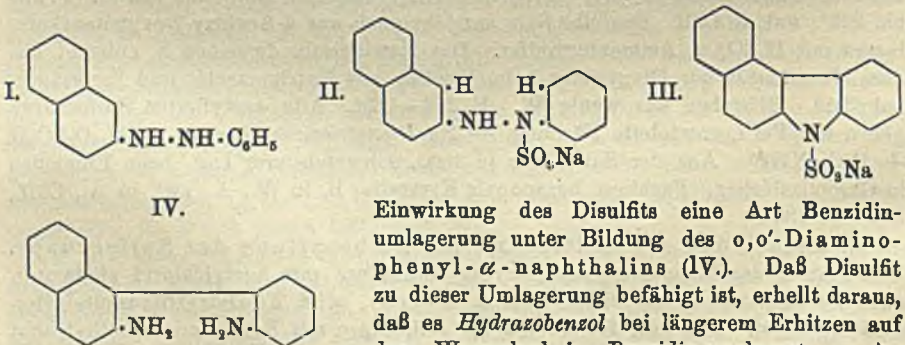
4. Reaktionen der Sulfosäure unter Abspaltung der Sulfogruppe. Wenn man das Monoammoniumsalz der Sulfosäure mit Acetylchlorid eindampft, oder das Kaliumsalz mit Dimethylsulfat erwärmt, wird 2,4-Dioxytritanensäurelacton zurückgebildet. Aus dem Kaliumsalz der Sulfosäure mit KOH und Dimethylsulfat entsteht *2,4-Dimethoxytritanäuremethylester*,  $C_{22}H_{21}O_4$ . Blättchen aus A. F. 168°.  $H_2SO_4$  gibt Rotfärbung. Daneben entsteht *2,4-Dimethoxytritanäure* u. *4-Methoxy-*



*2-oxytritansäurelacton*. Aus dem Natriumsalz der Sulfosäure mit Eg. und Brom entsteht *Monobrom-2,4-tritansäurelacton*, aus dem Kaliumsalz der Sulfosäure mit Eg. u. konz.  $\text{HNO}_3$  *Mononitro-2,4-dioxytritansäurelacton*. Aus dem Kaliumsalz der Sulfosäure beim Erwärmen mit konz.  $\text{HNO}_3$  bildet sich *Dinitro-2,4-dioxytritanol*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_8(\text{NO}_2)_2$  (XIV.). Gelbe, derbe, sechseckige Krystalle aus A. F. 175–176°; ll. in Bzl., Ä., A., Eg., unl. in W., l. mit roter Farbe in Alkalien. Derselbe Nitrokörper entsteht aus 2,4-Dioxytritansäurelacton mit  $\text{HNO}_3$ . Die durch Reduktion daraus entstehende Diaminoverb. bildet bläuliche Blättchen vom F. 200°.

5. Eisensalze der Sulfosäure. Ferrosalz,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{SO}_3)_2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Mit Ferrosulfat. Farblose, wetzsteinförmige Blättchen; zwl. in W., ll. in A. u. Ä., unl. in Bzl. Die Lsg. färbt sich an der Luft rotviolett, mit Ferricyankalium dunkelblau. — Ferrisalz,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{SO}_3)_2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Mit  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. Farblose, hexagonale Blättchen, die an der Luft stahlblau werden; l. in W., A., Ä., Chlf. mit tiefvioletter Farbe, die mit S. verschwindet. Ferrocyankalium gibt Berliner Blaureaktion. In äth. Lsg. gibt Einleiten von Sauerstoff stahlblaue Blättchen von gleicher Zus., die beim Erhitzen auf 200° CO entwickeln. In wss. Lsg. gibt das Ferrisalz beim Einleiten von Sauerstoff einen gelblichen Nd. von der Zus.  $[(\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{SO}_3)_2\text{Fe}]_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ , neben freier Sulfosäure. (LIEBIGS Ann. 360. 128–264. 23/4. [72.] Gießen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Hans Th. Bucherer und Franz Seyde, *Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen*. 5. Mitteilung. *Einwirkung von Hydrazinen auf  $\alpha$ -Naphthole in Gegenwart von Disulfit*. (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 249; C. 1907. II. 407.) Die Kondensation von Hydrazinen (Phenyl- und p-Tolyldiazin) mit  $\beta$ -Oxynaphthoesäure, bzw.  $\beta$ -Naphthol bei Ggw. von Disulfit sollte nach den bisherigen Erfahrungen ein symm. Phenyl-naphthylhydrazin,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , liefern. Statt dessen entsteht hauptsächlich das Na-Salz einer Sulfosäure, die mit w. Mineralsäuren die Sulfogruppe sehr leicht abspaltet unter B. des 1,2-Phenonaphthocarbazols (SCHÖFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 265; C. 96. I. 600). Die Rk. verläuft in folgender Weise: Die  $\beta$ -Oxynaphthoesäure kondensiert sich mit Phenylhydrazin unter Vermittlung des Schwefligsäureesters des  $\beta$ -Naphthols bei gleichzeitiger Abspaltung des Carboxyls zu Naphthylphenylhydrazin (I); dies oxydiert sich vorübergehend zur entsprechenden Azoverb., an die sich 1 Mol. Na-Disulfit anlagert (II). Nun vollzieht sich unter  $\text{NH}_2$ -Abspaltung eine der FISCHER'schen Indosynthese analoge intramolekulare Indolkondensation zum sulfaminsauren Salz des Phenonaphthocarbazols (III). — Neben dieser Hauptrk. erleidet die Verb. I. zum geringen Teil durch



Stelle des Phenylhydrazins können andere substituierte Hydrazine treten; auch



das  $\beta$ -Naphthol und seine Derivate können durch andere, gegenüber Sulfiten reaktionsfähigen Verbindungen ersetzt werden.

Zur Kondensation kocht man 19 g  $\beta$ -Oxynaphthoesäure, in Alkali gel., mit 11 g Phenylhydrazin und 120 ccm Disulfit (36%ig.) 18 Stdn. am Rückflußkühler. Beim Lösen des zum Teil ausgeschiedenen, zum Teil aus der Mutterlauge mit NaCl ausgesalzenen, rohen, carbazolsulfaminsauren Na hinterbleibt ein geringer, öliges, an der Luft erhärtender Rückstand a, beim Lösen des Salzes in h. A. ein krystallinischer Rückstand b. — Die freie 1,2-Phenonaphthocarbazol-N-sulfosäure bildet weiße Blättchen (aus schwach saurer Lsg.), die sich beim Aufbewahren schnell blaugrün färben. —  $\text{Na} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NS}$ , weiße Nadelchen (aus A.). —  $\text{Ba}(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NS})_2$ , krystallinisch. — Die Sulfaminsäure vermindert sich mit sd. W. und k. verd. SS. nicht; mit w. konz. SS. oder durch längeres Erhitzen mit verd. SS. entsteht Phenonaphthocarbazol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}$ ; weiße Nadeln (aus h. A.-W.), F. 135°; hat nur sehr schwach basische Eigenschaften, gibt z. B. mit HCl-Gas in Bzl. kein Hydrochlorid. Rückstand a gibt beim Lösen in verd. HCl und Füllen mit Alkali o,o'-Diaminophenyl- $\alpha$ -naphthalin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (IV.); glänzende, säulenförmige Nadelchen (aus A.), F. 154°; ll. in organ. Lösungsmitteln; die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. Gibt mit Mineralsäuren in W. ll. Salze. Durch Diazotieren u. Kuppeln mit R-Salz entsteht ein l. roter Farbstoff, der sich rot auf Wolle, schwach rot auf ungebeizte Baumwolle fixiert. Beim Erhitzen der Base oder besser ihres HCl-Salzes auf 160–200° erhält man unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  und HCl glatt Phenonaphthocarbazol. — Rückstand b ist l. in h. W. und daraus durch SS. in mkr. weißen Nadeln fällbar; er ist offenbar eine Kernsulfosäure des Carbazols,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$ ; die Stellung der Sulfogruppe (wahrscheinlich ein Naphthalinkern) ist nicht bestimmt. Das Na-Salz ist wl. in k., ll. in h. W. mit blauer Fluorescenz. p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kuppelt mit schwach violetter Farbe.

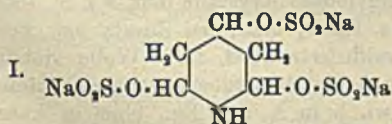
$\beta$ -Naphthol kondensiert sich mit Phenylhydrazin unter der Einw. von Disulfit bei mehrtägigem Erhitzen unter B. derselben Körper wie bei der Carbonsäure; die Ausbente an Sulfaminsäure ist geringer. — Durch 8–9-stdg. Erhitzen von 8,5 g  $\beta$ -Oxynaphthoesäure, in Alkali gel., mit 6,1 g p-Tolyldiazin und 60 ccm Disulfit am Rückflußkühler entsteht das Na-Salz der 2'-Methyl-1,2-phenonaphthocarbazol-N-sulfosäure,  $\text{Na} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$ ; lange, weiße Nadeln (aus h. W.); durch Kochen mit mäßig konz. HCl erhält man 2'-Methyl-1,2-phenonaphthocarbazol, F. 181°. (Journ. f. prakt. Chem. [2] 77. 403–13. 3/4. Februar. Dresden. Lab. f. Farbenchemie und Färbereitechnik d. Techn. Hochsch.) HÖHN.

Hans Th. Bucherer u. Julius Schenkel, Beiträge zur Kenntnis des Pyridins. I. Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf Pyridin und Homologe. Pyridinderivate lassen sich als innere Kondensationsprodukte des Aminoaldehyds,

$\text{CH} \begin{cases} \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH} \cdot \text{CHO} \end{cases}$  etc., also als cyclische Aldimine, auffassen und lagern analog

den SCHIFFSchen Basen Natriumdisulfit an; dabei entstehen jedoch nicht, wie erwartet, stabile Sulfosäuren, sondern äußerst labile Schwefligsäureester. Diese in W. ll. und mit Wasserdampf nicht flüchtigen Verbb. sind sehr empfindlich gegen Alkalien; sie werden dadurch in der Kälte, rascher beim Erwärmen aufgeprengt

unter Verseifung der Schwefligsäureester u. anscheinend vollkommener Abspaltung des N als  $\text{NH}_3$ . Diese Loslösung des N aus seinen beiderseitigen C-Bindungen stellt die Spaltungsmethode in Parallele zu den Pyridinringaufsprengungen von ZINCKE (mit



Dinitrochlorbenzol) u. KÖNIG (mit Bromcyan). — Es treten 3 Mol. Disulfit in den Pyridin-

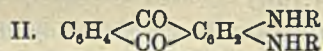
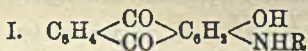


kern ein, wohl unter B. des *Trischwefligsäureestersalzes des  $\alpha, \gamma, \alpha'$ -Trioxypyridins* (I.). Das Verhalten desselben steht im Einklang mit dem bekannter Verb., die die  $\text{N} \cdot \overset{|}{\text{C}} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Na}$ -Gruppe enthalten. — Homologe und Isomere der Pyridinreihe reagieren zum Teil auch mit Disulfit; technisches Pyridinbasengemisch läßt sich leicht in einen reaktionsfähigen und einen reaktionslosen Teil trennen.

Kocht man 1 Tl. Pyridin mit 10 Tln. einer 40%ig. Na-Disulfitlg. ca. 24 bis 30 Stunden am Rückfluß, so verschwindet die Pyridinschicht, und es entsteht eine homogene Fl. Bei der Isolierung des in A. unl. Reaktionsprod. kommt es darauf an, zur Fällung des überschüssigen Sulfit und Sulfats ein in A. l. Ba-Salz einer S. zu benutzen, deren Na-Salz ebenfalls in A. l. ist; dieser Anforderung entspricht z. B.  $\text{BaJ}_2$ . Man neutralisiert vorsichtig mit  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NaHCO}_3$ , versetzt mit der entsprechenden Menge  $\text{BaJ}_2$  in der Kälte, dekantiert nach 24 Stdn., engt im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur ein und fällt mit der 4-fachen Menge A. — Die Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} + 3\text{NaHSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (I.) bildet winzige Schüppchen (aus wenig W.), zers. sich bei raschem Erhitzen bei  $235^\circ$  unter Pyridinabspaltung, bei langsamem Erhitzen von  $115^\circ$  ab. Trockene Dest. bewirkt Zers. unter B. übelriechender, basischer Prodd.; Alkalien bräunen unter  $\text{NH}_3$ -Entw., und zwar wird beim Erwärmen binnen  $\frac{1}{2}$  Stde. aller S als Sulfit abgespalten. Mit  $\text{BaCl}_2$  scheidet der Ester erst allmählich in der Wärme Ba-Sulfit ab, ein Beweis, daß freies Sulfit nicht vorhanden ist; mit verd. SS. entwickelt er in der Kälte langsam, in der Wärme schnell  $\text{SO}_2$ ; die Lsg. bleibt dabei klar und farblos, wird aber durch nachfolgenden Alkalizusatz unter  $\text{NH}_3$ -Abgabe rotgelb. Schwermetallsalze rufen keine Fällung hervor; beim Erhitzen mit Pb-, Hg- und Ag-Salzen erfolgt Zers. — Die Konstitution der Verb. soll durch weitere Unters., besonders durch Unters. der Einw. von Phenylhydrazin, klar gestellt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1346 bis 1352. 9/5. [10/4.] Dresden. Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

E. Grandmougin, *Über die Kondensationsprodukte des Chinizarins mit aromatischen Aminen*. Diese Verb. sind leicht über das Leukochinizarin zugänglich, dessen Kondensationsprodd. mit Aminen sich leicht an der Luft oxydieren. Vf. reiht den früher beschriebenen Aniliden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3561; C. 1907. I. 46; Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 124; C. 1907. II. 1329) die entsprechenden Derivate mit o- u. m-Toluidin u. Diäthyl-p-phenylendiamin an. — Zur Darst. von *Leukochinizarin* befeuchtet man 6 g Chinizarin mit A., löst in 1 l W. und 10 ccm 25%ig.  $\text{NaOH}$  und reduziert bei Siedehitze mit 10–15 g Na-Hydrosulfit. Gelbe bis orange Nadeln (aus A.), F.  $155^\circ$ . Die leicht oxydable Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist gelb und fluoresciert bei Zusatz von wasserfreier Borsäure. A. und Eg. lösten gelb mit schwach blauer Fluorescenz,  $\text{NaOH}$  braun.



Zur Darst. des *o-Toluidinderivates des Chinizarins (1-o-Tolylamino-4-oxyanthra-chinon)*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}$  (I.), erhitzt man 1 Tl. Leukochinizarin, 10 Tle. o-Toluidin und 2 Tle. Eg. ca. 1 Stunde auf  $120$ – $125^\circ$ ; dunkelviolette Krystalle (aus A.), F.  $166^\circ$ . Die Lsg. in A. und Eg. ist violettrot, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blau, bei Zusatz von Borsäure violettstichiger. Unl. in  $\text{NaOH}$ . Das sulfurierte Prod. färbt Wolle violettblau. — Die mit sd. Essigsäureanhydrid + Na-Acetat darstellbare *Acetylverb.* bildet schwarzviolette Krystalle (aus A.), F.  $149^\circ$ ; wl. l. in A. und Eg., blau in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — *Di-o-tolyl-1,4-diaminoanthrachinon* (II.) entsteht durch ca. 3-stünd. Erhitzen von 1 Tl. Leukochinizarin mit 10 Tln. o-Toluidin,  $1\frac{1}{2}$  Tln. Eg. und 1 Tl. wasser-



freier Borsäure; dunkelblaue Nadelchen (aus Eg.), F. 223°; fast unl. in A., grünlich-blau l. in Eg.; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  zeigt Dichroismus (grüngrau und rot) und wird mit Borsäure blauer. Die sulfurierte Verb. färbt Wolle grün. — Das analog darstellbare *Di-m-toluidinderivat* des Chinizarins bildet dunkelblaue Nadelchen (aus sd. Eg.), F. 183°, verhält sich wie die o-Verb. — Zur Darst. des *Didiäthyl-p-phenylen-derivats*,  $C_{24}H_{30}O_2N_2$  (II.), arbeitet man im  $CO_2$ -Strom; die Oxydation erfolgt beim Umkrystallisieren. Fast schwarze Nadeln (aus sd. Eg. + A.), F. 234–235°; nahezu unl. in A., blau l. in Eg.; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist dichroitisch, grünrot; mit Borsäure grünblau-rot. Das Sulfoderivat färbt grünblau. — *Mono-p-toluidinverb.*, F. 183°; violettblau l. in Eg., grünlichblau in  $H_2SO_4$ ; die Sulfoverb. färbt violettstichig blau. — *Di-p-toluidinverb.*, F. 218°; grün l. in Eg., violettblau in  $H_2SO_4$ ; die Sulfoverb. färbt grün. (Revue Gen. d. Mat. color. 12. 37–39. Sep. vom. Vf. Zürich. Lab. d. Polytechn.)  
HÖHN.

E. Grandmougin, *Über das Leukoalizarin (1,2-Dioxyanthranol)*. Zur Darst. des *1,2-Dioxyanthranols*,  $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} C(OH) \\ | \\ C(OH) \end{matrix} C_6H_4(OH)_2$ , reduziert man 20 g trockenes Alizarin in  $1\frac{1}{2}$  l W. + 20 ccm 25%ig. NaOH mit 60 g Na-Hydrosulfit. Braune Blättchen (aus Eg.), F. 150°, sl. in A. mit gelber Farbe. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist braun u. wird allmählich rot, ebenso die in  $H_2SO_4$  + Borsäure. NaOH löst bordeauxrot. (Revue Gen. d. Mat. color. 12. 44. Sep. v. Vf. Zürich. Lab. d. Polytechnikums.)  
HÖHN.

Em. Bourquelot und H. Hérissey, *Über das Arbutin und einige seiner Derivate, betrachtet in bezug auf ihr Drehungsvermögen und ihre Spaltung durch Emulsin*. Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 421–27. 1/5; C. 1908. I. 1936.) DÜSTERBEHN.

M. Tswett, *Über die nächsten Säurederivate der Chlorophylline*. (Vgl. S. 1841 u. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 388; C. 1907. II. 1246.) Der Vf. suchte das Verhältnis des *Phäophytins*, das von WILLSTÄTTER u. HOCHEDER (LIEBIGS Ann. 354. 205; C. 1907. II. 911) durch Einw. von Oxalsäure auf alkoh. Chlorophyllag. erhalten wurde, zu seinen *Chlorophyllanen* festzustellen. Er bereitete nach deren Vorschrift Phäophytin aus *Urtica dioica* und *Lamium album* und unterwarf es in  $CS_2$ -Lsg. der chromatographischen Zerlegung (Adsorbens:  $CaCO_3$ ). Seinen Vermutungen gemäß erwies sich das Präparat als ein Gemisch zweier Farbstoffe, die mit seinen Chlorophyllanen identisch sind. Das Präparat zeigte das von WILLSTÄTTER beschriebene Spektrum, an welchem der Vf. noch eine kleine Abänderung wahrnahm. Da auch das von MARCHLEWSKI (S. 1058) aus Chlorophyll mit verd. HCl erhaltene Sediment mit Phäophytin übereinstimmt, und dieses ein Gemisch der Chlorophyllane  $\alpha$  u.  $\beta$  ist, so muß es sich im zweiphasigen System HCl und Ä. zu dem sogenannten Phylloxanthin u. Phyllocyanin verteilen. Daß das Chlorophyllan HOPPE-SEYLERs zum Teil aus *Phylloxanthin* besteht, ist einzuräumen, weil letzteres wahrscheinlich unverändertes Chlorophyllan  $\beta$  ist. Der Beweis, daß das neutrale Chlorophyllan  $\alpha$  sich teilweise zum amphoteren Phyllocyanin verändert hat, ist von MARCHLEWSKI noch nicht erbracht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1352–54. 9/5. [3/4.] Warschau.)  
BLOCH.

A. v. Siewert, *Untersuchungen über das Hämin*. Zur Darst. des *salzsauren Hämins* werden die Blutkörperchen im 3–4-fachen Volumen W. gel., durch Kochen koaguliert, das getrocknete Blutkoagulum mit 95%igem A. zu einem Brei zerrieben, dann 3–5 ccm KOH von 10–15% zugesetzt und zu der Lsg. tropfenweise konz.



$H_2SO_4$ , wobei das Hämatin in Lsg. bleibt; der Rückstand wird mit A. verrieben u. dieser abfiltriert. Die Hämatinlsg. wird bis zur schwach sauren Rk. mit KOH versetzt, die filtrierte Fl. auf dem Wasserbade bis  $70^\circ$  möglichst schnell erhitzt u. zu je einem Liter der Lsg. 4—5 ccm gesättigter alkoh. HCl zugesetzt. Der nach 24—48 Stdn. sich bildende krystallinische Nd. von Hämin wird mit W., A. u. Ä. gewaschen. Ausbeute ca. 2 g pro Liter Blut. Die Krystalle sind ll. in verd. Alkalien, unl. in A. u. Chlf. — Wird das salzsaure Hämin (0,5 g) in verd. Alkalien (30—40 ccm 1%ig. NaOH) gel. und zu der Lsg. etwas NaCl (1—2 ccm gesättigte NaCl-Lsg.) und ca. 1—1½ Vol. Eg. zugesetzt, so wird aus der Lsg. das Hämatin gefällt, und nur ein geringer Teil wird von Eg. gel. Beim Erhitzen zum Sieden verschwindet das amorphe Hämatin, u. scheidet sich an dessen Stelle *krystallinisches Hämin* (große, rhombische Tafeln) (I.) aus. Sicherer führt folgendes Verf. zum Ziel. Salzsaures Hämin wird in wenig NaOH gel. u. mit überschüssigem Ba(OH)<sub>2</sub> gefällt; der Rückstand wird bis zur neutralen Rk. und bis zum Verschwinden der Cl-Rk. mit W. gewaschen, mit 95%igem A. in ein Becherglas gespült und bis zur Lsg. des Hämatins ¼ Vol.-% konz.  $H_2SO_4$  enthaltender 95%iger A. hinzugefügt. Das dunkel gefärbte Filtrat wird auf dem Wasserbade auf  $70-72^\circ$  erhitzt, dann alkoh. HCl hinzugefügt, bis die Lsg. einen bräunlichen Ton annimmt; nach ein paar Stdu. haben sich die Krystalle ausgeschieden (II.). Ausbeute ca. 70%. — Das in *Alkalien unl. Hämin* bestand u. Mk. aus rhombischen Nadeln, ll. in Chlf. — Die Chlf.-Lsg. wurde mit 2 Volumina A. (80%) vermischt, nach Zusatz von sehr wenig alkoh. HCl das Chlf. abdestilliert; aus der alkoh. Lsg. krystallisiert das Hämin in großen rhombischen Nadeln. Zus. im Mittel: C 64,5%, H 5,79%, N 8,46%, Fe 8,82%, Cl 4,82% entsprechend  $C_{34}H_{34}N_5\frac{1}{10}FeO_8 \cdot \frac{6}{10}HCl$ . Es scheint sich um ein Anhydrid des Hämins zu handeln. — Zus. von I.  $C_{34}H_{32}N_4O_4Fe \cdot HCl$  von II. ebenfalls diese Formel, und diese stimmt mit der von KÜSTER (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 391; C. 1905. I. 1707) vollkommen. Man darf daher mit KÜSTER annehmen, daß es sich um das eigentliche Hämin handelt und nicht um äthylierte und acetylierte Derivate desselben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 386—96. 28/4. Straßburg. Lab. f. experiment. Pharmakol.)

RONA.

Emil Abderhalden u. Louis Baumann, *Notizen über l-Tryptophan*. Es wird in Übereinstimmung mit früheren Bestat. festgestellt, daß die optische Drehung des Tryptophans in n. NaOH =  $+6,57^\circ$  ist. Tryptophan wird sehr leicht racemisiert, namentlich beim Umkrystallisieren aus Pyridin. In wss. Lsg. ist  $[\alpha]_D^{20} = -30,33^\circ$ . Das bei der Verdauung von Proteinen sich bildende Tryptophan ist daher als *l-Tryptophan* zu bezeichnen. F.  $289^\circ$ , bei  $260^\circ$  Gelbfärbung. *Oxytryptophan* (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 207; C. 1907. II. 456. 462),  $[\alpha]_D^{20} = -11,19^\circ$  in n. NaOH. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 412—15. [17/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

Alexander Ellinger und Claude Flamand, *Über synthetisch gewonnenes Tryptophan und einige seiner Derivate*. (Kurzes Ref. nach Ber. Dtach. Chem. Ges. 40. 3029; C. 1907. II. 702.) Der *Äthylester der Indolybenzoylaminoacrylsäure*,  $C_8H_9N \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$ , wurde aus dem rohen Azlacton, das aus Indolaldehyd und Hippursäure in Ggw. von Na-Acetat dargestellt wird und geringe Mengen der Indolybenzoylaminoacrylsäure enthält, durch Kochen mit A. gewonnen; Nadeln, F.  $206^\circ$ ; wird beim Kochen mit starker Kalilauge verseift. — *Benzolsulfo-d-tryptophan*,  $C_8H_9N \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , aus d-Tryptophan, Benzolsulfochlorid und NaOH erhalten. Krystalle aus A. durch W., schm. bei  $185^\circ$  unter Zers., gibt ein zwl. Na-Salz. — *Benzolsulfo-r-tryptophan*,  $C_{17}H_{16}O_4N_2S$ , aus synthetischem Tryptophan dargestellt; zeigt den gleichen F. wie die d-Verb. — *β-Naphthalinsulfo-d-tryptophan*,  $C_{31}H_{18}O_4N_2S$ , aus dem von ABDERHALDEN und



KEMPE (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 207; C. 1907. II. 456) beschriebenen Na-Salz durch verd.  $H_2SO_4$  gewonnen; F. 180°. Zum Nachweis sehr kleiner Mengen Tryptophan empfiehlt es sich, die freie S. darzustellen, da man diese aus dem Reaktionsprod., das aus Tryptophan, NaOH und einer äth. Lsg. von  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid erhalten wird, nach dem Ansäuern durch  $\ddot{A}$ . vollständig gewinnen kann, wenn das Na-Salz noch gelöst bleibt. — Das *r*-Tryptophan gibt mit Naphthalinsulfochlorid in der gleichen Weise ein Prod. von gleichem Aussehen und F. wie die *d*-Verb. — *Naphthylisocyanat-d-tryptophan*,  $C_{11}H_{15}O_3N_3$ , aus *d*-Tryptophan, Naphthylisocyanat und NaOH dargestellt; Krystalle aus Aceton durch W., F. 158°, lichtempfindlich. — Synthetisches Tryptophan gibt unter gleichen Bedingungen eine Verb. von gleichem F. und Aussehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 8—24. 7/3. [22/1.] Königsberg i. Pr. Univ.-Lab. f. med. Chem. u. experim. Pharmakol.) SCHMIDT.

H. Studel, *Über die Kohlehydratgruppe in der Nucleinsäure*. 50 g  $\alpha$ -nucleinsaures Natrium (aus Thymusdrüsen gewonnen) wurden mit 500 ccm wss. Auszug aus der Thymusdrüse versetzt (225 g Thymus mit Seesand und 500 ccm W. fein verrieben, unter Toluolzusatz 12 Stdn. stehen gelassen, zentrifugiert, auf 1000 ccm verdünnt) und bei 38° der Wrkg. der Nuclease überlassen. Die Überführung der Nucleinsäure in die nicht gelatinierende Form erfolgte dabei sehr bald, die gänzliche Aufspaltung der Nucleinsäure war aber noch nach 80 Tagen nicht erreicht. Die Digestionsflüssigkeit zeigte nach Entfernung der Alloxurbasen Reduktionsvermögen auf FEHLINGSche Lsg.; die Fl. war rechtsdrehend, konnte aber mit Hefe nicht vergoren werden, und es gelang auch nicht, mit Phenylhydrazin zu einem faßbaren Derivat zu kommen. — Bei der Spaltung der Nucleinsäure mit konz.  $HNO_3$  gelangte Vf. auch zu Fll., die FEHLINGSche Lsg. reduzieren. Bei diesen Verss. waren die Alloxurbasen vom Nucleinsäuremolekül abgetrennt, u. der zurückgebliebene reduzierende, rechtsdrehende Körper enthielt noch fast die gesamte Phosphorsäuremenge in organischer Bindung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 407—11. 4/5. [17/3.] Heidelberg. Physiol. Inst.) RONA.

## Physiologische Chemie.

W. Zopf, *Beiträge zu einer chemischen Monographie der Cladoniaceen* (vgl. Vf., LIEBIGS Ann. 352. 1.; C. 1907. I. 1424 u. früher). Vf. hat in vorliegender Arbeit die Cladoniaceengattung *Cenomyce* Ach. in dem Umfange, wie sie WAINIO in seiner Monographia Cladoniarum annimmt, mit bezug auf ihre spezifischen Stoffwechselprodd., die *Flechtensäuren*, untersucht.

I. Die Gruppe der Cocciferae Del., Wainio. Die Verarbeitung geschah in der Weise, daß die scharlachroten Schlauchfrüchtchen abgeschnitten u. für sich untersucht wurden, u. die von den Apothecien befreiten Lagerstiele (Podetien) nebst etwa vorhandenen Thallusteilen im gepulverten Zustande am Rückflußkühler zweimal mit sd. Aceton, auf 50 g Flechte je 1 l, ausgezogen wurden; das sich ausscheidende Wachs wurde nach längerem Stehen und Eindampfen der Lsg. auf  $\frac{1}{3}$  ihres Vol. abfiltriert, das Filtrat bis auf einen kleinen Rest eingedampft und das sich dann ausscheidende Krystallgemisch in geeigneter Weise getrennt. — Mehrfach wurde *Uninsäure* und *Coccellsäure* isoliert. Letztere bildet aus Eg. farblose Prismen, F. 184—185° unter Gasentw.; zll. in der Wärme in  $\ddot{A}$ , A., Aceton, Eg., weniger in der Kälte; zll. in k. Chlf., swl. in k., wl. in h. Bzl., unl. in  $CS_2$  und PAe. Konz.  $H_2SO_4$  löst nicht u. verfärbt nicht, KOH löst leicht; mit Sodalsg. etc. entsteht das in W. wl. Na-Salz, mit Barytwasser erhält man ein unl. Salz. Die alkohol. Lsg. rötet Lackmuspapier, wird durch wenig  $FeCl_3$  violett, durch Chlor-



kalk nicht rot. Wird die Lsg. in verd. KOH erwärmt, so nimmt sie rötliche Färbung an u. zeigt nach Zusatz eines Tropfens Chlf. die Homofluoresceinrk. (grün); nach Zusatz von Chlorkalk wird die Lsg. blutrot. — Durch Kochen der scharlachroten Apothecien mit Eg. oder mit Chlf. u. Einengen der Lsg. wurde ein roter Stoff gewonnen, den Vf. *Rhodocladonsäure*,  $C_{13}H_8O_7$  oder  $C_{14}H_{10}O_7$ , nennt, aus der essigsauren Mutterlauge bei langsamem Auskrystallisieren breite, verkehrt keilförmige Platten, bei schnellem Auskrystallisieren aus sd. Eg. lange, schmale, zugespitzte Blättchen, aus der Chlf.-Lsg. glänzende, tief-mennigrote Nadelchen; die Substanz schm. nicht, von  $200^\circ$  ab wird sie dunkel u. erscheint bei ca.  $300^\circ$  schwarz; in sd. A. u. Aceton wl. mit ungarweinartiger, einen Stich ins Rote zeigender Farbe; in sd. Ä., k. A., Aceton, Chlf., Eg., Bzl. u. CS<sub>2</sub> kaum l., in w. Chlf., Eg. u. sd. Bzl. wl. mit gelber Farbe; verd. KOH und NaOH färben sie braunrot u. lösen sie mit bräunlich-rötlicher, wss. NaCO<sub>3</sub> mit himbeer- bis weinroter, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit intensiv himbeerroter Farbe; in HNO<sub>3</sub> (D. 1,153) unl.; in Sodalsg. gel. reduziert sie Permanganatlg. schon in der Kälte; aus der Lsg. in wss. NaHCO<sub>3</sub> fällt HCl die Substanz unverändert aus. Vf. glaubt, daß sie nahe mit Alizarin verwandt ist. — 1. *C. Flörkeana* (Fr.) f. *intermedia* Höpp. erzeugt Rhodocladonsäure in den scharlachroten Apothecien, Coccellsäure und *Cenomycin* in den Podetien, während Usninsäure, Thamnolsäure und Squamatsäure bestimmt fehlen. HESSE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 58. 471 u. 62. 446; C. 99. I. 435 u. 1901. I. 185), der aus einer von ihm als *Flörkeana* bezeichneten Flechte nur Coccellsäure u. Thamnolsäure erhielt, hat wahrscheinlich mit einer falsch bestimmten Flechte gearbeitet u. die ähnliche *C. macilenta* Hoffm. in Händen gehabt. *Cenomycin* bildet aus Eg. farblose Platten, aus Ä. breite, dünne Täfelchen, F. 191–192° unter Gasentw.; in Ä., A., Aceton, Chlf. u. Eg. in der Wärme ll., in der Kälte weniger; die alkoh. Lsg. reagiert neutral u. wird durch Spuren FeCl<sub>3</sub> blauviolett; in wss. NaHCO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unl., in KOH u. Barytwasser ll. ohne Gelbfärbung; in k. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scheinbar unl. — 2. *C. macilenta* Hoffm. var. *styracella* (Ach.) Wainio enthält in den Apothecien Rhodocladonsäure, in den Lagerstielen Coccellsäure (früher, LIEBIGS Ann. 327. 339; C. 1903. II. 508, für Rhizonsäure gehalten), Thamnolsäure u. *Cenomycin*. — 3. *C. digitata* Schaer. var. *monstrosa* (Ach.) f. *brachytes* Wainio enthält über 2% Thamnolsäure, jedenfalls Rhodocladonsäure, aber keine Usninsäure, wie KNOP (LIEBIGS Ann. 49. 119) behauptet hat. — 4. *C. bacillaris* Nyl. var. *clavata* (Ach.) Wainio erzeugt Rhodocladonsäure in den Apothecien, l-Usninsäure, Coccellsäure, *Cenomycin* in den Podetien. — 5. *C. pleurota* (Flörke). (*Capitularia pleurota* Flörke; *Cladonia coccifera* (L.) var. *pleurota* [Flörke] Wainio) enthält Rhodocladonsäure in den Apothecien, l-Usninsäure (ca.  $\frac{3}{4}\%$ ) und *Zeorin* (höchstens  $\frac{1}{8}\%$ ) in den Lagerstielen. — 6. *C. coccifera* (L.) var. *stematina* Ach. enthält l-Usninsäure, *Cenomycin*, Coccellsäure in den Lagerstielen, Rhodocladonsäure in den Apothecien. — 7. *C. bellidiflora* (Ach.) Schaer. var. *coccocephala* (Ach.) Wainio enthält Rhodocladonsäure, Squamatsäure, Usninsäure, *Zeorin* und *Bellidiflorin*. Letzteres bildet gelb- bis dunkelbraune sechsseitige Täfelchen, Platten oder Prismen mit starkem Pleochroismus; in Bzl. und Aceton zl. mit rotbrauner Farbe, in Ä. wl., in PAe. swl., in NaHCO<sub>3</sub> u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unl., in KOH l. mit gelber Farbe. — 8. *C. incrassata* Flörke enthält, wie früher (LIEBIGS Ann. 340. 304; C. 1905. II. 898) mitgeteilt, l-Usninsäure, außerdem eine nicht näher untersuchte S., die aus A. in farblosen Prismen krystallisiert und in den Apothecien jedenfalls Rhodocladonsäure.

II. Die Gruppe der Ochrophaeae. Die Identifizierung der hier mehrfach angetroffenen *Fumarprotocetrarsäure* geschah wie früher (l. c.) angegeben; sie zeigt einen intensiv bitteren Geschmack u. verkohlt bei ca.  $265^\circ$ ; die der *Squamatsäure* durch Krystallform, F., Löslichkeitsverhältnisse, Mangel an bitterem Geschmack u.



Farbrkk. — 10. u. 11. *C. fimbriata* (L.) Fr. var. *simplex* (Weis) u. 12. *C. fimbriata* (L.) var. *convuto-radiata* Colm. sind schon a. a. O. beschrieben; nachzutragen ist: *Fimbriatsäure*, aus Bzl. Nadelchen, aus Ä. Blättchen; ll. in Ä., absol. A., h. Bzl. l. in 60% A., wl. in k. Bzl.; die alkohol. Lsg. rötet Lackmuspapier; ll. in KOH und  $\text{KHCO}_3$ , l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit schwach bräunlicher Farbe; die Lsg. in Soda reduziert sofort Permanganat. — 13. *C. fimbriata* (L.) var. *apolepta* (Ach.) Wainio f. *coniocraea* (Flörke) Wainio, enthält 1 $\frac{1}{2}$ % Fumarprotocetrarsäure u.  $\frac{1}{2}$ % Atranorsäure. — 14. *C. fimbriata* (L.) var. *convuto-radiata* Colm f. *nemoxyna* (Ach.) Wainio (*Baeomyces nemoxynus* Ach. Meth. Lich.) enthält nur *Nemoxynsäure*, aus Ä. Nadelchen, die u. Mk. als Prismen u. schmale Blättchen erschienen, F. 138—139°; in der Kälte ll. in Ä., A. u. Eg., all. in Chlf. u. Aceton, in w. Bzl. l., in k. wl., in NaOH u. Sodalsg. l. ohne Gelbfärbung, in  $\text{NaHCO}_3$  wl., aus dieser Lsg. wird sie durch HCl gefällt, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  l. ohne Verfärbung, Chlorkalklg. färbt nicht rot; die alkoh. Lsg. wird durch wenig  $\text{FeCl}_3$  violett. — 15. *C. gracilis* (L.) var. *chordalis* (Flörke) Schaer. enthält, wie schon früher gefunden, nur  $\frac{3}{4}$ % Fumarprotocetrarsäure. — 16. *C. gracilis* (L.) var. *elongata* (Jacq.) Wainio enthält 0,3% Atranorsäure u. 0,8% Fumarprotocetrarsäure. — 17. *C. cornuta* (L.) Schaer. Wainio enthält ca. 1% Fumarprotocetrarsäure. — 18. *C. chlorophaea* (Flörke) Zopf, vgl. a. a. O.; die *Chlorophäasäure* bildet aus Bzl. Blättchen, aus Ä. Prismen oder Nadelchen. — 19. *C. pyxidata* (L.) Fr. var. *neglecta* (Flörke) Mass. Wainio enthält ca. 1% Fumarprotocetrarsäure, nicht Psoromsäure (Parellsäure), wie HESSE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 57. 274; C. 98. I. 1301) annimmt, desgl. auch 20. *C. pyxidata* (L.) Fr. f. *cerina* Arnold u. 21. *C. verticillata* (Hoffm.) (= *Cladonia verticillata* var. *evoluta* Th. Fr., Wainio). — 22. *C. verticillata* Hoffm. var. *cervicornis* (Ach.) Flörke Wainio (*C. cladomorpha* var. *sobolifera* Del.) enthält außer ca.  $\frac{3}{4}$ % Fumarprotocetrarsäure noch eine rostbraune, amorphe Substanz, die Vf. *Cervicornsäure* nennt, unl. in h. W. u. sd. Bzl., wl. in h. absol. A., l. in h. Aceton, ll. in h. Eg. mit intensiv gelber bis gelbroter Farbe; in wss.  $\text{NaHCO}_3$  l. mit gelber, in NaOH mit gelbbrauner, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit rotbrauner Farbe, worin sich im Gegensatz Cervicornin mit blauer Farbe löst. — 23. *C. verticillata* Hoffm. var. *cervicornis* (Ach.) Flörke *phyllophora* (Flörke) Sandstede, in derselben fand Vf. nur etwas Fumarprotocetrarsäure, desgl. in 25. *C. pityrea* (Flörke) var. *Zwackhii* Wainio. — 27. *C. degenerans* (Flörke) Sprengel enthielt nur eine in Nadeln krystallisierende S., die weder mit Fumarprotocetrar-, Atranor-, noch Squamatsäure identisch war. — 28. *C. alpicola* (Flot.) Wainio, var. *macrophylla* (Schaer.) Wainio enthielt ca. 2% *Psoromsäure*. — 29. *C. furcata* (Huds.) var. *racemosa* (Hoffm.) Flörke Wainio enthielt 1 $\frac{1}{2}$ % Fumarprotocetrarsäure u. wenig Atranorsäure, desgl. 30. *C. furcata* (Huds.) var. *pinnata* (Flörke) Wainio. — 31. *C. rangiformis* Hoffm. var. *pungens* (Ach.) Wainio enthält Atranorsäure u. eine nicht näher untersuchte, in Sphärokryställchen krystallisierende Substanz, die nicht mit Rangiformissäure identisch ist, welche letztere nach früheren Unterss. in *C. rangiformis* Hoffm. neben Atranorsäure vorkommt. — 32. *C. foliacea* (Huds.) Schaer. var. *aleicornis* (Lightf.) Schaer. enthält l-Urninsäure u. Fumarprotocetrarsäure. — 33. *C. foliacea* (Huds.) Schaer. var. *convoluta* (Lam.) Wainio enthält ca. 1% l-Urninsäure u. ca. 1 $\frac{1}{2}$ % Fumarprotocetrarsäure; die von WAINIO erwähnte körnige Materie ist nach Ansicht des Vf. oxalsaurer Kalk. — 38. *C. crispata* (Ach.) Flot. var. *virgata* Ach., aus dieser wurde nur 1% Squamatsäure erhalten. — 40. *C. cenotea* (Ach.) Schaerer (= *C. uncinata* Hoffmann). Wie HESSE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 62. 449; C. 1901. I. 185), erhielt Vf. *Uncinatsäure*, die möglicherweise mit Squamatsäure identisch ist, nicht dagegen Usninsäure, wie KNOP (LIEBIGS Ann. 49. 124) angibt. — 41. *C. delicata* (Ehrh.)



Flörke, Wainio enthält 2% Thamnolsäure. — 42. *C. caespiticia* (Pers.) Flörke, Wainio enthält  $2\frac{1}{2}\%$  Squamatsäure, wenig Atranorsäure u. andererseits sehr wenig einer nicht näher untersuchten, in Nadelchen krystallisierenden Substanz. — 44. *C. stricta* Nyl. Vf. bestätigt, daß die in dieser Flechte vorkommende farblose S. Squamatsäure ist, wie HESSE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 70. 450; C. 1905. I. 257) behauptet und außerdem die Ggw. von l-Usninsäure und *Destricinsäure* (vgl. LIEBIGs Ann. 346. 103; C. 1906. I. 1887). — 45. *C. amaurocraea* (Flörke) enthält neben der früher nachgewiesenen l-Usninsäure u. Coccellsäure noch Cenomyein. — 48. *C. cariosa* (Ach.) Sprengel enthält Atranorsäure (ihr Barytsalz bildet citronengelbe, sphärokrystallartige Gruppen feiner Nadelchen) und scheinbar *Bryopogonsäure*. — Die hier ausgelassenen Nummern sind solche Flechten, die Vf. schon a. a. O. beschrieben hat.

Am Schlusse der Übersicht weist Vf. auf die Möglichkeit hin, daß vielleicht noch andere Flechtenstoffe in den angeführten Arten nachzuweisen sind, daß aber die in vorwiegender Menge vorhandenen Flechtensäuren sämtlich von ihm isoliert sein dürften. — An die Einzelergebnisse knüpft Vf. Bemerkungen bezüglich des V. der einzelnen Flechtensäuren u. bezüglich der systematischen Anordnung. Er kommt zu dem Schluß, daß sich auf Grund der chemischen Verwandtschaft natürliche Gruppierungen der Cenomycearten ergeben, die mit den von morphologischen Gesichtspunkten aus gemachten zum Teil übereinstimmen, zum Teil aber erheblich abweichen, weshalb es ratsam ist, die Vertreter der genannten Gattung nochmals auf ihre gestaltlichen Charaktere hin zu prüfen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26., zugleich Festschrift zur Feier des 25-jährigen Bestehens derselben, 51—113. April 1908. [2/8. 1907.]

BUSCH.

O. Dony, *Beitrag zur geregelten Untersuchung der Oxydasen*. Der vom Vf. früher in Gemeinschaft mit VAN DUUREN (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 537; C. 1907. II. 1091) erbrachte Nachweis, daß eine Aldehydase, d. i. ein Salicylaldehyd zu Salicylsäure oxydierendes Enzym, im tierischen Muskel nicht existiert, hat mittlerweile in Verss. von BATTELLI und STERN (C. r. de la Société de biologie 1907) eine weitere Stütze gefunden. Ferner hat HEFFTER (Mediz.-Naturwiss. Archiv 1. 81; C. 1907. II. 822) gezeigt, daß viele bisher Enzymen zugeschriebene Reduktionswirkungen in den Organen nicht auf die Tätigkeit von *Reduktasen* zurückzuführen sind. In der vorliegenden Arbeit wird dargetan, daß auch die Existenz der best untersuchten *pflanzlichen Oxydase*, der *Laccase* von BERTRAND, nicht aufrecht erhalten werden kann. — Das *Mangan*, welcher in den nach BERTRAND gewonnenen Alkoholfällungen der Laccase sich vorfindet, ist nicht an ein bestimmtes Radikal gebunden (die wirkliche Laccase hat nach BERTRAND die Formel MnR), sondern einfach durch Adsorption von Kolloiden bei der Alkoholfällung mit niedergerissen. Setzt man zu einer 10%ig. wss. Lsg. von arabischem Gummi Mangansalze (oder irgend welche andere Salze, z. B. KCl) u. fällt mit dem doppelten Volumen A., so enthält der Nd. stets einen beträchtlichen Teil des zugefügten Salzes, und zwar um so mehr, je mehr von vornherein aufgelöst worden ist. Die auf diese Weise aus Lsgg. von Blutserum, arabischem Gummi oder Dextrin bei Ggw. von Mangansalzen erhaltenen Fällungen zeigen, wenn auch nur schwach, die charakteristischen Eigenschaften der Laccase.

Schüttelt man *Hydrochinon*lsgg. mit Luft bei Ggw. von Mn-Salzen, z. B. 0,1% Manganformiat, so entsteht ohne Entw. von CO<sub>2</sub> *Chinhydron*. Bei Verdoppelung der Hydrochinonkonzentration steigt die Sauerstoffabsorption etwa auf das  $\frac{2}{3}$ -fache; nach wenigen Stunden läßt sie stark nach und kommt fast zum Stillstand. — Gepulverte Tierkohle oxydiert bei Ggw. von Luft kräftig Hydrochinon zu Chinhydron. Alkalische Lsgg. von Hydrochinon absorbieren stark Sauerstoff; doch tritt nur bei



sehr großer Verdünnung des Alkalis Chinhydrinbildung ein. Versetzt man eine Hydrochinonlsg. gleichzeitig mit geringer Mengen von Manganformiat und Alkali, so tritt nicht eine einfache Übereinanderlagerung der Tätigkeit beider Aktivatoren ein, sondern ihre gemeinsame Wirkung erscheint auf das Mehrfache erhöht; der Hauptanteil der Steigerung fällt den Hydroxytionen zu.

Die Laccase enthält anscheinend geringe Mengen Alkali; nach BERTRAND wird ihre Wrkg. durch Zusatz minimaler Säuremengen geschwächt, bzw. unterdrückt. Eine *künstliche Laccase*, welche an Wrkg. der von BERTRAND gleicht, erhält man, wenn man eine mit etwas Alkali u. Mangansalzen versetzte Gummi- oder Dextrinlsg. mit A. fällt. Der Nd. bläut Guajac wie eine wirkliche Oxydase, vermag jedoch nicht Guajacol zu oxydieren. Letztere Rk. dürfte in den Präparaten von BERTRAND auf das Vorhandensein eines anderen Elementes (Fe?) zurückzuführen sein. Der Unterschied in der Oxydationskraft verschiedener Mangansalze gegenüber dem Hydrochinon ist durch geringe Verunreinigungen mit S. oder Alkali zu erklären; je mehr Alkali die Salze enthalten, desto stärker wirken sie auf Hydrochinon ein. — Da die Resistenz der Laccase gegen Hitze eine sehr große ist (sie wird erst gegen 100° zerstört), so versagt auch dieses Kriterium ihrer enzymatischen Natur. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 105—63. Sep. v. Vf. 6/5. Hénault. Institut SOLVAY.) MEISENHEIMER.

Yoshio Tanaka, *Über das hydrolytische Enzym in den ruhenden Samen einiger Gramineen*. Bei den vorliegenden Unterss., zu denen hauptsächlich die Samen der Klebhirse, *Setaria italica* Kth., benutzt wurden, hat sich folgendes ergeben: Die günstigste Temperatur für die Hydrolyse von Stärke liegt bei der *Diastase* aus ungekeimten Hirsekörnern höher wie bei der aus ruhenden Gerstenkörnern (50—55° gegenüber 45—50°). Die Hirsediastase verflüssigt Stärkekleister sehr schnell und hydrolysiert die gebildete l. Stärke nach u. nach zu Dextrinen unter gleichzeitiger B. einer relativ geringen Menge von *Maltose*. Aus Stärkekleister wie aus l. Stärke werden in gleichen Zeiträumen gleiche Mengen von Maltose gebildet; als Endprodd. treten nur Maltose und *Achroodextrin* auf, intermediär werden Erythroextrin und  $\alpha$ -Erythroextrin gebildet. Das  $\alpha$ -Erythroextrin ist wahrscheinlich komplexer zusammengesetzt wie das Erythroextrin, es wird durch Jod rotgefärbt und durch Hirsediastase viel langsamer verzuckert. Stärkekleister aus *Klebstärke* wird durch Hirsediastase schneller verflüssigt, aber langsamer verzuckert als Kleister aus gewöhnlicher Stärke. Die vereinigte Einw. von Hirse- u. Gerstendiastase ist kräftiger und liefert mehr Maltose als die einer der Diastasen allein. (Journ. Coll. of Engineering, Tokyo Imp. Univ. 4. 39—52. Febr. 1908. [Okt. 1907.] Tokyo.) MACH.

Contardo Ferrari, *Experimentelle Untersuchungen über das Verhältnis zwischen dem Verbrauch in Reservekohlehydraten und dem Blühen von Ranunculus velutinus Ten.* Nach Vf. bewirkt das Verschwinden der Blüten im *Ranunculus velutinus* Ten. nicht, wie MATTEOLO (Malpighia 1899. 13. 382—421) an *Vicia Faba* beobachtet hat, eine außerordentliche Entw. des vegetativen Systems der Pflanze, verlängert aber die Vegetation. Die Pflanze behält ihre grüne Färbung und die unregelmäßigen Flecken, die sich auf der oberen Blattseite finden u. in der Zeit der Blüte immer zu verschwinden pflegen. Das Verschwinden der Blüten bewirkt eine Zunahme der Reservestoffe und vor allem der in W. unl. Stärke. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 127—61.) ROTH-Cöthen.

L. Bernardini u. G. Corso, *Über den Einfluß der verschiedenen Verhältnisse zwischen Kalk und Magnesia auf die Entwicklung der Pflanzen*. Verss. mit Roggen, türkischem Weizen und Bohnen ergaben, daß ein Überschuß an Kalk oder an Mag-



nesia ungünstig für die Vegetation ist. Zur n. Entw. der Pflanzen ist erforderlich, daß zwischen der Menge von Kalk und Magnesia, die die Pflanze aus dem Boden assimiliert, ein bestimmtes Verhältnis bestehen muß. Für die Cerealien (Weizen, Gerste, Hafer, Reis und Roggen) ist es gleich 1, für türkischen Weizen, Zwiebel, Kohl, Lein und Spinat gleich 2 und für die Leguminosen gleich 3. Vf. weisen noch darauf hin, daß nach den neueren Unterss. das Mg, das sich ja nach WILLSTÄTTER auch im Chlorophyll findet, eine bedeutende Rolle für den Pflanzenorganismus spielt und daher auch von den Landwirten mehr beachtet zu werden verdient. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 191—208. 1908. [September 1907.] Portici. Agrikulturchem. Lab.)  
ROTH-Cöthen.

Wolfgang Ostwald, *Über die Natur der Bindung der Gase im Blut und in seinen Bestandteilen.* (Vorläufige Mitteilung.) Weitere Unterss. über diesen Gegenstand (vgl. S. 1716) zeigten, daß auch für das Verhalten des Sauerstoffs zum Blute die Adsorptionsformel quantitativ charakteristisch ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 294—301. April.)  
RONA.

Ernst Freund, *Zur Frage des Albumosegehaltes des Blutes.* Vf. hält trotz der von ABDERHALDEN erhobenen Einwände (vgl. S. 1296) alle gegen die „Albumosenarbeiten“ geäußerten Bedenken aufrecht. (Biochem. Ztschr. 9. 463—88. 28/4. [14/3.] Wien. Path.-chem. Lab. der K. K. Krankenanstalt „Rudolf-Stiftung“.)  
RONA.

Martin Jacoby, *Über das Verhalten der resorbierten Salicylsäure im Blutserum.* Im weiteren Verfolg früherer Verss. (vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 514; C. 1906. I. 578) prüfte Vf., in welcher Form die Salicylsäure (als Natriumsalz Kaninchen per os zugeführt) sich im Blute findet. Es zeigte sich, daß die Salicylsäure beim Aussalzen des Blutserums mit Ammoniumsulfat bis zur Ganzsättigung ausgefällt wird. Erhitzt man das mit W. verd. Serum u. säuert mit wenig Essigsäure an, so wird ein Teil der Salicylsäure ausgefällt; erhitzt man es ohne Säurezusatz mit Zufügung von NaCl, so wird die Salicylsäure nicht ausgefällt. Aus angesäuertem Blutserum geht die Salicylsäure direkt in den Ä. — Nach Zusatz von Natr. salicyl., resp. Salicylsäure zu n. Kaninchenserum im Reagenzglas wird die Salicylsäure durch Ammoniumsulfat in der Hauptsache nicht ausgefällt: nach der Fütterung ist demnach die Salicylsäure im Blutserum in anderer Bindung vorhanden als beim einfachen Zusatz zum Serum. (Biochem. Ztschr. 9. 522—26. 28/4. [5/4.] Berlin. Lab. des Krankenhauses Moabit.)  
RONA.

Martin Jacoby u. Albert Schütze, *Über den Einfluß resorbierter Salicylsäure auf die opsonischen Serumfunktionen.* Die Ggw. resorbierter Salicylsäure im Serum geht, wenn auch nicht immer, mit einer mäßigen Steigerung der Aufnahme der Bazillen in die Leukocyten parallel. (Biochem. Ztschr. 9. 527—32. 28/4. [5/4.] Berlin. Lab. des Krankenhauses Moabit.)  
RONA.

H. J. Hamburger u. E. Hekma, *Zur Biologie der Phagocyten. IV. Einfluß von Hämoglobin, Collargol, Chinin, heterogenem Serum und Harnstoff auf die Phagocytose.* Die Unterss. (vgl. S. 537) führten zu den folgenden Hauptergebnissen: Freies Hämoglobin, selbst in Konzentration, wie sie im Leben nicht vorkommen dürfte, macht sich nicht im nachteiligen Sinn auf die Phagocytose geltend. Argentum colloidalé Credé setzt die Phagocytose erst von 0,02% ab erheblich herab. Für Chinin sind die Phagocyten in hohem Maße (bereits durch die Ggw. von 0,001% salzsauren Chinins) empfindlich. Diese schädliche Wrkg. kann nach 1 1/2-stdg. Einwirkungsdauer der Chininlg. noch rückgängig gemacht werden, nicht aber nach



längerer — 17-stdg. — Einw. Bei 0,005% Chiniukonzentration ist die lähmende Wrkg. noch stärker. Artfremdes Serum setzt die Phagocytose bedeutend herab. Harnstoff beeinflußt die Phagocytose nicht, selbst wenn diese Substanz in einer Menge von 2% im Serum oder in 0,9%ig. NaCl-Lsg. vorhanden ist. (Biochem. Ztschr. 9. 512—21. 28/4. [2/4.] Groningen. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

A. Behre, *Tyrosinablagerungen in konservierten Lebern*. Eine mit NaCl konservierte Schweinsleber zeigte an der Oberfläche und im Inneren gelbliche, harte, stecknadelkopfgroße Gebilde organischer Natur, welche die MILLONsche und die Xanthoproteinrk. gaben. Sie krystallisierten aus alkoh.  $\text{NH}_3$  als dünne, seidenglänzende Krystalle aus, die in W. schwer u. in A. so gut wie unl. waren. Dieser Befund deutet mit großer Wahrscheinlichkeit auf Tyrosin hin, das bei längerer Aufbewahrung der Leber in der konz. Salzlake durch Spaltung der Eiweißkörper der Leber entstanden sein dürfte. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 15. 525—26. 1/5. [Febr.] Chemnitz.) RÜHLE.

M. Henze, *Chemische Untersuchungen an Octopoden*. Pentosengehalt des Octopusorganismus. Wie die in einer Tabelle zusammengestellten Werte für die Pentosen im Organismus der Octopoden zeigen, weichen diese nur wenig von den bei Wirbeltieren gefundenen ab; es scheint deshalb ausgeschlossen, daß bei den Octopoden an ein Reservematerial in Form von Pentosanen zu denken wäre. Bemerkenswert ist der mehr als dreimal so große Pentosengehalt des Muskels im Vergleich zum quergestreiften Wirbeltiermuskel. Ziemlich hoch scheint auch der Pentosengehalt der Eier zu sein; der des Hepatopankreas steht etwa mit dem der Wirbeltiere auf gleicher Höhe. — Aus Octopuseiern konnte ferner Chitosamin, wohl aus dem Glykoproteid der Eihülle herstammend, dargestellt werden. Purinbasen sind nach der Hydrolyse der Eier deutlich nachweisbar. — Zur Chemie des Hepatopankreas. Die frühere Angabe, daß das Hepatopankreas kein Glykogen enthält, wurde von neuem bestätigt. Das aus dem Organ dargestellte Nucleoproteid enthält im Mittel: N 14,23%, P 0,92%, Cu 0,96%, Pentose 5,6%. Fe konnte nicht gefunden werden. Das bei der Isolierung der Pentose gewonnene Osazon (neben geringen Mengen Phenylglucosazon, Kp. ca. 205°) schmolz scharf bei 158—161°, was auf die Ggw. von l-Xylosazon schließen läßt. Die Unters. des Fettes der Hepatopankreas ergab fast reine Palmitinsäure, der etwas Stearinsäure beigemischt ist, außerdem Ölsäure. Es konnte auch fast reines Cholesterin (Kp. 145°) gewonnen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 433—44. 4/5. [19/3.] Neapel. Chem.-physiol. Lab. der zool. Station.) RONA.

M. Henze, *Notiz über die chemische Zusammensetzung der Gerüstsubstanz von Velella spirans*. Das sogenannte „Segel“ von Velella spirans enthält 8% N, kann längere Zeit, ohne die Form zu ändern, mit 10%ig. NaOH gekocht werden. Die mit W., A., Ä. gewaschene Substanz gibt keine Eiweißrk., wohl aber eine starke Braunfärbung mit Jod. N = 6,3%, entsprechend dem N-Gehalt von Chitin. Bei der Hydrolyse mit konz. HCl konnte Glucosamin erhalten werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 445—46. 4/5. [19/3.] Neapel. Chem.-phys. Lab. der zool. Station.) RONA.

Gascard u. Devalmont, *Über ein thermolöslisches, sog. Bence-Jonesches Albumin*. Vf. beschreiben die Eigenschaften eines thermolösllichen Albumins, enthalten in dem Harn einer an seniler Osteomalacie erkrankten Frau. Der Harn war trübe, von fauligem Geruch und saurer Rk.; Volum 500 ccm, D. 1,013, Acidität = 15 ccm n. KOH pro l, Extrakt 37 g, Asche 5,07, Harnstoff 12,13, NaCl 1,75,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,7, Sulfat, als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  berechnet, 0,7, Eiweiß 16 g. Für sich allein erhitzt, koagulierte der Harn



bei 60°, um sich bei 80° wieder zu klären und beim Erkalten von neuem einen Nd. abzuscheiden. Das gleiche Verhalten zeigte der Harn nach Zusatz von einem Tropfen Eg. pro 5 ccm Fl.; nach Zusatz von 10 Tropfen Eg. trat nur eine schwache, in der Siedehitze beständige Trübung auf. HNO<sub>3</sub>, ESBACH'sches und TANRETSches Reagens, Trichloressigsäure (10 Tropfen der 25%ig. S. auf 5 ccm Harn), Tannin (10 Tropfen 10%ig. Lsg.), gesättigte NaCl-Lsg. (gleiches Vol. + 10 Tropfen Eg.) riefen in der Kälte Ndd. hervor, die bei 100° verschwanden. Die Biuretrk. fiel positiv aus. Gesättigte MgSO<sub>4</sub>-Lsg. gab keinen, Ammoniumsulfat einen reichlichen Nd. Der mit dem gleichen Volumen 90%ig. A. verd. Harn trübte sich bei 70° nicht. Der neutralisierte oder unzureichend angesäuerte Harn koagulierte bei keiner Temperatur. Neutralisierter Harn trübte sich in der Siedehitze etwas durch Abscheidung von Phosphaten; nach dem Erkalten löste 1 Tropfen 10%ig. Essigsäure pro 50 ccm Harn die Trübung wieder, während ein zweiter Tropfen S. einen reichlichen Eiweißniederschlag hervorrief. 5 Proben dieses Harns, die pro 5 ccm mit 0,1—10 Tropfen Eg. versetzt worden waren, trübten sich bei 50° sämtlich mehr oder weniger rasch, während gewöhnlicher Eiweißharn klar blieb. Durch Dialyse wurde die Acetolöslichkeit des BENCE-JONES'schen Albumins beträchtlich erhöht. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 371—74. 16/4.)

DÜSTERBEHN.

L. C. Maillard, *Nichtexistenz des Urocarmins soweit es sich um einen bestimmten und neuen Farbstoff handelt*. Bei einer Nachprüfung der Angaben FLORENCE'S (S. 1073) konnte Vf. feststellen, daß das angebliche Urocarmin ein Gemisch aus mindestens 4 Substanzen, nämlich des typischen, normalen Indirubins mit etwas Indigobraun, Indigotin und einer gelben Substanz von saurer Rk. ist. Das *Uronigrin* ist möglicherweise identisch mit dem Indigobraun. — Die Fällung des *Indirubins* durch gesättigte NaCl-Lsg. ist keine absolut vollständige, indessen ist die Menge Indirubin, welche das Filter passiert, unbedeutend. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 427—37. 1/5.)

DÜSTERBEHN.

Ernst Bloch, *Über hämolytische Lipoidsubstanzen des menschlichen Darminhaltes*. Nach den Verss. des Vfs. gelingt es nicht, aus dem ausgeschiedenen Darminhalt von Personen mit progressiver Anämie eine Substanz zu gewinnen, die in ihrer Wrkg. dem von TALQUIST dargestellten Wurmlipoid entspräche. (Biochem. Ztschr. 9. 498—511. 28/4. [27/3.] Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses Moabit.)

RONA.

Adolf Oes, *Über die Autolyse der Mitosen*. Die wachstums- und teilungsfähigen Zellen enthalten ein *chromatinlösendes Ferment (Nuklease)*, welches bei Zusatz von Toluol, Chlf., Phenol, NaCl usw. die angefangenen Mitosen l. Die Nuklease greift am schnellsten die Meta-, Ana- und Telophasen, langsamer die Prophasen und sehr langsam die ruhenden Kerne an. In autolysierten Objekten sind keine Spindelfasern mehr zu erkennen, während Kernmembran und Nukleolus des ruhenden Kerns erhalten bleiben. Temperaturen von 30—40° C. fördern die Autolyse, solche von 80—90° heben sie auf. Geringe Mengen verschiedener Neutralsalze (NaCl, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) begünstigen die Autolyse, andere (MgSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>) wirken hemmend. Die Nuklease ist sehr empfindlich gegen freie SS., erträgt jedoch schwach alk. Rk. Die Nukleole werden wahrscheinlich nicht nur gel. sondern auch tief gespalten. Wie Verss. mit Extrakten zeigten, wird das Chromatin auch nach der Fixierung durch A. noch enzymatisch gel. Die von STRASBURGER und anderen beobachtete Abnahme der chromatischen Subst. in den Telophasen ist wahrscheinlich der Tätigkeit des genannten Enzyms zuzuschreiben. Die Resultate sprechen gegen die Hypothese von der ausschließlichen Übertragung der erblichen Eigenschaften durch das Chromatin (Botan. Ztg. 66. I. Abt. 89—120. 15/5.) PROSKAUER.



Jacques Loeb, *Über die Entwicklungsregung unbefruchteter Annelideneier (Polynoe) mittels Saponin und Solanin.* (Vgl. S. 1719.) Saponin und Solanin rufen bei den unbefruchteten Eiern von Polynoe die Membranbildung hervor und veranlassen die Ausstoßung der Polkörperchen und die Entw. der Eier zu Larven. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 122. 448—50. 7/5. HERZSTEIN Research Lab. of the Univ. of California. Berkeley, Cal.)  
RONA.

K. Togami, *Über den Einfluß einiger Genußmittel auf die Wirksamkeit der Verdauungsfermente.* Vf. untersuchte den Einfluß verschiedener, nicht alkoh. Genußmittel auf die Verdauungsfermente (Tee-, Kaffee-, Zichorienaufgüsse) u. fand, daß die untersuchten Genußmittel in den üblichen Konzentrationen keine Schädigung der Verdauungsfermente bewirken; eine Schädigung stellt sich nur bei höheren Konzentrationen ein. (Biochem. Ztschr. 9. 453—62. 28/4. [18/3.] Berlin. Exper.-biol. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ.)  
RONA.

Gustav Fingerling, *Beiträge zur Physiologie der Ernährung wachsender Tiere. 1. Ersatz von Vollmilch durch Magermilch mit und ohne Surrogate bei Saugkälbern.* Die vom Vf. durchgeführten Verss. haben folgendes ergeben: *Magermilch* hat in ernährungsphysiologischer Beziehung denselben Erfolg hinsichtlich der Lebendgewichtszunahme u. des N-Ansatzes gehabt wie *Vollmilch*, was sich daraus erklärt, daß der jugendliche Organismus in erster Linie Fleisch ansetzt u. das Milcheiweiß an Stelle des fehlenden Fettes als Energiespender verwendet. Die bekannte Erscheinung, daß der N-Ansatz im Verlaufe der Entw. der Tiere zurückgeht, wurde durch die Ergebnisse bestätigt. Die in der Magermilch enthaltenen Nährstoffe wurden nahezu ebenso vollständig verdaut wie diejenigen der Vollmilch. Die Gleichwertigkeit beider *Milcharten* kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß zur Erzielung von 1 kg Lebendgewichtszunahme an Trockensubstanz oder an verdauter Trockensubstanz keine sehr verschieden großen Mengen nötig waren, dagegen wurden bei Magermilchfütterung an verdautem Eiweiß hierzu deutlich erhöhte Mengen verbraucht. Wirtschaftlich ist die Magermilchfütterung erheblich überlegen. Sie wirkte jedoch sehr ungünstig auf Magen und Darm; dem Milchfett kommt daher auch ein hoher diätetischer Wert zu.

Magermilch + *Erdnußöl*, das mittels *Butterin* (Milch-Ztg. 35. 373; C. 1906. II. 969) emulgiert wurde, kam in seiner Wrkg. der Vollmilch sehr nahe. Das fast vollständig verdaute Pflanzenfett schützte das Eiweiß in hohem Maße vor dem Zerfall. Bei Magermilch + *Leinsamen* (in h. W. aufgequollen) war der erzielte Ansatz nahezu der gleiche wie bei Vollmilch. Die Leinsamen wurden fast vollständig verdaut und zeigten noch mehr wie das Erdnußöl eine sehr günstige diätetische Wrkg. Auch Magermilch + *Stärkemehl* kam in der ernährungsphysiologischen Wrkg. der Vollmilch sehr nahe, wirkte aber, ähnlich wie Magermilch, sehr ungünstig auf Magen u. Darm. (Landw. Vers.-Stat. 68. 141—88. 30/4. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.)  
MACH.

Konrad Friedlaender, *Erwiderung an Völtz zu seinen Bemerkungen über meine Arbeit: Zur Frage des Eiweißersatzes durch Amide.* Kritische Bemerkungen zu den Einwänden von VÖLTZ (vgl. S. 871). (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 122. 511—16. 7/5. Breslau. Agrar.-chem. Inst. d. Univ.)  
RONA.

A. von Domarus, *Über Blutbildung in Milz und Leber bei experimentellen Anämien.* Durch protrahierte Vergiftung mit *Phenylhydrazin*, *Pyrogallol* etc. können bei Kaninchen Organveränderungen hervorgerufen werden, die mit denen menschlicher, pernicios anämischer Organe die weitgehendste Ähnlichkeit besitzen. Diese



bestehen in lymphoider Umwandlung des Knochenmarkes, myeloider Umwandlung der Milz und in dem Auftreten von Knochenmarkselementen in der Leber, und sind wahrscheinlich der Ausdruck der Regenerationsbestrebung des Organismus gegen gesteigerten Blutzerfall. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 319—42. 28/4. München. 2. med. Klinik u. Prosektur des Krankenhauses R. d. I.) RONA.

**A. Gröber**, *Über den Einfluß des Lichtes auf die Bildung von Kohlenoxyd-methämoglobin*. Wie die Verss. zeigen, beeinflußt das Licht (im günstigen Sinne) nicht nur die Methämoglobinbildung aus Oxyhämoglobin, sondern auch die aus Kohlenoxydhämoglobin. Eine subjektiv meßbare Zeitdifferenz im Verlauf der Rk. im roten Licht und bei völliger Dunkelheit konnte nicht festgestellt werden. Die Met-Hb-Bildung (aus O<sub>2</sub>Hb) durch KClO<sub>3</sub>, nimmt im lackfarbenen Blute mit steigender NaCl-Konzentration ab. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 343—49. 28/4. Göttingen. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

**Emil Abderhalden u. James S. Mc Lester**, *Über das Verhalten einiger Polypeptide gegen das Plasma des Rinderblutes*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 294; C. 1907. II. 1869.) Das durch Zentrifugieren von allen Zellelementen sorgfältig befreite Rinderblutplasma wurde mit den zu prüfenden Polypeptiden bei Bruttemperatur aufbewahrt. Nach der Enteiweißung (Kochen mit Tierkohle, Schütteln mit Kaolin) wurden die Spaltprodd. nach üblicher Methode (vgl. Original) isoliert. Glycyl-l-tyrosin wurde nur in einzelnen Fällen und in sehr geringem Maße gespalten. Glycyl-dl-alanin wurde in geringfügiger Menge hydrolysiert, während bei dl-Alanylglycin u. Diglycylglycin die Spaltung eine recht beträchtliche war. Die Resultate stimmen überein mit den beim Pferdeblut (l. c.) gemachten Beobachtungen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 371—76. [17/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

**Emil Abderhalden und Wilfred H. Manwaring**, *Über den Abbau einiger Polypeptide durch die roten Blutkörperchen und die Blutplättchen des Rinderblutes*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 280; C. 1907. II. 1859.) Die durch Zentrifugieren gewonnenen roten Blutkörperchen wurden durch Waschen mit NaCl-Lsg. von Plasma befreit und durch Watte filtriert. Die angewandten Polypeptide (dl-Alanylglycin, Glycyl-dl-alanin, Glycyl-l-tyrosin und Diglycylglycin) wurden bei 5-tägigem Stehen im Brutraum gespalten. Die Blutplättchen bewirkten auch eine Hydrolyse, jedoch nicht in allen Fällen. Vff. führen die ungleichmäßigen Resultate auf die große Empfindlichkeit der peptolytischen Fermente der Blutplättchen zurück. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 377—83. [17/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) ABDERH.

**Emil Abderhalden und Filippo Lussana**, *Weitere Versuche über den Abbau von Polypeptiden durch die Pressäfte von Zellen und Organen*. (Vgl. obenstehende Ref. u. Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 280. 294; C. 1907. II. 1859. 1860.) Der zwischen 50—300 Atmosphären Druck ausgepreßte Saft aus *Linsen von Schweineaugen und Gehirnschubstanz* von Kälbern wurde auf peptolytische Fermente geprüft gegenüber dl-Alanylglycin, Glycyl-dl-alanin, Glycyl-l-tyrosin und Diglycylglycin. Der Preßsaft aus Linsenzellen griff dl-Alanylglycin, Glycyl-l-tyrosin und Diglycylglycin an, Glycyl-dl-alanin wurde nicht deutlich hydrolysiert. Der Preßsaft aus Gehirnschubstanz spaltete nur dl-Alanylglycin und Diglycylglycin, jedoch nicht Glycyl-l-tyrosin und Glycyl-dl-alanin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 390—94. [17/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

**Emil Abderhalden und Auguste Rilliet**, *Über die Spaltung einiger Polypeptide durch den Preßsaft von Pealliota campestris (Champignon)*. In dem von



0—150 Atmosphären ausgepreßten Pilzsaft wurde Glykokoll, Leucin u. Glutaminsäure in sehr geringen Mengen nachgewiesen. Der zwischen 150—300 Atmosphären Druck auspreßbare Saft wurde auf peptolytische Fermente, und zwar mit Hilfe von Polypeptiden geprüft (dl-Alanyl-glycin, dl-Leucyl-glycin, Glycyl-l-tyrosin u. Diglycyl-glycin). Sie wurden alle deutlich gespalten, nur vom Glycyl-l-tyrosin konnten die Spaltprodd. nicht isoliert werden, ebensowenig das Glycyl-l-tyrosin selbst. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 395—96. [17/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Emil Abderhalden und A. H. Koelker, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis des Verlaufs der fermentativen Polypeptidspaltung*. V. Mitteilung (vgl. Ztschr. f. physiol. 51. 294; 53. 251; 54. 363—89; C. 1907. I. 1548 u. S. 1297). Die Verss. über die Angriffswiese der peptolytischen Fermente bei der Spaltung optisch-aktiver Polypeptide werden fortgesetzt an d-Alanyl-glycin, d-Alanyl-glycyl-glycin und d-Alanyl-glycyl-glycyl-glycin. Letzteres wurde neu dargestellt.  $[\alpha]_D^{20} = +22,4^\circ$ . — Die Spaltung wurde durch Hefepreßsaft bewirkt und durch Best. der optischen Drehung genau verfolgt. In Parallelverss. wurde in jeder Versuchsreihe bei gleichbleibender Fermentmenge die Menge des angewendeten Polypeptids geändert und bei gleichbleibender Polypeptidmenge verschiedene Fermentmengen verwendet. Bei allen drei Polypeptiden wurde durch den Hefepreßsaft zunächst d-Alanin abgespalten (Drehungsabnahme). Bei gleichen molekularen Polypeptidmengen u. gleichen Fermentmengen erfolgte die Hydrolyse (Drehungsabnahme) beim Tripeptid rascher als beim Di-peptid und beim Tetrapeptid rascher als beim Tripeptid. Bei Anwendung von Pankreas- + Darmsaft erfolgt die Spaltung des Alanyl-glycyl-glycins zuerst unter Abspaltung von Glykokoll (Drehungszunahme) und B. des stark drehenden d-Alanyl-glycins. Dieses wurde dann sekundär hydrolysiert (Drehungsabnahme). Auch l-Leucyl-glycyl-d-alanin wurde durch Hefepreßsaft in anderer Weise angegriffen als durch Pankreas- + Darmsaft. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 416—26. [18/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Emil Abderhalden, E. S. London und Berthold Oppler, *Weitere Studien über die normale Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal des Hundes*. IV. Mitteilung (cf. Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 549; 51. 384; 53. 148; C. 1906. II. 1370; 1907. II. 714. 1541. 1862). Durch Unters. der Zus. der komplizierter gebauten Spaltprodd. der Proteine in den einzelnen Darmabschnitten suchten Vf. festzustellen, wie der Abbau der Eiweißkörper im Darmkanal erfolgt. Sie bestimmten zu diesem Zwecke das Tyrosin und die Glutaminsäure in den durch Phosphorwolframsäure fällbaren, komplizierter gebauten Verdauungsprodd. (Methodik vgl. Original). Es ergab sich, daß der Eiweißabbau im Magendarmkanal ein sukzessiver ist, u. daß, in Übereinstimmung mit der künstlichen Verdauung, die verschiedenen Aminosäuren (Tyrosin, Glutaminsäure) verschieden rasch u. vollständig abgespalten werden. Die Abspaltung des Tyrosins scheint im Duodenum u. Jejunum zu einer fast vollständigen zu werden. Die an Glutaminsäure angereicherten Prodd. werden dann in die tiefer liegenden Darmabschnitte befördert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 447—54. [22/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Emil Abderhalden, *Über den Abbau von 2,5-Diketopiperazinen im Organismus des Kaninchens*. Vf. suchte zu entscheiden, auf was für eine Weise der früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 159; C. 1906. I. 1370) konstatierte Abbau der 2,5-Diketopiperazine erfolgt. Verss. am Hund waren negativ. Hingegen gelang es beim Kaninchen nach Einführung größerer Mengen (12 g) von *Glycinanhydrid* Glykokoll im Urin nachzuweisen, ferner nach Zuführung von 10 g dl-Alaninanhydrid l-Alanin und nach Eingabe von 10 g dl-Serinanhydrid d-Serin. Im ersten Fall wurde neben



Glykokoll Glycylglycin, im zweiten Fall neben l-Alanin Alanylalanin isoliert. Kontrollverss. zeigten, daß unter den angewandten Bedingungen dem Urin zugesetzte Anhydride und Dipeptide nicht in ihre Komponenten zerlegt werden. Der Befund der Aminosäuren deutet mit großer Wahrscheinlichkeit auf einen Abbau über die entsprechenden Dipeptide. Vf. deutet ferner auf die Möglichkeit des Organismus über die Diketopiperazine eine Änderung in der Struktur eines bestimmten Dipeptids herbeizuführen, ohne daß ein totaler Abbau bis zu den Aminosäuren zu erfolgen braucht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 384—89. [17/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)  
 ABDERHALDEN.

Karl Grube, *Kann die Leber aus ihr direkt zugeführten aktiven Aminosäuren Glykogen bilden?* Wie die Verss. zeigen, vermag die Leber (von Schildkröten) ihr direkt zugeführte aktive Aminosäure (d-Alanin, l-Leucin), wie auch Glykokoll nicht zur Glykogenbildung zu verwenden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 122. 451—54. 7/5. Bonn. Physiolog. Lab.)  
 RONA.

Johann Lewinski, *Über die Grenzen der Hippursäurebildung beim Menschen. Zugleich ein Beitrag zur Glykokollfrage.* Nach den Verss. des Vf. an Menschen verhielt sich das Verhältnis Glykokoll-N: Gesamt-N im Harn in zwei Fällen nach Zufuhr 12 bzw. 20 g Acid. benzoicum als Na-Salz in fraktionierten Dosen gleich 8,27 bzw. 17,52%; die Fähigkeit des menschlichen Organismus, Hippursäure zu bilden, geht also erheblich weiter, als es nach den Resultaten von BRUGSCH (Zentralbl. f. Stoffw. 1907) scheinen konnte. Bei Zufuhr noch größerer Benzoesäuremengen stieg das Verhältnis bis 34,9%. Aus diesen Verss. geht hervor, daß der Mensch relativ hohe Benzoesäuregaben ausschließlich in gepaartem Zustande auszuschcheiden vermag. — Die durch die Benzoesäurearreicherung dem Organismus entzogenen Glykokollmengen übersteigen weit die Mengen, die aus der Nahrung eingeführten Eiweißmengen gebildet werden konnten (wenn auch durch die Benzoesäure die N-Ausfuhr im Harn gesteigert wird). Unter dem Einflusse der Eiweißzulage in der Nahrung konnte eine nicht nur absolut, sondern auch relativ größere Menge von Hippursäure (in 24 Std. ausgeschieden 52, bzw. 62,3 g Hippursäure) übergeführt werden als bei eiweißarmer Nahrung. Das Auftreten einer reduzierenden Substanz bei Benzoesäuregaben ist als ein Ausdruck der Glykokollverarmung des Organismus zu betrachten. — Beim nierenkranken Menschen (chronische parenchymatöse Nephritis) war das hippursäurebildende Vermögen noch recht erheblich, während bei Schrumpfnieren die Nieren bedeutend leistungsfähiger waren. In beiden Nephritisformen war die Ausscheidung der Hippursäure verlangsamt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 397—412. 28/4. Greifswald. Med. Klinik.)  
 RONA.

Y. Seo, *Über die Hippursäurespaltung durch Bakterien und ihre Bedeutung für den Nachweis von Benzoesäure und Glykokoll im Harn.* Zunächst zeigen die Verss. Vfs. (vgl. vorst. Ref.), daß man im Harn gesunder Menschen selbst nach Verabfolgung beträchtlicher Benzoesäuremengen in der Regel keine ungepaarte Benzoesäure findet, wenn man sich durch Vorlage einer genügenden Menge konz. Carbonsäure gegen eine Zersetzung der Hippursäure im entleerten Harn schützt. Beim längeren 48-stdg. Stehen des Harnes wird infolge Bakterienwrkg. (Staphylococcen) ungefähr die Hälfte der Hippursäure gespalten. — Bakt. coli, Typhus- u. Paratyphusbazillen, sowie Bac. pyocyaneus waren nicht imstande, die Hippursäure zu zersetzen. — Ferner ergeben die Verss., daß mit Naphthalinsulfochlorid im Harn nachweisbares Glykokoll durch bakterielle Zers. der Hippursäure entstehen kann. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 440—49. 28/4. Greifswald. Med. Univ.-Klinik.)  
 RONA.



V. Scaffidi, *Gegenwirkung von Bariumchlorid und Natriumsulfat auf die Herz-tätigkeit*. Die Wrkg. des  $BaCl_2$  auf das Herz wird vollkommen aufgehoben, wenn dieses Salz gleichzeitig mit  $Na_2SO_4$  an verschiedenen Stellen des Körpers injiziert wird. Die Gegenwrkg. findet hingegen nicht statt, wenn  $BaCl_2$  vor dem  $Na_2SO_4$ , und speziell, wenn die Wrkg. des Ba sich schon bemerkbar gemacht, eingespritzt wird, wahrscheinlich da das  $Ba^{++}$  vom Myoplasma des Herzmuskels aufgenommen u. von demselben in spezieller Weise fixiert worden ist. (Biochem. Ztschr. 9. 489 bis 497. 28/4. [21/3.] Neapel. Lab. f. allg. Pathol. d. K. Univ.) RONA.

Camill Lhoták von Lhota, *Untersuchungen über die vaguslähmende Wirkung der Digitaliskörper*. Aus den Hauptergebnissen sei folgendes hervorgehoben. Im Verlaufe einer stärkeren Vergiftung durch Stoffe der Digitalisgruppe verlieren die Vagusnerven ihre Erregbarkeit. Die Blockierung der Hemmungsfunktion der Vagusnerven wird durch das Physostigmin verstärkt u. durch Apomorphin vermindert. Die Vaguslähmung nach den helleboreinartig wirkenden Stoffen verschwindet in einer relativ kurzen Zeit von 30—50 Minuten. Auch ein vollständig aus Digitalisvergiftung erholtes Herz bleibt eine Zeit für erhöhte Anstrengungen weniger resistent und für eine neue Gabe irgend eines Digitalisstoffes sehr empfindlich. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 350—65. 28/4. Prag. Pharmakol. Inst. der Böhm. Univ.) RONA.

Alexander Ellinger, *Weitere Studien über Cantharidin und Cantharidin-immunität (nebst einigen Bemerkungen zur Wirkung des Mutterkornes auf den Hahnenkamm)*. Verss. an Igel, Hühnern und Hähnen (nach gemeinsamen Verss. mit J. Sussnitzky) ergaben eine erhebliche Resistenz gegen große Dosen *Cantharidin* bei ausgesprochener Empfänglichkeit für die lokale Wrkg. an der Applikationsstelle. Der Igel erwies sich widerstandsfähiger gegen das Gift als das Huhn. Eine einmalige subcutane Injektion von 0,075 g pro Kilo Huhn wirkte in 22 Stdn. tödlich, während hingegen beim Igel eine einmalige subcutane Injektion von fast 0.15 g erst nach 4 Tagen den Tod herbeiführte. Intravenös beigebracht töten 5 cg einen Hahn von 2300 g im Laufe eines Tages, während 4,5 cg einem Igel von 900 g keinen dauernden Schaden tun. Bei beiden Tierarten tritt nach ausreichend großen Dosen die entzündungserregende Wrkg. an der Darmschleimhaut u. an den Nieren hervor; ferner ist bemerkenswert die Thrombenbildungen in den größeren Gefäßen der Brust- u. Bauchorgane, im Herzen u. in den Gefäßen des Kammes. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 424—39. 28/4. Königsberg i. Pr. Univ.-Lab. f. mediz. Ch. u. exper. Pharmak.) RONA.

E. Fuld, *Die Wirksamkeit des Trypsins und ein einfaches Mittel zu ihrer Bestimmung*. Der von GROSS beschriebenen Methode der Trypsinbest. (S. 660) liegt das gleiche Prinzip zugrunde, wie der vom Vf. eingeführten Methode der Pepsinbest. (S. 301). Auch die Art der Ausführung, wie die Berechnung der Wirksamkeit des Fermentes deckt sich mit der vom Vf. ausgearbeiteten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 468. 28/4. Berlin.) RONA.

Paul Mayer, *Über asymmetrische Glucuronsäurepaarung*. Nach Verfütterung von 50 g *i-Campher* an einen Hund (während 10 Tagen) konnte gezeigt werden, daß das *l-Campherol* in der gepaarten Verb. im Überschuß ausgeschieden wird und somit eine asymmetrische Glucuronsäurepaarung im Organismus des Hundes eintreten kann. Der *l-Campher* wird wohl im Organismus schwerer angegriffen als der gewöhnliche *d-Campher*. (Biochem. Ztschr. 9. 439—41. 28/4. [1/3.] Berlin. Chem. Abt. des Path. Inst. der Univ.) RONA.



Paul Mayer, *Über das physiologische Verhalten von Inosit*. 2. Mitteilung. *Übergang des Inosits in Milchsäure*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 2. 393; C. 1907. I. 578.) Nach subcutaner Einfuhr von *Inosit* (10 g) bei Kaninchen konnte im Harn die gewöhnliche, inaktive Gärungsmilchsäure (ca. 1,5 g) aufgefunden werden. Der Übergang von *Inosit* in Milchsäure ist in verschiedener Hinsicht von physiologischem Interesse. (Biochem. Ztschr. 9. 533—36. 28/4. [1/4.] Berlin. Chem. Abt. des Path. Inst. der Univ.) RONA.

Georg Basch, *Über das Verhalten des Sajodins im Organismus*. Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. zu dem Ergebnis, daß ein kleiner Teil des eingeführten *Sajodins* (beim Pferd) als Calciumsalz der Monojodbeheensäure mit dem Kot ausgeschieden wird, der Hauptteil wird resorbiert und im Körper, besonders im Knochenmark, im Fettgewebe und in der Schilddrüse aufgespeichert, dem Blute allmählich wieder zugeführt und nach erfolgter Spaltung im Harn als Jodalkali ausgeschieden. Ob auch im Darm bereits eine Spaltung im geringen Umfange stattfindet, bleibt unentschieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 397—406. 4/5. [17/3.] Berlin. Chem. Lab. des Path. Inst. der Univ.) RONA.

### Gärungschemie und Bakteriologie.

F. Schönfeld u. H. Roßmann, *Weitere Untersuchungen an obergärigen Stellhefen und deren aus Einzellkulturen herangezogenen Nachzuchten, zugleich ein weiterer Beitrag zu deren Kennzeichnung*. (Vgl. SCHÖNFELD u. ROMMEL, S. 876 u. 1408.) Einige weitere obergärige Stellhefen, die in den Brauereien kontinuierlich bei tiefer Temperatur, 9—12°, geführt wurden, zeigten die charakteristischen Merkmale der *Oberhefen*. — Schwach vergärende Oberhefen geben vielfach wesentlich schlechteren Auftrieb als hochvergärende. Durch Heranzüchtung von Einzellkulturen aus Stellhefen der Praxis konnte nachgewiesen werden, daß diese Hefen aus Rassengemischen, hoch- und niedrigvergärenden Rassen, bestehen; doch lieferten die Nachzuchten aus einzelnen Zellen stets wieder Auftrieb gebende Hefen. (Wchschr. f. Brauerei 25. 281—86. 9/5.) MEISENHEIMER.

Ernst Küster, *Keimung und Entwicklung von Schimmelpilzen in gebrauchten Nährlösungen*. Hebt man von einer 9 Monate alten Kultur von *Aspergillus niger* auf Pflaumensaft die Nährlsg. klar ab und kocht einen Teil davon auf, so wächst bei erneuter Aussaat von Sporen nur in der gekochten Fl. das Mycel kräftig aus. Ebenso entwickelt sich *Mucor mucedo* auf der Glucose und anorganische Salze enthaltenden Nährlsg. einer 2 Monate alten Kultur von *Botrytis cinerea* nur dann leidlich, wenn die Fl. vorher aufgekocht wird. In manchen anderen Fällen sind die ungekochten Lsgg. dem Wachstum der Pilze förderlicher als die gekochten. Offenbar handelt es sich hier um von den Pilzen gebildete, wachstumshemmende oder fördernde Stoffe, welche durch Kochen zerstört werden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26. 246—48. 23/4. [23/3.] Halle. Botan. Inst. d. Univ.) MEISENHEIMER.

H. Reichenbach, *Die desinfizierenden Bestandteile der Seifen*. Vf. hat die einzelnen Seifenbestandteile in reinem Zustande für sich auf ihren Desinfektionswert geprüft; es kamen dabei in Betracht: die fettsauren Salze, das überschüssige Alkali, die Zusätze. Von den fettsauren Salzen erwies sich das Palmitat, dann Stearat und Myristat am stärksten bakterizid. Mit Ausnahme des Stearats nahm die Desinfektionswrkg. mit der Molekulargröße der SS. ab, zunächst bis zum Caprinat langsam, dann sehr rasch. Die Kaliumsalze der gesättigten Fettsäuren, soweit sie in nennens-



werten Mengen in den gebräuchlichen Seifen vorkommen, besitzen eine beträchtliche Desinfektionswrkg. Die Salze der ungesättigten Fettsäuren kommen an und für sich bei der Desinfektionswrkg. der Seifen nicht in Betracht. Nur die Wrkg. der Elaidinsäure reichte fast an diejenige der gesättigten SS. heran.

Der Gehalt an freiem Alkali in den Seifen bedingt mit seinem Steigen zwar eine stärkere Desinfektionswrkg.; jedoch ist von größerer Bedeutung als dieses, das durch Hydrolyse in den wss. Seifenlsgg. freigewordene Alkali. Damit stimmt das Verh. der fettsauren Salze insofern überein, als diejenigen die stärkste Desinfektionswrkg. ausüben, welche beim Verdünnen mit W. die stärkste Hydrolyse erfahren (vgl. SCHNEIDER, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 53. 135; C. 1906. I. 1897). Alkali und fettsaure Salze rufen bei gemeinsamer Einw. eine gegenseitige Erhöhung ihrer Desinfektionskraft hervor und zwar eine stärkere, als sie durch dieselben Mengen in einer gleichstarken Lsg. desselben Mittels hervorgebracht worden wäre. — Ein mäßiger Zusatz von Harzseife kann die Desinfektionskraft einer Seife nicht ausschlaggebend beeinflussen. Terpeneolzusatz erhöht die Desinfektionskraft. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 59. 296—316. 7/3. Breslau Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kurt Teichert, *Über die Formaldehyddesinfektion mit Autan in Molkereien und Käsereien.* Die Anwendung des Autans im Molkereibetriebe ist in drei Fällen angezeigt; 1. bei bakteriellen Betriebsstörungen; 2. bei Fabrikationsänderungen in der Käserei und 3. bei der Beseitigung übler Gerüche in Käsereien, Molkereien, Eiskellern und dergleichen. Die nach dieser Richtung hin angestellten Verss. fielen sehr günstig aus. (Milch-Ztg. 37. 217—18. 9/5. Memmingen.) PROSKAUER.

W. Fromme, *Über Raumdesinfektion mit dem neuen Autanpräparat (Packung B).* Die neue Packung (vgl. S. 1732) wurde vom Vf. besonders zu Desinfektionsverss. von Schiffsräumen verwendet. Die Zeit der Einw. des aus Autan entwickelten Formaldehyds auf Bakterienobjekte betrug 4, 6 und 7 Stunden. Von den ausgelegten 158 vegetativen Bakterienproben wurden 151 getötet (95,6%), Sporen waren nicht vernichtet. Nach dem Breslauer Verf. ausgeführte Kontrollverss. hatten die Abtötung aller 66 ausgelegten Testobjekte ergeben. Bei 7stündiger Autaneinw. wurden durchgehends günstige Ergebnisse erzielt.

Die Hauptdesinfektionswrkg. scheint unter günstigen Verhältnissen und unter Verwendung der von der Fabrik angegebenen Autanmengen zwischen den ersten 1—2 Stunden der Versuchszeit zu erfolgen und im wesentlichen nach 3—4 Stunden beendet zu sein. Bezüglich der Sicherheit in der Desinfektionswrkg. hat die neue Autanpackung weit bessere Resultate geliefert, als die alte Packung. Erhöht man die Desinfektionszeit auf 7 Stunden, so dürfte unter günstigen äußeren Verhältnissen der Effekt den bisher bewährten Formalinverteilungsverff. kaum nachstehen. — Eine unbedingte Zuverlässigkeit in der Wrkg. kann dem Verf. aber auch in der jetzigen Form der Packung B noch nicht zugesprochen werden; es steht jedenfalls in dieser Beziehung hinter der Breslauer Methode zurück. Auch die Kosten sind noch immer bedeutend höhere, als bei letzterer.

Vf. stellte ferner Verss. mit dem *Formaldehydkalkverf.* an, bei dem Formaldehyd mit frisch gebranntem Kalk u. sd. W. zusammengebracht wird. Die Resultate fielen günstig aus. (Gesundh.-Ing. 31. 323—33. 23/5. Hamburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

P. Carles, *Bleivergiftungen durch Küchengeräte.* Vf. bespricht die Gefahren, welche die Verzinnung von Küchengeräten mit stark bleihaltigem Zinn für die



menschliche Gesundheit birgt. (Rev. intern. des falsific. 20. 162—64. Nov.-Dez. Bordeaux.) RÜHLE.

Paul Cazeneuve, *Über die Gefahren der Verwendung arsenhaltiger Insektenvergiftungsmittel in der Landwirtschaft im Hinblick auf die Volksgesundheit*. Vf. bespricht eingehend die Verwendung arsenhaltiger Mittel bei der Bekämpfung von Schädlingen im Weinbau, beim Anbau von Zuckerrüben, Oliven usw., und die Gefahren, die hieraus für die dabei beschäftigten Personen und die Konsumenten entstehen, und verlangt ein unbedingtes Verbot der Verwendung jedes solchen arsenhaltigen Mittels. (Rev. intern. des falsific. 21. 11—19. Jan.-Febr. Lyon.) RÜHLE.

Arthur Wolff, *Zur Kenntnis der Veränderungen in der Bakterienflora der frischen Milch während des sogenannten Inkubationsstadiums*. Nach dem Melken zeigten die Milchproben hinsichtlich ihrer Bakterienflora kein einheitliches Gepräge, doch nehmen die Kokken durchweg einen großen Prozentsatz ein. Neben diesen erwiesen sich als regelmäßige Milchbewohner alkalibildende Kurzstäbchen, die verflüssigenden waren häufiger zu finden, als die nicht verflüssigenden Kurzstäbchen. Gasbildende Bakterien aus der Coli-Aerogenesgruppe waren infolge reinlicher Gewinnung der Milch nur spärlich vertreten. Die Sporenbildner, hauptsächlich aus der Gruppe der Heu- u. Kartoffelbazillen, wurden nach dem Melken nur in geringer Menge gefunden. Weder die Sporen, noch die vegetativen Keime scheinen sich bei Temperaturen unter 37° in der frischen Milch vermehren zu können. Noch spärlicher als die aeroben Sporenbildner waren obligat anaerobe Sporenbildner nachzuweisen. Die in die frische Milch gelangten Sporen keimten bei den üblichen Aufbewahrungstemperaturen nicht aus, sondern verharrten im Zustande der Dauerzellen wenigstens so lange, bis die Milchsäurebakterien überhand genommen haben. In 70—80° erhitzter Milch traten auch nicht sporenbildende Bakterien auf, die „resistenten Kurzstäbchen“ allerdings nur in sehr geringer Menge. In so erhitzter, bezw. pasteurisierter Milch konnten auch lebende Güntheri-Keime nachgewiesen werden, doch nur dann, wenn zur Zeit der Erhitzung schon eine gewisse Säurebildung stattgefunden hatte. Diese Keime werden bei der zunächst auf einzelne Koagulationszentren beschränkten Gerinnung in eine schützende Hülle eingeschlossen und entgehen nicht nur selbst der Abtötung durch die mäßige Erhitzung, sondern können auch benachbarten Keimen anderer Art zu einem entsprechenden Schutz verhelfen. Daher sollte man die Pasteurisierung der Milch möglichst bald nach dem Melken vornehmen.

Bei 5—7° vermehren sich alle Bakterien, besonders die Kokken u. alkalibildende Kurzstäbchen nur langsam, verflüssigende Kurzstäbchen sehr wesentlich. Am neunten Tage trat Bakt. fluorescens auf, infolgedessen konnten die Milchsäurebakterien die Koagulation der Milch nicht zur Geltung bringen. — Bei 20° vermehrten sich alle Arten, besonders die Milchsäurebakterien; bei 30° drängten sich letztere noch schneller in den Vordergrund, u. am Schlusse, vor der Gerinnung, waren nur noch Alkalibildner in wenigen Prozenten neben ihnen zu finden. — Bei 37° traten neben den Milchsäurebildnern die gasbildenden Coli u. Aerogenes in nicht unbedeutender Zahl auf.

Was die Wrkgg. der einzelnen Gruppen in der Milch anlangt, so kommt den Milchsäurebakterien die größte Bedeutung zu. Bacterium Güntheri überflügelt die säurebildenden Streptokokken, u. von diesen beiden werden die Kokken, besonders die nicht verflüssigenden, wie auch die nicht verflüssigenden Kurzstäbchen, ausgenommen die alkalibildenden, zurückgedrängt. — Von den Kokken können die verflüssigenden unter geeigneten Bedingungen Milch schädigend beeinflussen. Auch die Alkalibildner sind nicht harmlos, indem einige davon unangenehme Riechstoffe



erzeugen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 545—63. 14/3. 651 bis 675. 3/4. 737—80. 15/4. Kiel. Landwirtsch. bakteriol. Lab. eidgen. Polytechn. Zürich.)  
PROSKAUER.

H. Bischoff, *Betrachtungen über das Soldatenbrot*. Die Ausnutzbarkeit unseres Soldatenbrotes ist keine befriedigende u. bewirkt auch eine Beeinträchtigung des Verdauungstrakts. Der hohe Cellulosegehalt führt zu Gärungen, wodurch eine Reizung des Darinkanals bewirkt wird. Es würde ökonomischer u. zweckdienlicher sein, zur Herst. von Soldatenbrot Mehl zu verwenden, das besser von Kleie befreit ist, als bisher üblich. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 59. 154—60. 7/3. Berlin.)  
PROSKAUER.

## Agrikulturchemie.

A. Stutzer, *Agrikulturchemie*. Bericht über die wesentlichsten Fortschritte während des letzten Jahres. (Chem.-Ztg. 32. 466—68. 9/5.)  
BLOCH.

Sante de Grazia, *Beobachtungen und Untersuchungen über die Temperatur des Erdbodens*. I. Über Mistdünger und Gründünger in ihren Beziehungen zur Temperatur des Erdbodens. Vf. folgert aus seinen bisherigen Verss., daß der Gründünger außer anderen bekannten Vorteilen noch die Wrkg. hat, daß nach dem Unterpflügen der Kräuter nach einer gewissen Zeit die Temperatur im Boden sich ziemlich stark erhöht. Natürlich hängt der Grad und die Dauer dieser Temperaturerhöhung von den äußeren Bedingungen, wie dem Klima, der Jahreszeit der Natur des Boden, der Sonnenbestrahlung etc. ab, ist aber immer von einer gewissen Bedeutung und in vielen Fällen von großem Nutzen. Die größere Wirksamkeit der Grünfrucht ist auch dadurch zu erklären, daß die darin enthaltene grüne Substanz weit mehr als der Stallmist einer starken Gärung unter beträchtlicher Wärmeentw. des Bodens unterliegen kann und ferner eine bessere Durchlüftung des Bodens bewirkt, so daß dieser nur langsam die Wärme verliert u. sie besser ausnutzt. Zwischen den verschiedenen Gründüngern bestehen größere Unterschiede sowohl hinsichtlich des ganzen Ganges der Wärmewrkgg. wie ihrer Dauer. Im allgemeinen zeigen sich Leguminosendünger etwas wirksamer als Graminaceendünger, und unter den ersteren bewirkte die Wicke weit stärkere Temperaturerhöhungen als die Bohne. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 97—114. 1908. [August 1907.] Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.)  
ROTH-Cöthen.

Paul Ehrenberg, *Theoretische Betrachtungen über die Beeinflussung einiger der sogenannten physikalischen Bodeneigenschaften*. Die Methoden zur Best. der Oberfläche im Boden durch Hygroskopizität, bezw. Benetzungswärme bedeuten zwar einen wesentlichen Fortschritt in der physikalischen Bodenunters., reichen aber nicht aus, da sie auf die im *Ackerboden* enthaltenen verschiedenen *Kolloide* keine Rücksicht nehmen. Die Kolloide (und Suspensionen), welche die physikalischen Eigenschaften des Bodens, insbesondere die Bindigkeit u. die wasserfassende Kraft, wesentlich beeinflussen, müssen ihrerseits, wie Vf. nach einem kurzen Überblick über die Theorie der Kolloide näher ausführt, durch physikalische (Frost, Wärme, Trockenheit, Regen), chemische (Salz- und Kalkzufuhr) und durch gemischte (biologisch-physikalisch-chemische) Einww. (Brache, organische Dünger, Hackfrüchte, physiologisch wirkende Salze und Austrocknung des Bodens durch die Pflanzen) mehr oder weniger stark beeinflusst werden. (Mitt. des Landw. Inst. d. Univ. Breslau 4. 445—93. 28/4. Breslau. Inst. f. Pflanzenproduktionslehre. Sep. v. Vf.)  
MACH.



F. Löhnis und N. K. Pillai, *Über stickstofffixierende Bakterien III. Zugleich IV. Beitrag zur Methodik der bakteriologischen Bodenuntersuchung.* (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 14. 582; 17. 87; C. 1905. II. 1842; 1907. II. 934.) Im Anschluß an die von H. FISCHER, H. CHRISTENSEN, S. und H. KRZEMIENIEWSKI u. a. ausgeführten Arbeiten untersuchten Vf., inwiefern die Intensität der durch frei im Boden lebende Organismen bewirkten N-Fixierung abhängig ist von der Düngung, bezw. von dem Mineralstoffgehalt eines Bodens. Außerdem wurde der Einfluß der Jahreszeit und die Wrkg. der Brache erneut berücksichtigt. Die beteiligten Organismen wurden isoliert und ihre Fähigkeit zur N-Bindung quantitativ ermittelt. (Zentralblatt f. Bakter. und Parasitenk. II. Abt. 20. 781—99. 15/4. [Jan.] Leipzig. Bakter. Lab. d. landw. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

R. Stigell, *Über die Einwirkung der Bakterien auf die Verdunstungsverhältnisse im Boden.* Bei Verss. im Kleinen wurde ermittelt, daß die Verdunstung in Sand, der mit *Bac. subtilis*, *Proteus vulgaris*, *Bac. coli com.*, *Mesent. fusc.* geimpft war, geringer war als in sterilen Kontrollschalen. Wahrscheinlich nehmen die Bakterien einen Teil der Feuchtigkeit in sich auf, die durch ihren Stoffwechsel in schwerer verdunstbare Form übergeführt wird; es könnte auch sein, daß die Bakterien oder ihre Stoffwechselprod. die Porosität des Bodens teilweise aufheben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 60—61. 9/5. Helsingfors. Hyg. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

Sante de Grazia, *Einfluß der Feuchtigkeit des Bodens auf die düngende Wirkung des Calciumcyanamids.* Vf. zieht aus seinen direkt im Erdboden mit Pflanzen angestellten Verss. folgende Schlüsse: Feuchtigkeit übt zweifelsohne auf die Umwandlungen des Calciumcyanamids im Erdboden einen bemerkenswerten Einfluß aus. Der Nutzen dieses Düngers ist am größten, wenn er einige Zeit nach dem Ausstreuen auf viel Feuchtigkeit trifft. Man wird daher das Calciumcyanamid auf einen durchnässten Boden streuen oder zu einer Zeit, wenn man Regengüsse erwartet, d. h. also in Italien hauptsächlich im Spätherbst. Die Verss. wurden auf drei verschiedenen Böden ausgeführt u. zum Vergleich noch Unterss. mit  $(NH_4)_2SO_4$ , Dicyandiamid und Stickstoffkalk herangezogen. Stickstoffkalk zeigte fast immer etwas geringere Wrkg. als Calciumcyanamid, doch wirkte Feuchtigkeit ebenfalls günstig. Dagegen hatte auf die Wrkg. des Dicyandiamids der verschiedene Gehalt des Bodens an Feuchtigkeit kaum einen Einfluß. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 115—26. 1908. [August 1007.] Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Hubert Kappen, *Über den Einfluß des Sterilisierens auf Lösungen von Kalkstickstoff.* Die Arbeiten von LÖHNIS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 14. 87. 389; C. 1905. I. 1731) erklären die Zersetzung des Kalkstickstoffs nicht genügend, weil hierbei auf den Einfluß der Sterilisation nicht Rücksicht genommen wurde. Im günstigsten Falle könnten bei den Verss. mit Reinkulturen, bei denen 5 mal  $\frac{1}{2}$  Std. lang sterilisierte Lsgg. zur Verwendung gelangten, 3—4 mg des gebildeten  $NH_3$ -N aller bakteriellen Zerss. des Calciumcyanamids zugeschrieben werden. Die Menge des bei diesen Verss. abgespaltenen  $NH_3$ -N ist aber viel größer, als die des etwa noch vorhanden gewesenen Cyanamid-N. Der Überschuß muß also von den anderen N-Verbb. herrühren, wahrscheinlich in der Weise, daß die Bakterien erst die leichter zersetzlichen Verbb. angreifen, u. da diese in weit größerer Menge vorhanden waren, als das Calciumcyanamid, dieses vielleicht ganz verschmähen. Durch das Sterilisieren des Kalk-N wird ein großer Teil desselben zers.

Bei bakteriologischen Arbeiten über Kalk-N darf man daher die Kalkstickstofflsgg. einer Sterilisation nicht unterwerfen, sie überhaupt nicht erwärmen, sondern man muß die Nährlsg. für sich sterilisieren u. den Kalk-N in fester Form durch



Hitze sterilisiert zusetzen; am besten ist es, auf die Sterilisation des Kalk-N ganz zu verzichten, da diese Verbb. sehr leicht in der Hitze veränderlich sind, u. dadurch falsche Schlüsse über ihre Funktionen entstehen können. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 704—15. 3/4. Jena. Chem. Abt. Landw. Vers.-Stat. d. Univ.)  
PROSKAUER.

A. Stutzer, *Über die Zersetzung von Kalkstickstoff und Stickstoffkalk*. Vf. hatte früher (Landw. Vers.-Stat. 65. 275; C. 1907. I. 289) beiläufig sich dahin geäußert, daß die im Ackerboden stattfindende Umwandlung des Kalk-N in  $\text{NH}_3$  vorzugsweise durch einen chemischen Vorgang statfinde, aber es könnten auch Bakterien diese Umsetzung veranlassen. LÖHNIS u. SABASCHENIKOFF (S. 1316) haben gegen diese Ansicht protestiert, worauf Vf. die Ausführungen der letzteren richtig stellt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 799—800. 15/4. Königsberg i. P.)  
PROSKAUER.

E. Haselhoff, *Untersuchungen über die bei der Zersetzung des Kalkstickstoffs entstehenden gasförmigen Verbindungen und ihre Einwirkung auf das Pflanzenwachstum*. Bei der Zers. von Kalkstickstoff in Mischung mit feuchtem Boden wurden an gasförmigen Verbb. nachgewiesen Ammoniak, Acetylen und geringe Mengen von Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff; der Nachweis einer B. von flüchtigen Cyanverbb. gelang nicht. Die gebildeten Mengen wurden bestimmt und die Einw. der genannten Gase, für sich oder im Gemisch aus Kalkstickstoff entwickelt, auf die Keimung der Samen, auf in Boden, sowie auf in Wasserkulturen gezogene Pflanzen in ausgedehnten Verss. studiert. Eine Wiedergabe der Einzelergebnisse ist in kurzem Auszug nicht möglich; im allgemeinen lassen die Verss. eine schädigende Wrkg. des Ammoniaks, des Phosphorwasserstoffs und des  $\text{H}_2\text{S}$  erkennen, während bei Acetylen Schädigungen nicht beobachtet wurden. (Landw. Vers.-Stat. 68. 189—228. 30/4.)  
MACH.

Max Popp, *Die Wirkung der organischen Stickstoffdüngemittel im Vergleich zu Salpeter*. Der Düngewert des Stickstoffs organischer Düngemittel wurde dadurch zu bestimmen versucht, daß in einer Mischung des Düngemittels mit Boden (0,2—0,4 g N und 250 g Lehmboden) der nach 2, 6 und 12 Wochen gebildete  $\text{NH}_3$ - und Nitrat-N bestimmt wurde. Die anfänglich sehr geringen  $\text{NH}_3$ -Mengen hatten nach 2 Wochen erheblich zugenommen, waren aber nach 6 und 12 Wochen fast ganz verschwunden. Die Nitrat-N-Mengen erfuhren innerhalb 6 Wochen eine starke Steigerung, nahmen aber in weiteren 6 Wochen nur wenig mehr zu. Eine vollständige Umwandlung des organischen N in Nitrat-N fand in keinem Falle statt. Im günstigsten Falle wurde von Blutmehl-N 72%, von Hornmehl-N 57% und von dem N eines „aufgeschlossenen organischen Stickstoffdüngers“ mit 8,3% N nur 39% nitrifiziert. Eine Zugabe von 2%  $\text{CaCO}_3$  zu dem Gemisch beeinflußte den Verlauf der B. von  $\text{NH}_3$ - und Nitrat-N nicht.

Vf. teilt ferner die Ergebnisse zahlreicher, ein- u. mehrjähriger Versuchsreihen mit verschiedenen Pflanzen mit, bei denen die Wrkg. organischer N-Dünger in Gefäßkulturen mit der von Natriumnitrat verglichen wurde. Aus den Ergebnissen dieser Verss. berechnet sich das Wertverhältnis des N der einzelnen Düngemittel zu dem = 100 gesetzten Düngewert des Salpeterstickstoffs wie folgt:

Blutmehl . . . . .	70	Knochenmehl . . . . .	55	Wollstaub . . . . .	25
Hornmehl . . . . .	70	KROTTNAUERS organ.		Aufgeschlossener or-	
Fischmehl . . . . .	60	Patentdünger . . . . .	45	gan. N-Dünger . . . . .	23
Ricinusmehl . . . . .	60	Blankenburger Dünger	45	Konzentrierter Rinder-	
Bleischmehl . . . . .	60	Melasseschlempedünger	40	dünger . . . . .	20
Fremer Poudrette . . . . .	55	Lützeler Fleischdünger	35	Ledermehl . . . . .	10



Noch schlechter wirkten die erdigen Prodd.: Klärbeckenschlamm u. getrockneter Schlick, die praktisch genommen unwirksam geblieben sind. (Landw. Vers.-Stat. 68. 253—300. 30/4. Darmstadt. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

G. Paris, *Düngungsversuche an Getreide mit Birkeland-Eydeschem Calciumnitrat von Notodden*. Vf. gibt zunächst einen Überblick über die bisherigen Erfahrungen mit dem Kalksalpeter als Düngemittel. Danach sind Natrium- u. Calciumnitrat gleichwertig, letzteres aber, besonders in kalkarmen Böden, sogar vorzuziehen. Das vom Vf. zu seinen Verss. benutzte Calciumnitrat schwankender Zus. zeigte alkal. Bk. infolge Ggw. von freiem Kalk. Die Verss. vom Vf. bestätigten die Ergebnisse der anderen Forscher, insbesondere empfiehlt sich in vulkanischen kalkarmen Böden, in denen der Kalk sich fast vollständig in der Form komplexer schwer angreifbarer Silicate findet, die Anwendung von Calciumnitrat allein bzw. von Natriumnitrat im Verein mit Kalk, da damit günstigere Resultate als mit Natriumnitrat allein erzielt wurden. Der Kalk machte den N und die Phosphorsäure dem Boden leichter zugänglich. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 171—90. Avellino. Agrikulturchem. Lab. der R. Scuola Enologica.) ROTH-Cöthen.

A. Funaro, *Ausnützung der destillierten Mclassen*. Vf. bespricht die verschiedenen Vorschläge, die in neuerer Zeit besonders von SCHRADER (DRP. 141564), STROHMER (Österr. Zuckerind. 1903. 195), RIVIÈRE (Römischer Kongreßbericht, 4. 153.), VASSEUX (Römischer Kongreßbericht 4. 55.) gemacht worden sind. Nach letzterem werden die Trester bis auf 34% eingengt und dann  $H_2SO_4$  zur Bindung des Kalis zugefügt, wodurch der größte Teil des letzteren als  $K_2SO_4$  gefällt wird. Die Fll. werden dann noch in geeigneten App. unter vermindertem Druck eingengt, die sich entwickelnden Dämpfe in sauren Fll. zur Wiedergewinnung des  $NH_3$  aufgefangen, letzteres durch Erhitzen bei 160—180° ausgetrieben. Der Rückstand ist ein trockner Dünger, der 5—6% N und 6—7% K enthält. Das Verf. bietet manche Vorteile und ist in einer großen Fabrik SAVARY in Nesle (Somme) im Betrieb, die diesen Dünger und  $K_2SO_4$  gewinnt. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 81—88.) ROTH-Cöthen.

E. Hannig, *Die Bindung freien atmosphärischen Stickstoffs durch pilzhaltiges Lolium temulentum*. Kulturverss. mit pilzfreien u. pilzhaltigen Samen von Lolium temulentum, die in sterilisiertem Quarzsand unter aseptischen Kautelen gezogen wurden, ergaben, daß das pilzführende Lolium temulentum, wie schon HILTNER (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 5. 831; C. 1900. I. 212) gefunden hatte, eine geringe Menge atmosphärischen N zu binden vermag. (Ber. Dtsch. Bot. Ges. 26. 238—46. 23/4. [23/3.]) MACH.

## Analytische Chemie.

W. Schloesser, *Bestimmungen der Kaiserlichen Normalgleichungskommission über die Eichung maßanalytischer Meßgeräte und Pyknometer*. Von den bisherigen Vorschriften abweichend sind die, daß sämtliche Geräte jetzt sowohl auf Einguß wie auf Ausguß, Kolben auf beides gleichzeitig eingerichtet sind. Neu zugelassen sind Capillarpipetten bis 60 Sekunden Auslaufzeit. Außer dem kreisförmigen ist auch flacher Querschnitt gestattet. Für fast alle Geräte sind die Fehlergrenzen verkleinert worden. Die Prüfungsmethode der Geräte auf Ausguß (abgesehen von den Büretten) ist geändert worden. Als Stempel erhalten die Geräte jetzt außer



dem Eichbände noch den Reichsadler. — Ausführlicheres und Einzelheiten siehe Original. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 833. 1/5. [23/3.] Charlottenburg.) BLOCH.

Ch. Rouchy, *Über den Einfluß der Mikroben auf die Zusammensetzung der Wässer*. Vf. verlangt, daß wie der Bakteriologe so auch der Chemiker das W. gleich nach der Einlieferung, bezw. nach der Probeentnahme untersuchen sollte, weil die Zus. des W., insbesondere der Gehalt an Nitrit und Ammoniak, durch die Mikroben mehr oder weniger rasch verändert wird. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 374—80. 16/4.) DÜSTERBEHN.

G. Lunge, *Zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure im Wasser*. Der Vf. antwortet NOLL (S. 1739), daß seine Methode nicht für enorm eisenreiche Mineralwässer, sondern für gewöhnliches Trink- u. Brauchwasser ausgearbeitet war, deren Eisengehalt nie so groß sein kann, daß daraus ein in Betracht fallender Fehler entstehen kann. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 833. 1/5. [5/4.] Zürich.) BLOCH.

Fernand Telle, *Praktische Abänderungen der hydrotimetrischen Methode. — Einige Betrachtungen über den Wert der Methode*. Vf. schlägt vor, das hydrotimetrische Verf. dem System der Normallsgg. anzupassen und den Härtegrad in einfache Beziehung zum Kubikzentimeter zu bringen, ohne seinen Erdalkaliwert wesentlich zu ändern. Nimmt man an, daß die Seifenlsg. genau  $\frac{1}{10}$ -n. ist und einer  $\frac{1}{20}$ -n.  $H_2SO_4$  entspricht, so ist 1 l derselben äquivalent 5 g  $CaCO_3$ . Führt man die Bestat. an 50 ccm W. aus und benutzt eine gewöhnliche, in  $\frac{1}{10}$  ccm eingeteilte Bürette, so entspricht  $\frac{1}{10}$  ccm Seifenlsg. 1 cg  $CaCO_3$  = einem Härtegrad. Der so erhaltene Härtegrad stimmt mit demjenigen von BOUTRON-BOUDET nahezu überein; das Maximum von  $30^\circ$  wird nach dem neuen Verf. gleich 30,9 oder rund  $31^\circ$ . Die hydrotimetrische Lsg. wird durch Verseifen von 32 g Olivenöl mittels 13 g Natronlauge von  $36^\circ$  Bé und 20 g 90%ig. A., Trocknen der Seife und Auflösen derselben in 800 ccm 60%ig. A. hergestellt. An Stelle von Olivenöl kann auch gereinigte Ölsäure treten, die in einem geringen Überschuß von NaOH zu lösen ist. Um eine gut schäumende Lsg. zu erhalten, ist es erforderlich, daß sie Phenolphthalein gegenüber deutlich alkal. reagiert. Zur Einstellung der Seifenlsg. beginne man mit der Best. der Menge, welche zur Erzeugung eines mindestens 1 cm hohen, zum wenigsten 1 Minute lang beständigen Schaumes in 50 ccm dest. W. erforderlich ist. In der Regel sind hierzu 0,1 ccm ausreichend, so daß die Korrektur  $1^\circ$  beträgt. Hierauf stellt man die Seifenlsg. in üblicher Weise gegen eine Gipslsg. von 20 Härtegraden ein. Als Schüttelzylinder verwende man ein gewöhnliches 125 ccm Glasstöpselglas von hoher Form. Man schüttele die Flasche immer in der gleichen Weise, senkrecht zu ihrer Achse, rasch, aber nicht stoßweise. Die Gipslsg. enthält 0,344 g krystallisiertes Calciumsulfat im l; zur Darst. des letzteren löse man 20 g krystallisiertes  $CaCl_2$  und 10 g HCl in 250 g W., versetze diese Lsg. mit einem Gemisch von 10 g konz.  $H_2SO_4$  und 250 g W., filtriere den Nd. nach 24 Stunden ab, wasche ihn aus und trockne ihn im Exsiccator.

Von der Gesamthärte ziehe man  $1^\circ$ , von der bleibenden Härte  $2,5^\circ$ , als Korrektur ab. — Die Best. der Gesamtmagnesiähärte gelingt mit der gleichen Genauigkeit; die Ausfällung des Ca hat durch eine ammoniakalische Ammoniumoxalatlsg. — 4 g Oxalat, 10 g Ammoniak von  $22^\circ$  Bé. und W. ad 100 ccm; 1 Tropfen dieser Lsg. pro Gesamthärtegrad — zu erfolgen; nach 12 Stunden ist die Ausfällung eine vollständige. Ein bestimmter Wert für die Korrektur der bleibenden Magnesiähärte ließ sich wegen der ungleichen Löslichkeit der verschiedenen Magnesiumcarbonate nicht feststellen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 380—89. 16/4.)

DÜSTERBEHN.



F. A. Gooch u. F. B. Beyer, *Die Anwendung des Filtertiegels bei der Elektroanalyse*. Die Vff. beschreiben Vorrichtungen, die es hauptsächlich ermöglichen sollen, Ndd., welche nicht fest an der Elektrode haften, elektrolytisch quantitativ bestimmen zu können. Sie benutzten dazu einen Platintiegel mit durchlöcherter Boden der bekannten Form und mit Asbestfilter, das sie mit Platinblechstücken, welche die Wände des Tiegels berührten, bedeckten. Den Tiegel verbanden sie mit einem Glasuntersatz durch ein umgelegtes Gummiband und verlängerten die Zelle nach oben durch einen Glasansatz in gleicher Weise. Die Stromzuführung geschah durch ein Platindreieck zum Tiegel und die Anode ragte in den Tiegel durch einen Glasrichter, der die Zelle nach oben gegen Verspritzen abschloß. Der Tiegel wird, mit seinem Untersatz bedeckt, gewogen. Dann wird der App., wie beschrieben, zusammengesetzt und alles gegebenenfalls in einen Kühler gesetzt. Wenn durch Stromunterbrechung kein Fehler entstehen kann, wird die obere Elektrode entfernt, der Untersatz abgenommen und der Tiegel auf dem Filtrierkolben von der Fl. befreit, der Tiegelinhalt gewaschen. Verss. mit Kupfersulfatlsgg. führten zu recht brauchbaren Resultaten. Muß ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden, so entfernt man den Untersatz und bringt schnell auf den Filtrierapp., saugt ab und wäscht wie vorher. Haftet der Nd. sehr wenig, so kann man ihn in der Weise sammeln, daß man die Fl. fortdauernd bei geschlossenem Stromkreis durch die Zelle saugt. Bevor die obere Elektrode von der Fl. frei ist, schließt man den Ablauf regulierenden Hahn, entfernt die Fl. aus der Vorlage und gießt in die Zelle zurück. Sollte der Nd. sehr lose sein, so kann man ihn an der Saugpumpe völlig trocken werden lassen. Tiegel und Inhalt werden wie gewöhnlich getrocknet und gewogen.

Benutzt man einen Porzellantiegel, so bedeckt man dessen Boden mit einem Platinblech mit feinen Löchern, bringt Asbest und Platinschnitzel und schließlich wieder ein gelochtes Blech darauf. Dieses verbindet man mit einer Kette aus Platindraht, die im Tiegel zusammengelegt werden kann. Die andere Elektrode wird wie gewöhnlich eingeführt. Der App. ist nur für die Methode mit fort-dauernder Filtration brauchbar. Mit allen Verss. können genaue und schnelle Bestst. ohne Rührapparate und teure Platingeräte ausgeführt werden. Mit demselben Saugapp. lassen sich natürlich mehrere App. gleichzeitig betreiben. (Ztschr. f. auorg. Ch. 58. 65—72. 6/5. [2/3.]; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 249—55. New-Haven, Kent. Chem. Lab. of YALE Univ.) MEUSSER.

Leonor Michaelis und Peter Rona, *Zur Frage der Bestimmung der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration durch Indicatoren*. Congorot als Indicator änderte seine Farbe in SS. mit H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration von 0,0005—0,01-n. nach Zusatz eines beliebigen (nicht nur gleichionigen) Neutralsalzes in dem Sinne, als ob die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration durch Zusatz des Neutralsalzes zurückgegangen wäre. Die Alkalisalze wirkten dabei gleich stark, erheblich wirksamer waren die zweiwertigen Metallsalze (Mg, Ba) und noch wirksamer das dreiwertige Al. Es lag deshalb die Möglichkeit vor, daß der Farbumschlag des Congorots auf eine Vorstufe der Ausflockung und nicht auf eine Zurückdrängung der H<sup>+</sup>-Ionen zu beziehen ist. Mit Hilfe einer Gaskette konnte auch nachgewiesen werden, daß die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration in den Lsgg. gleich geblieben war u. das Congorot demnach falsch zeigte. — Ähnlich, und zwar im umgekehrten Sinne, verhält sich *Methylviolett*. Setzt man zu einer mit Methylviolett gefärbten Säurelsg. reichlichere Mengen irgend eines Salzes, so ändert sich die Farbe im Sinne einer Vermehrung der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration, während die Gaskette das Gleichbleiben der letzteren anzeigt. Ebenso, wenn auch graduell verschieden, verhalten sich andere Indicatoren. Bei Ggw. größerer Salzmengen sind also die Indicatoren zur Messung der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentrationen im allgemeinen



nur mit entsprechenden Kautelen brauchbar. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 251—53. Berlin. Lab. des Städt. Krankenhauses am Urban.)

RONA.

P. Carles, *Saurcs Kaliumtartrat als Titersubstanz.* (Vgl. CARLES, Ann. Chim. analyt. appl. 12. 242; C. 1907. II. 498.) Selbat hochprozentiger (99%) Weinstein des Handels ist schwer völlig zu reinigen, so daß es sich empfiehlt, sorgfältig ausgelesene Weinsäurekristalle zu lösen, mit  $K_2CO_3$ -Lsg. genau zu neutralisieren und eine gleiche Menge Weinsäure hinzuzufügen; so gewonnener Weinstein ist als Titersubstanz für Laugen, die zum Titrieren von Weinstein unbekanntem Gehalts an S. dienen sollen, zu benutzen. (Rev. intern. des falsific. 20. 146—47. Sept.-Okt. Bordeaux.)

RÜHLE.

Arthur A. Noyes, William C. Bray und Ellwood B. Spear, *Ein System der qualitativen Analyse für die gewöhnlichen Elemente.* Teil III. *Analyse der Aluminium- und Eisengruppe, einschließlich Beryllium, Uran, Vanadin, Titan, Zirkon und Thallium.* (Cf. Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 157; C. 1907. I. 1350.) Allgemeine Diskussion. Die Fällung mit Ammoniak u. Ammonsulfid einzeln mit zwischenliegender Filtration hat ihre Nachteile. Die Vff. fügen ebenfalls die Reagenzien einzeln zu, um den ersten Nd. gesondert zu beobachten, filtrieren aber erst nach der Zugabe des Sulfids. Dabei bleibt etwas Ni gel., das durch Kochen des Filtrates gefällt werden kann. Liegt Vanadin allein vor, so bleiben erhebliche Mengen gel., selbst wenn man vorher reduziert hat. Das Behandeln des Nd. mit verd. k. HCl zur Trennung des Ni u. Co verwerfen die Vff. *Nickelsulfid* löst sich langsam und wird auch langsam gefällt. Die Vff. lösen den Gesamtniederschlag in S., fügen NaOH +  $Na_2O_2$  +  $Na_2CO_3$  hinzu u. kochen. Es fällt die „Eisengruppe“: Fe, Ni, Co, Ti als Trihydroxyd, Mn, Ti u. Zn als Tetrahydroxyd, die „*Aluminiumgruppe*“ (Al, Be, Zn, Cr, U, V) bleibt in Form der betreffenden Na-Salze gel. Nur Zn wird, wenn es in kleinen Mengen vorhanden ist, von großen Mengen der Eisengruppe mitgerissen. Das Natriumcarbonat soll die vollständige Fällung der Erdalkalisalze bei Ggw. von Oxalat, Phosphat oder Hypovanadat bewirken. Fehlen seltenere Elemente, so vollzieht sich Trennung und Nachweis von Al, Cr, Zn wie üblich. Ggw. von V u. U komplizieren das Verf. Alsdann ist eine Trennung der basischeren Zn, Al u. Be möglich, wenn man in einer Natriumbicarbonatlsg. auf 90° oder in einem geschlossenen Gefäß auf 100° erhitzt. Dabei wird höchstens ein wenig U oder Uranylvanadat mitgerissen.

Zn wird von Al und Be durch Lösen in HCl und Zufügen von wenig überschüssigem Ammoniak getrennt. Um Be von Al zu trennen, ist die beste Methode: Sättigen der Lsg. der Chloride in einer Mischung von Ä. u. starker HCl mit HCl-Gas, wobei nur  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  gefällt wird. Die Trennung von Cr, U und V ist schwieriger. Mit  $H_2O_2$  wird auf Cr geprüft. Ist Cr vorhanden, so wird das Cr mit Bleisalz in salpetersaurer Lsg. gefällt. Das U wird (nach dem Entfernen des Pb durch  $H_2S$ ) als Uranylammmonphosphat in essigsaurer Lsg. gefällt u. auf V in dem stark ammoniakalisch gemachten Filtrat mit  $H_2S$  geprüft (violettrote Lsg.)

Die Trennung der „*Eisengruppe*“ bietet mehr Schwierigkeiten, da z. B. bei der Fällung des Mn als  $MnO_2$  auch viel Zr und Ti mitgerissen werden. Für gewöhnlich genügt es, wenn der gesamte Nd. in starker HCl gel. mit viel  $HNO_3$  zur Trockne eingedampft u. mit konz.  $HNO_3$  u.  $KClO_3$  erhitzt wird. Das  $MnO_2$  wird auf einem Asbestfilter abfiltriert. In dem salzsauren Filtrat wird auf Phosphorsäure geprüft. Ist sie abwesend, so wird mit Ammoniak gefällt, ist sie anwesend, so wird sie mit Ammoniumacetat u.  $FeCl_3$  entfernt. Es ist praktisch, das Phosphat erst in diesem Teile des Analysenganges zu entfernen. Ist kein Phosphat zugegen, so wird die stark salzsaure Lsg. des Ammoniaknd. ausgeäthert, wobei  $FeCl_3$  und



Thalliumchlorid in den Ä. gehen. Nach dem Verdampfen des Ä. und Reduzieren mit  $\text{SO}_2$  wird Tl als Jodür nachgewiesen. Die Trennung von Tl u. Zr wird nach HILLEBRAND vorgenommen: In schwach saurer Lsg. wird das Zr durch Natriumphosphat +  $\text{H}_2\text{O}_2$  gefällt, das Tl verrät sich durch die Färbung der Lsg. u. kann auch leicht durch Fällung nachgewiesen werden.

Die Weiterverarbeitung der ammoniakalischen Lsg. (Ni, Co, [Zn] u. Erdalkalisalze) geschieht ziemlich nach der üblichen Methode: Fällung mit Ammonsulfid, Entfernung des Zn durch Ausziehen mit k. verd. HCl oder nach dem Lösen des Nd. durch Fällung mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; Trennung des Sulfidnd. zur gesonderten Prüfung auf Ni (HCN, NaOBr) und Co ( $\text{HNO}_3$ ). Fällung der Erdalkalimetalle mit Ammoncarbonat.

Auf die Gesamtheit der „seltenen Erden“ prüft man, indem man die saure Lsg. des ursprünglichen Schwefelammoniumnd. mit HF eindampft und filtriert. Die seltenen Erden fallen, mit ihnen eventuell Erdalkalisalze, die beim Behandeln des Nd. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unl. bleiben. Die seltenen Erden werden mit Ammoniak aufneue gefällt.

Von einer Wiedergabe der Tabellarischen Zusammenstellung kann abgesehen werden. In zahlreichen Anmerkungen werden die Ionengleichungen aufgestellt u. die Rkk. diskutiert. Auf die zahlreichen Beloganalysen kann nicht eingegangen werden. Kontrollproben werden gemacht u. die einschlägige Literatur angegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 481—563. April. [28/1.] Research. Lab. of Phys. Chem. Mass. Inst. of Technol.) W. A. ROTH-Greifswald.

T. Marsiglia, *Über den Nachweis der Nitrate im Wein und im Most*. Vf. empfiehlt folgende Methode: 100 ccm des betreffenden Weins werden in einem 250 ccm-Kolben auf etwa 15 ccm eingedampft, wobei man gleichzeitig den A-Gehalt bestimmen kann; der Rückstand wird nach dem Abkühlen mit 6 ccm einer gesättigten  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. und 4 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und das Ganze nach Verb. mit dem Kühler vorsichtig zum Kochen gebracht. Von dem tropfenweise übergehenden Destillat werden je 3—4 ccm in 3 oder mehr schräg aufgestellten Eprovetten aufgefangen, von denen jede vorher mit 2—3 ccm Jodstärke u. 2—3 Tropfen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt ist. Bei Ggw. von Nitraten im Wein entsteht, je nach ihrer Menge, entweder sogleich oder erst in der zweiten oder dritten Eprovette ein blauer Ring. Zur Darst. der Jodstärke wird 1 g Stärke mit 100 ccm W. stark geschüttelt, im Wasserbade erhitzt, das Erhitzen nach Zusatz von 4 g  $\text{ZnCl}_2$  etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde fortgesetzt und in der abgekühlten Stärke 1 g JK gel. Die Stärkelsg. wurde lichtgeschützt aufbewahrt und jedesmal vor dem Gebrauch der Lsg. etwas verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugefügt. Bei hohem Extraktgehalt des Weins verwendet man 200 ccm Wein, 6—10 ccm  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. u. 4—7 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vermeidet vor allem das Verkohlen, indem man vorsichtig nur einen kleinen Teil des Kolbenbodens, nicht die Wände erhitzt. Diese Methode ist aber bei Mosten wegen ihres hohen Extraktgehalts nicht anwendbar, in diesem Falle und bei süßen Weinen verfährt Vf. unter Benutzung der von ZECCHINI (Annuario della R. Stazione Enolog. Sperim. di Asti 1889, S. 26) folgendermaßen: 200 ccm Most werden in der Porzellanschale im Wasserbade mit reinem gelöschtem Kalk verdampft, dann mit 96°ig. A. aufgenommen, im Faltenfilter filtriert, sorgfältig mit A. nachgewaschen, das Filtrat destilliert, der Rückstand mit W. aufgenommen u. dann dem oben für Wein beschriebenen Verf. unterworfen. Da der Rückstand außer den etwaigen Nitraten des Mostes nur sehr wenig organische Substanz enthält, geht jetzt das Kochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{FeSO}_4$  sehr glatt vor sich. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 162—70. Avellino. Agrikulturchem. Lab.)

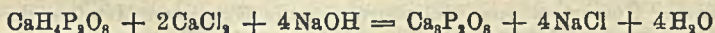
ROTH-Cöthen.

Virgil Coblenz u. Otto B. May, *Phosphorsäure*. Vf. bestätigt durch eine



Reihe von Verss. die Beobachtung, daß die von der U. S. Pharm. angegebene alkalimetrische Gehaltsbest. der  $H_3PO_4$  zu anderen Resultaten führt, als die Best. der D. Er zeigt an Beispielen den Einfluß der Konzentration und des Zusatzes verschiedener, ionisierender Salze auf das Resultat der Titration. Als zweckentsprechend zur Aufnahme in die Pharm. hält Vf. die jodometrische Best. der  $H_3PO_4$  von CHRISTENSEN (Ztschr. f. anal. Ch. 36. 81; C. 97. I. 1174). Durch Verss. wurde festgestellt, daß die bei dieser Best. stattfindende Umsetzung auch ohne eine Erwärmung zu Ende geführt werden kann, wenn die Reaktionsflüssigkeit gut verschlossen  $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden bei  $20^\circ$  stehen gelassen wird. (Amer. Journ. Pharm. 80. 151—54. April.) HEIDUSCHKA.

S. Kohn, *Über eine Titriermethode zur  $P_2O_5$ -Bestimmung in Superphosphaten.* Um die Best. der l. *Phosphorsäure* zu beschleunigen, schlägt Vf. vor, 50 ccm des durch Ausschütteln von 20 g Superphosphat in üblicher Weise erhaltenen wss. Auszuges auf 350 ccm zu verd. und nach Zusatz von Methylorange bis zum Farbumschlag mit  $CO_2$ -freier Lauge zu titrieren (Umwandlung freier  $P_2O_5$  in das primäre Salz; gebraucht  $n$ . ccm); nach Zusatz neutraler  $CaCl_2$ -Lsg. im Überschuß u. etwas Phenolphthaleinlg. wird zu Ende titriert. Wurden im ganzen  $m$  ccm Lauge verbraucht, so ergibt sich die Gesamtmenge  $P_2O_5$  aus der Differenz  $m - n$ , indem man nach der Gleichung:



für je 1  $P_2O_5$  in Rechnung setzt 4 NaOH. Parallelverss. nach dem Citrat- u. Titrier- verf. ergaben befriedigende Übereinstimmung. (Chem.-Ztg. 32. 475—76. 13/5. Kaschau.) RÜHLE.

O. Scheen, *Zur elektroanalytischen Bestimmung des Antimons.* Die elektrolitische Fällung des Antimons aus der Lsg. seines Sulfosalzes gibt nur dann quantitative Resultate, wenn sie auf einer schwach matten Platin- oder Platin- schale ohne Bewegung des Elektrolyten vorgenommen wird. Drahtnetzelektroden, stark mattierte Schalen und Schnellektrolyse liefern zu hohe Werte, weil das ausgeschiedene Antimon in diesen Fällen stets Einschlüsse enthält. Zusatz von überschüssigem Alkali ist zu vermeiden, die Klemmspannung darf nicht über 1,7 Volt betragen, die Stromstärke nicht über 1,3 Amp. Die günstigste Temperatur zur Elektrolyse ist  $60$ — $70^\circ$ . (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 257—63. 8/5. [18/3.] Aachen, Lab. von CLASSEN.) SACKUR.

F. Willy Hinrichsen, *Über die Bestimmung von Aluminium in Mineralen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 83—97. — C. 1907. II. 1357.) MEUSSER.

P. Truchot, *Metallurgie des Zinks. Technische Analyse der Zinkminerale.* Vf. hat Vergleiche mit den bekannten Zn-Bests.-Methoden angestellt und bespricht im ersten Teile seiner Arbeit die volumetrischen Bestat. Für die einzigen Methoden, die exakte Resultate geben, hält er die von SCHAFFNER (DINGELERS Polytechn. Journ. 143. 263; C. 57. I. 276.) und die Jodmethode. Von den in den Vereinigten Staaten von Nordamerika gebräuchlichen Verff. mittels Ferrocyankalium scheint nur das von WARING (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 4; C. 1904. I. 694.) brauchbare Resultate zu liefern, doch ist es umständlicher wie die beiden vorher erwähnten. Des weiteren gibt nun Vf. eine genaue Beschreibung der bekannten SCHAFFNER- schen Methode mit den von PROST und HASSREIDTER (Ztschr. f. angew. Ch. 1892. 166; C. 92. I. 680.) angegebenen Modifikationen und der Jodmethode: Letztere unterscheidet sich von der SCHAFFNERSchen dadurch, daß die ammoniakalische Zn-Lsg. mit einem Überschuß von  $Na_2S$ -Lsg. versetzt wird, den man dann mit Hilfe



einer J-Lsg. ermittelt. Hierbei darf aber in der zu titrierenden Lsg. nicht mehr  $\text{Na}_2\text{S}$  sich befinden als ca. 50 mg Zn entspricht. Folgende Lsgg. sind zu dieser Best. nötig: 1. Eine zum Vergleich dienende Zn-Lsg. (0,7—0,8 in 500 ccm). 2. Eine  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg.,  $\frac{1}{10}$  so stark wie die SCHAFFNERSche, die man durch Verdünnen einer k. gesättigten Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  mit 12—16 mal soviel W. erhält. 3. Eine  $\frac{1}{20}$ -n. J-Lsg. Bei Ausführung der Analyse werden 100 ccm (entsprechend 0,5 g Mineral) der ammoniakalischen Zn-Lsg. mit soviel  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. versetzt, daß  $\text{Na}_2\text{S}$  schwach im Überschuß ist. Dann schüttelt man stark mit etwas Papierpaste, füllt auf 500 ccm auf, filtriert und titriert 250 ccm des Filtrates nach dem Verdünnen auf 750—800 ccm mit der J-Lsg. Auf die gleiche Weise werden auch 100 ccm der mit derselben Menge  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. versetzten Vergleichszinklsg. titriert. Vorher bestimmt man die  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg., indem man 50 ccm auf 750—800 ccm verd., mit einer gleichen Menge  $\text{NH}_3$ , wie sich in den Zn-Lsgg. befindet, versetzt, mit verd. Essigsäure ganz schwach ansäuert und mit der J-Lsg. titriert.

Im zweiten Teile behandelt Vf. die elektrolytischen Methoden, deren Genauigkeit und Schnelligkeit die gleichen sind wie bei der elektrolytischen Cu-Best. Das Zn kann als Chlorid, Sulfat oder Nitrat vorliegen. Folgende Bedingungen empfiehlt Vf. bei der Elektrolyse einzuhalten: Als Elektrolyt ist Weinsäurelsg. zu verwenden. Die abzuschheidende Zn-Menge betrage 0—1 g, die freie S. 4—5 g Weinsäure, die Stromspannung 4,3—4,5 Volt, die Stromstärke 1,2—1,5 Ampère. Schädlich wirkt ein zu großer Überschuß von Weinsäure und die Ggw. von Metallen der 4., 5. u. 6. Gruppe, ausgenommen Mn, Al, Cr. Bewegung der Fl. begünstigt die Abscheidung und vermindert die Zeit der Elektrolyse. Das Waschen nach der Elektrolyse geschehe durch fließendes W., darauf sofort mittels A. Die Kathode ist in einem Trockenofen bei  $100^\circ$  zu trocknen. Die Dauer der Elektrolyse beträgt 2,3—3 Stunden. Das Ende der Operation wird entweder mittels Ferrocyankalium oder Schwefelammonium festgestellt. Als Kathode ist amalgamiertes Cu, als Anode Pt zu verwenden. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 11. 17—23. 26/1. 147—53. 19/4.)

HEIDUSCHKA.

Graham Edgar, *Die Bestimmung von Vanadinsäure und Molybdänsäure nebeneinander.* (Vgl. GOOCH u. EDGAR, S. 1450.) Da Vanadinsäure durch  $\text{SO}_2$  leicht zu  $\text{V}_2\text{O}_4$  reduziert wird, während Molybdänsäure durch dasselbe nicht angegriffen wird, wenn die Konzentration nicht größer als 0,2 g  $\text{MoO}_3$  in 50 ccm Lsg. in Ggw. von 1 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,84) oder als 0,4 g in 25 ccm in Ggw. von 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist, so kann man die beiden SS. nebeneinander bestimmen, indem man zuerst den Gehalt an Vanadinsäure durch Reduktion mit  $\text{SO}_2$  zu  $\text{V}_2\text{O}_4$  u. Titration mit  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$  ermittelt, dann mit Zn-Amalgam reduziert, und zwar in Ggw. von Eisenalaun, um die oxydierende Wrkg. der Luft zu verhindern, u. wieder mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  reduziert. Da die Vanadinsäure jetzt zu  $\text{V}_2\text{O}_3$ , die Molybdänsäure zu  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  reduziert ist, ermittelt man den Gehalt an letzterer aus der Anzahl ccm  $\text{KMnO}_4$ , die man erhält, wenn man von der zuletzt verbrauchten die mit 3 multiplizierte zuerst bei der Titration von  $\text{V}_2\text{O}_4$  gefundene Zahl abzieht. Die gewonnenen Resultate ergeben die Genauigkeit der Methode, deren Einzelheiten aus dem Original zu sehen sind. (*Amer. Journ. Science*, SILLIMAN [4] 25. 332—34. April. Kent. Chem. Lab. of YALE Univ.)

BUSCH.

H. D. Newton, *Bestimmung von Eisen mit Kaliumpermanganat nach der Reduktion mit Titansesquisulfat.* Die von KNECHT u. HIBBERT (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 36. 166 u. 40. 3819; C. 1903. I. 497 u. 1907. II. 1709) angegebene Methode zur direkten Titrierung von  $\text{FeCl}_3$  mit  $\text{TiCl}_3$  gibt gute Resultate; doch ändert die selbst unter konstantem Druck von H aufbewahrte Lsg. von  $\text{TiCl}_3$  allmählich ihren Gehalt u. muß von Zeit zu Zeit wieder eingestellt werden. — Vorliegende Unters.



hat ergeben, daß man schnell und genau Ferrieisen durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$  nach der Reduktion mit Titansesquisulfat bestimmen kann, nachdem man den Überschuß an letzterem durch Wismutoxyd, das, wie früher (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 365; C. 1907. II. 96) angegeben, auf Ferrosalze nicht einwirkt, oxydiert hat. — Die Lsg. von Titansesquisulfat wurde folgendermaßen hergestellt: 20 g käufliche Titansäure wurden in zwei Portionen mit der dreifachen Menge einer Soda-Pottaschemischung in einem Pt-Tiegel geschmolzen, gepulvert, in eine Pt-Schale gebracht, in h. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, abgekühlt, etwas verd. und filtriert; zu dieser konz. Lsg. wurde Zn gefügt, bis die Reduktion vollendet war, u. die Fl. schnell durch einen Pt-Konus in eine Flasche mit ca. 2 l frisch dest. W. filtriert, die nach der Beschreibung von KNECHT und HIBBERT (l. c.) mit einer Bürette und einem H-Entwicklungsapp. verbunden war. — Es wurde gefunden, daß Wismutoxyd das Titansesquioxid nicht in Ggw. von  $\text{HCl}$  oxydiert, weswegen vorhandenes Chlorid in Sulfat übergeführt werden muß. — Da das nach obiger Methode dargestellte Titansesquisulfat immer etwas Fe enthält, muß eine entsprechende Korrektur gemacht werden, die man dadurch ermittelt, daß die Lsg. mit Wismutoxyd behandelt, dann mit  $\text{KMnO}_4$  titriert wird; sie soll beim Arbeiten mit 0,3 g Ferrioxyd nicht mehr als 0,1 cem betragen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 343—45. April. Kent. Chem. Lab. of YALE Univ.)

BUSCH.

*Makowka, Über die Bestimmung von Bernsteinsäure und Weinsäure in Gemischen.*

Der Zweck vorliegender Unterss. war es, die bisher bekannten Verff. kritisch zu verwerten, um daraus neue Gesichtspunkte für eine Trennungsmethode dieser SS. unter besonderer Berücksichtigung der Best. der Bernsteinsäure zu gewinnen, die auch für technische Verss. anwendbar ist. Die bisher beste Methode ist die Fällung der Weinsäure mit Kalkwasser in geringem Überschuß und nach Entfernung des überschüssigen Kalks im Filtrat die Fällung der Bernsteinsäure mit  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. in der Hitze. Bei der Betrachtung der Löslichkeitsverhältnisse ergibt sich, daß in der Reihenfolge der Basen Ba-Ca die Ba-Salze der Weinsäure die größte Löslichkeit besitzen, die Ca-Salze die relativ geringste, während sich Bernsteinsäure umgekehrt verhält. Wie schon aus Analogie der Periodizität geschlossen werden konnte, läßt das Mg diese Unterschiede noch mehr hervortreten. Das *Magnesiumtartrat*,  $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , das mit Magnesiamilch aus einem Gemisch von Weinsäure und Bernsteinsäure abgeschieden werden kann, ist im W. im Verhältnis 1 : 123 l. und wird durch Zusatz von Ammoniak und A. noch schwerer l.; noch geeigneter für die Trennung ist das zweifach magnesiumhaltige Tartrat,  $\text{Mg}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , das durch Füllen mit Magnesiainischung erhalten wird. Es ist in k., sowie ammoniakhaltigem W. im Verhältnis 1 : 4100 l. und damit das schwerlöslichste bisher bekannte Tartrat. Vf. bestätigt also die inzwischen erschienene Arbeit von v. FERENTZY (Chem.-Ztg. 31. 1118; C. 1907. II. 2083), der sich mit demselben Gegenstande beschäftigte. (RIEDEL'S Berichte 1908. 44—46. Sep. v. Vf.)

BUSCH.

*Gerhard Hübener, Untersuchungen von Phenolsulfosäure und ihren Salzen.*

Die Methoden von KOPPESCHAAR, MESSINGER u. VORTMANN zur Best. von Phenol in Phenollsg. lassen sich zur Unters. von Phenolsulfosäure u. deren Salzen nicht anwenden, da sich der Schwefelsäurerest nur sehr schwer vollständig vom Phenolkern abspaltet und mithin nicht alles Phenol auf die Brom- u. Jodlsg. einwirken kann. Dagegen läßt sich durch Kochen mit Bromsalzsäure (gesättigte Lsg. von Br in konz.  $\text{HCl}$ ) alle Schwefelsäure vom Phenol, das vollständig an Br gebunden wird und ungelöst bleibt, abspalten, abfiltrieren u. im Filtrat mit  $\text{BaCl}_2$  fällen. — Zur Prüfung einer Phenolsulfosäure (aus 5,71 g Phenol + 10 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,84 hergestellt u. mit W. auf 25 cem aufgefüllt) säuerte Vf. zur Fällung der freien



überschüssigen S. zunächst 1 ccm mit HCl an und versetzte mit  $\text{BaCl}_2$ ; zur Best. der Gesamtschwefelsäure kochte er dann 1 ccm mit Bromsalzsäure, filtrierte von der Phenolverb. u. fällte im Filtrate mit  $\text{BaCl}_2$ . Die Gewichts-differenz der beiden Ndd. entsprach der an Phenol gebundenen Schwefelsäure. Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, als der beim Kochen der Phenolsulfosäure erhaltene Rückstand der Phenolverbb. mit Brom in h. A. gelöst und mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. Phenolphthalein titriert wurde. — Zur Analyse des phenolsulfosauren Bariums,  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , löste der Vf.  $\frac{1}{2}$  g in wenig W., kochte mit etwa 50 ccm Bromsalzsäure, filtrierte Phenolverb. u.  $\text{BaSO}_4$  ab, fällte im Filtrat die übrige Schwefelsäure mit  $\text{BaCl}_2$  und filtrierte zu dem anfangs ausgeschiedenen  $\text{BaSO}_4$  zu, das vorher durch h. A. von dem Phenolrückstand befreit war. Bei anderen Analysen wog der Vf. das sich direkt ausscheidende  $\text{BaSO}_4$  u. das im Filtrat ausgefällte getrennt. Der Gesamtnd. ergab in allen Fällen die berechnete Menge von 35,2% Phenol, während nach KOPPESCHAAR nur 28 und 26,36% Phenol gefunden wurden. Theoretisch müßten die Gewichte des direkt ausfallenden u. des im Filtrat gefällten  $\text{BaSO}_4$  gleich sein; tatsächlich trennt sich aber das Ba, bei längerem Kochen in zunehmendem Maße, sogar vom Schwefelsäurerest los, denn die beim Nd. fehlende Schwefelsäure ist im Filtrat in entsprechender Menge wieder fällbar. (Chem.-Ztg. 32. 485—86. 16/6.)

BLOCH.

Franz Knoop, *Eine Farbenreaktion des Histidins*. Man versetzt eine wss. Lsg. von Histidin in der Kälte bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Bromwasser. Beim Erwärmen wird die Lsg. farblos, dann rötlich bis dunkelweinrot. Zuletzt scheiden sich schwarze, amorphe Flocken ab. In Lsgg. von 1:1000 ist die Rk. gerade noch sichtbar, eine Lsg. von 1:100 gibt sehr starke Färbung. Freies Alkali u. ein großer Bromüberschuß verhindern das Auftreten des charakteristischen Farbwechsels. Von nahestehenden Histidinderivaten geben Imidazolpropionsäure, -essigsäure, -carbonsäure, - $\alpha$ -milchsäure (Oxydesamidohistidin) u.  $\beta$ -Imidazol- $\alpha$ -chlorpropionsäure keine Färbung mit Brom. Die Rotfärbung des Imidazoläthylamins weicht in ihrem Verhalten von der Histidinrk. ab. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 356. April. [Februar.] Freiburg i. Br. Med. Abt. des chem. Lab. der Univ.)

ABDERHALDEN.

Hermann Zscheye, *Über Fehlerquellen bei der Bestimmung des Zuckergehaltes der Rüben*. Digeriert man Zuckerrübenbrei einerseits mit W. und Bleiessig, andererseits zuerst mit Rohsaft und dann erst mit W. und Bleiessig, so findet man im letzteren Falle bei polarimetrischer Untersuchung durchschnittlich 0,15% Zucker weniger. Verfährt man indessen bei Digestion mit Rohsaft nach dem Brühverf., so findet man 0,15% Zucker mehr. Das Plus in dem Brühvers. scheint nicht lediglich durch die B. linksdrehender Substanzen aus Rübenmark veranlaßt zu sein. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 437—41. Mai. Biendorf.)

MEISENHEIMER.

A. E. Lange, *Versuche zur Ausarbeitung einer Alkalitätsbestimmungsmethode auf elektrochemischen Wege*. Der mittels Leitfähigkeitsmessungen oder Konzentrationsketten festgelegte Neutralisationspunkt fällt nicht mit dem durch die üblichen Indikatoren bestimmten zusammen; der am nächsten liegenden Wert gibt Phenolphthalein. Der Neutralisationspunkt alkal. oder sauer gemachter reiner Rohrzuckerlsgg. läßt sich nach den elektrischen Methoden scharf bestimmen, dagegen versagen sie beide vollständig bei künstlich mit Melasse verunreinigten Zuckerlsgg. und bei Rohzuckern. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 453—68. Mai. Berlin. Inst. f. Zuckerind.)

MEISENHEIMER.

Bertin-Sans, Defrance und H. Imbert, *Die Milchkontrolle in Montpellier*. Kurze Angabe der Art der Entnahme (Stallproben) u. der Unters. der Milchproben. (Rev. intern. des falsific. 21. 6—8. Jan.-Febr. Montpellier.)

RÜHLE.



L. Mathieu, *Verdächtige Milchproben*. Vf. bespricht die Schwierigkeit der Beurteilung solcher Milchproben, die einer Verfälschung durch Wasserzusatz oder durch Entrahmung verdächtig sind, mit Sicherheit aber, ohne Entnahme einer Stallprobe, nicht als verfälscht erkannt werden können. (Rev. intern. des falsific. 20. 164—65. Nov.-Dez. Beaune. Bezirkslab.) RÜHLE.

E. Baier und E. Reuchlin, *Über den Nachweis von Pferdefleisch mittels des biologischen Verfahrens*. Nach genauen Angaben über die Prüfung der Sera und Antisera u. über die Ausführung der Verss. fassen Vff. ihre Erfahrungen über den Wert des biologischen Verf. für den Nachweis von Pferdefleisch auf Grund ihres 200 Proben der verschiedensten Art umfassenden Untersuchungsmateriales dahin zusammen, daß dieser Nachweis unter der Voraussetzung, daß das zu prüfende Serum die richtige Stärke und Reaktionsfähigkeit besitzt, und jedes Verf. unter Einhaltung der gebotenen Vorsichtsmaßregeln vorgenommen wird, bei allen Pferdefleisch enthaltenden Waren gelingt, die nicht gekocht oder sonst stark erhitzt worden waren. Trocknen, Pökeln, Räuchern u. Behandeln mit Erhaltungsmitteln üben keinen Einfluß aus, ebensowenig natürliche Veränderungen, wie Fäulnisvorgänge u. Schimmelsatz; Kochen u. Braten verhindern dagegen das Eintreten der Serumrk. völlig. Die von FIEHE (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 744; C. 1907. II. 485) auf Grund der Zeitdauer des Eintretens der Rk. begründete angenäherte, quantitative Feststellung der zugesetzten Pferdefleischmengen halten Vff. für zu weitgehend; im wesentlichen sind sie den Angaben von UHLENHUTH (Über das biologische Verfahren zur Erkennung von Menschen- und Tierblut, Jena 1905), FIEHE (l. c) und WEIDANZ (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 18. 33 [1907]) gefolgt. Vff. weisen die Herst. der Antisera besonderen Anstalten zu. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 513—20. 1/5. [Februar.] Berlin. Nahrungsmittelunters.-Amt der Landw.-Kammer f. d. Prov. Brandenburg.) RÜHLE.

A. Behre, *Der Nachweis von Pferdefleisch in Wurst*. Bei Gelegenheit der Unters. einer eines Zusatzes von Pferdefleisch verdächtigen Zervelatwurst gab das biologische Verf. mittels der Präcipitnrk. einwandfrei die Ggw. von Pferdefleisch zu erkennen, während die chemischen Verf. (Refraktometerzahl und Jodzahl des Wurstfettes, Best. des Glykogengehalts) versagt hatten. Bei Ausführung der Verss. ist Vf. den von FIEHE (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 744; C. 1907. II. 485) gegebenen Vorschriften gefolgt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 521—24. 1/5. [Februar.] Chemnitz.) RÜHLE.

Charles H. La Wall u. Henry A. Bradshaw, *Die quantitative Bestimmung von Benzoesäure in Saucen*. Vff. geben folgendes Verf. an: Ein Gemisch von 20 g Sauce, 2 g NaCl, 5 ccm Salzsäure, 25 ccm einer gesättigten NaCl-Lsg. wird ca. 5 Minuten geschüttelt, dann filtriert, der Rückstand mit so viel gesättigter NaCl-Lsg. ausgewaschen, daß das Filtrat und die Waschl. zusammen 100 ccm beträgt. Diese werden mit 3 Portionen  $\text{CHCl}_3$  von 25, 15 u. 10 ccm ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des  $\text{CHCl}_3$  bei gewöhnlicher Temperatur bleibt dann eine weiße, krystallinische M., die bis zur Gewichtskonstanz über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet wird. Ist der Rückstand gelb u. ölig, so wird er in 10—15 ccm schwachem  $\text{NH}_3$  gel., die Lsg. filtriert, mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und wieder mit  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt. Der gewogene, weiße Rückstand der  $\text{CHCl}_3$ -Ausschüttelung wird in 3—5 ccm A. gel., u. mit  $\frac{1}{50}$ -n. KOH (Phenolphthalein als Indikator) titriert u. das Resultat auf Benzoesäure umgerechnet. Die Titrationsfl. wird in 2 Teile geteilt, der eine Teil mittels der Manganprobe (vgl. S. 413) auf Zimtsäure geprüft, in dem anderen mittels  $\text{FeCl}_3$  das Vorhandensein der Benzoesäure bestätigt. Das Verf. ist nur anwendbar, wenn



Benzoesäure allein der Sauce zugesetzt wurde u. nicht etwa auch Salicylsäure oder Saccharin. Es stützt sich auf die Angaben MOERKS (Proceedings of the Pennsylv. Pharmac. Assoc. 1905. 181.) über die Best. der Benzoesäure u. Salicylsäure in Milch. (Amer. Journ. Pharm. 80. 171—72. April.)  
HEIDUSCHKA.

J. C. Berntrop, *Bemerkung zur Mitteilung der Herren M. Kumagawa und K. Suto über „Ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Fettes und der unverseifbaren Substanzen in tierischem Material nebst der Kritik einiger gebräuchlichen Methoden“*. Der von KUMAGAWA und SUTO beschriebene Extraktionsapparat (vgl. S. 1494) findet sich bereits in fast gleicher Form in Vfs. Abhandlung: „Über die Best. des Fettgehaltes von Weizenbrot etc.“ Ztschr. f. angew. Ch. 1902. 122. (Biochem. Ztschr. 10. 192. 5/5. [1/4.] Amsterdam. Chem. Lab. des städtischen Gesundheitsamtes.)  
RONA.

Th. Merl, *Zum Farbstoffnachweis in Senfmehlen und im Speisesenf*. Vf. bespricht die von ihm eingehaltene Arbeitsweise. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 526—27. 1/5. München. Lab. der Kgl. Unters.-Anst.)  
RÜHLE.

Theodor Merl, *Eine trügerische Farbenreaktion*. Vf. erhielt, als er mittels Aceton aus Samen von Senf, Lein, Mandeln etc. ausgezogenes Fett mit SOLTSIENSCHEM  $\text{SnCl}_2$ -Reagens prüfte, eine schöne Rotfärbung, die der mit Sesamöl entstehenden sehr ähnlich war. Vf. führt diese Erscheinung, die in gleicher Weise bei der BAUDOUINSCHEN Rk. zu Täuschungen führen kann, auf die Einw. von im Fett in geringer Menge zurückgebliebenem Aceton auf Furfurol zurück, das selbst aus mitausgezogener Saccharose durch die Einw. der konz. HCl gebildet wird. Furfurol und Aceton kondensieren sich unter dem Einflusse der konz. HCl zu Furfuralaceton, das in der Wärme eine violett-dunkelweinrote Färbung der Fl. gibt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 528—29. 1/5. München. Lab. der Kgl. Unters.-Anst.)  
RÜHLE.

E. Kehler, *Der überlebende Uterus als Testobjekt für die Wertigkeit der Mutterkornpräparate*. Die wichtigsten Ergebnisse der Unters. faßt Vf. wie folgt zusammen. Das überlebende Uterushorn der Katze läßt sich bei der in der Arbeit angegebenen Versuchsanordnung als bestes und einwandfreiestes Objekt für die Wertbest. der Mutterkornpräparate verwenden. Wenn man die minimale wirksame Dosis von 0,01 g *Secale cornutum* auf 200 ccm RINGERSCHE FL. als „Einheit“ zum Maßstab für die Wirksamkeit der verschiedenen Mutterkornpräparate nimmt, so gelangt man zu untereinander vergleichbaren Werten und kann bestimmen, wieviel Einheiten 1 ccm oder 1 g eines Mutterkornpräparates entspricht. Bei der Aufbewahrung der Droge in den Apotheken wird die Wirksamkeit des Mutterkorns auf den Uterus nach einem Jahr 7—8 mal, nach 2 Jahren etwa 15 mal schwächer. Die Verss. von KOBERT und GRÜNFELD über den Eintritt der Gangrän am Hahnenkamm hatten im Gegensatz dazu die Wirkungslosigkeit des Mutterkornpulvers schon nach einem halben Jahre ergeben. Es spricht dies dafür, daß der Gangrän erzeugende und der auf den Uterus wirkende Bestandteil des *Secale cornutum* verschieden sind. In derselben Weise wie die frischen Mutterkornextrakte wirken auch verschiedene Ergotine des Handels sehr intensiv auf die Kontraktionen des überlebenden Uterus ein. Clavin zeigte wie am lebenden Uterus auch auf das überlebende Organ keinen Einfluß. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 366—85. 28/4. Heidelberg. Pharmakol. Inst. der Univ.)  
RONA.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen (Tropacocain)*. Das



Chlorhydrat des *Tropacocains* bildet weiße, harte, krystallinische Körner oder durchsichtige, klare Krystalle und unterscheidet sich schon dadurch von den im Handel vorkommenden salzsauren *Cocainen*, die blätterige Formen, bezw. flache, tafelartige Krystalle zeigen; auch bemerkt man an ersteren eine starke Lichtbrechung, wodurch mittels des Mikroskops noch minimale Mengen nachgewiesen werden können. Beim Befeuchten mit wenig W. oder beim Behandeln mit  $H_2SO_4$  zeigt es im Gegensatz zum salzsauren Cocain keinen aromatischen Geruch; die Ursache ist, daß im Cocain das Radikal der Benzoesäure mit der Methylgruppe esterifiziert ist. Aus demselben Grunde entsteht bei gleichzeitiger Anwendung von methylschwefelsaurem K beim Tropacocain der Geruch des Benzoesäuremethyläthers; der beim Cocain bei Anwendung von äthylschwefelsaurem K und konz.  $H_2SO_4$  charakteristische Pfefferminzgeruch fehlt beim Tropacocain, das in diesem Fall nur den Geruch des Benzoesäureäthylesters zeigt. — Mit konz.  $H_2SO_4$  zeigt das Tropacocain erst bei höherer Temperatur eine ziemlich intensive blaugrüne Färbung, die der des Cocains unter gleichen Verhältnissen ähnlich ist. — In 25%ig. k.  $HNO_3$  löst sich das Alkaloidsalz langsam zu einer wasserklaren Fl., die beim Eintrocknen einen weißen, abfärbenden Rückstand hinterläßt, der eine gleichförmige, matte Oberfläche zeigt, während der ebenso erhaltene Cocainrückstand als stark glänzender, durchsichtiger, firnisartiger, klebriger Fleck erscheint. Bei höherer Temperatur verflüchtigen sich beide, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Mit der Na-Verb. der Nitroprussidwasserstoffsäure bildet das Tropacocain ein weißliches, schwach gelbliches Salz, das mit KOH eine hochgelbe Farbe gibt; bei mäßigem Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  entsteht eine stark gelbe Lsg., die sich beim stärkeren Erhitzen erst grünlich färbt und dann einen unbestimmten, grau und schwärzlich blauen Farbenton annimmt. — Verreibt man das Alkaloidsalz in geringem Überschuß mit einem Tropfen einer ziemlich konz. Kobaltnitratlg., so entsteht, besonders am Rande der Reaktionsmasse, eine starke, beim gelinden Erwärmen in Blau übergehende, beim Erkalten wiederkehrende Gelbfärbung; dieser gehen wahrscheinlich primäre chemische Vorgänge voraus, denn innerhalb des Flüssigkeitstropfens treten vorher grauschwärzliche, pulverförmige Teilchen auf und die rote Farbe des Kobaltnitrats verschwindet von jenem Zeitpunkt an, wo eine gewisse Menge von salzsaurem Tropacocain mit der Reaktionslg. in Berührung ist. Dieser Farbenumschlag kann, besonders wenn Wägung nicht mehr möglich ist, vielleicht zur Best. des Tropacocains dienen. Die Reaktionsmasse bleibt auch bei einem Nitratüberschuß an der Luft trocken. Salzsaures Cocain bildet im Gegensatz bei gleicher Behandlung an den Berührungsstellen eine stark blaue Färbung. Die gelben Stellen der Tropacocainreaktionsmasse nehmen mit k. konz.  $H_2SO_4$  eine wenig beständige bläuliche Färbung an; beim Erwärmen treten bei beiden Salzen wahrscheinlich infolge von Zers. grünliche, dann schwärzliche Färbungen auf. — Eine Lsg. von schwefelsaurem Cu wird durch eine wss. Tropacocainlg. grün gefärbt; die grüne Farbe des Trockenrückstandes verschwindet beim Zufügen von W., kehrt aber beim Verdunsten, bezw. Erwärmen zur Trockne wieder; stärkere Wärmegrade bewirken Zers. Cocain verhält sich im wesentlichen ebenso, die Färbung ist aber weniger stark und tritt langsamer ein. — Auch bei anderen Alkaloiden wird eine Grünfärbung des Kupfersulfats häufig angetroffen. (Pharm. Zentralhalle 49. 337—42. 30/4.)

BUSCH.

L. Garnier, *Über die Farbenreaktionen der giftigen Digitalisglucoside*. Das *Digitoxin* und das *amorphe Digitalin* können durch die 3 folgenden Rkk. charakterisiert werden. 1. Rk. von KELLER, Modifikation des KILIANischen Nachweises (Arch. der Pharm. 234. 273; C. 96. II. 133): Bei Digitoxin entwickelt sich auf der Oberfläche der Trennungszone langsam eine schwarzblaue Färbung mit etwas Braun



in der unteren Schicht; nach 2—3 Stunden ist die Eisessigschicht durch und durch rein blau gefärbt. Das amorphe Digitalin gibt in der  $H_2SO_4$ -Schicht an und unterhalb der Trennungszone eine schöne kirschröte Färbung. — 2. Rk. von BRISSEMORET-DEBRIEN: Benutzt wird reine  $H_2SO_4$  und ein Gemisch von 30 ccm Eg. und 20 ccm einer 4%ig. Oxalsäurelsg., die zuvor durch Na-Amalgam zu Glyoxylsäure bis zur neutralen Rk. reduziert worden ist. Man löst eine Spur des Glucosids in 2 ccm des Glyoxylsäurereagens in einem Röhrchen von 1 cm Durchmesser und unterschichtet die Fl. mit 2—3 ccm  $H_2SO_4$ . Bei Digitoxin erscheint auf der Oberfläche der Trennungszone langsam eine blaß graugrüne Färbung, die nach 2 Stunden in Flaschengrün übergegangen ist; nach 5 Stunden ist die Trennungszone schwärzlich mit einem grasgrünen Saum. Amorphes Digitalin gibt die gleiche Färbung wie bei der KELLERSchen Rk. — 3. Rk. von Lafon: Benutzt wird ein gut gekühltes Gemisch aus gleichen Volumen 95%ig. A. und reiner  $H_2SO_4$ , sowie eine stark verd., kaum gelb gefärbte, wss.  $FeCl_3$ -Lsg. Man befeuchtet auf einem Uhrglase einen Glucosidkrystall mit einem Tropfen der alkoh.  $H_2SO_4$  und bringt daneben einen Tropfen der  $FeCl_3$ -Lsg. Hierbei ruft nur das Digitoxin an der Berührungsstelle rasch eine intensive blaugrüne Färbung hervor. — Wegen der Schwerlöslichkeit der Glucoside in der Glyoxylsäurelsg. empfiehlt es sich, bei der BRISSEMORET-DEBRIENschen Rk. das Glucosid zuerst in einigen Tropfen Eg. zu lösen. (Journ. Pharm et Chim. [6] 27. 369—71. 16/4. Nancy. Toxikol. Lab. d. Fak. d. Wiss.)

DÜSTERBEHN.

Jules Tóth, *Die Bestimmung des Kohlenoxyds in Tabakrauch*. (Vgl. S. 1337.) An Hand einer Abbildung beschreibt Vf. den hierzu benutzten App. Die Best. beruht auf der Umsetzung des CO mit Jodsäure nach der Gleichung:



die Rk. geht bei 60—70° vor sich; das entweichende Jod wird in einer PÉLIGOTschen Röhre, die 10%ig. KJ-Lsg. enthält, aufgefangen u., wie üblich, mit Natriumthiosulfat titriert. (Rev. intern. des falsific. 21. 8—11. Jan.-Febr.) RÜHLE.

## Technische Chemie.

A. Lübbert, *Biologische Abwasserreinigung. Zur Charakteristik der Oxydationsverfahren*. Vf. gibt eine Übersicht über die Entw. der Oxydationsverff., deren Einrichtungen, Wrkgg. u. der Vorgänge in ihnen, wobei insbesondere die von DUNBAR und seinen Mitarbeitern veröffentlichten Unterss. Berücksichtigung gefunden haben. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 59. 240—72. 7/3. Hamburg.) PROSKAUER.

G. A. Bruhn, *Über Verwendung der sizilianischen Schwefelerze zur Schwefelsäurefabrikation*. Vf. wendet sich gegen den Vorschlag von G. ODDO (S. 1582) bezüglich der Verwendung der sizilianischen Erze zur  $H_2SO_4$ -Fabrikation. Zunächst wäre eine große allgemeine Musterentnahme u. genaue Festsetzung der Gehalte der Erze an S nötig, um mit Recht behaupten zu können, wie ODDO es tut, daß die sizilianischen Erze in ihrem S-Gehalt mit dem der Schwefelkiese Schritt halten könnten. Ferner ist das Ausbringen an  $H_2SO_4$  aus Schwefelkiesen nach Vf. beim Kammverf. höher als das von ODDO mit sizilianischem Erz erhaltene. Auch die Verss. mit dem Kontaktverf. bedürfen noch der Ergänzung. Alle die weiteren von ODDO angegebenen Vorteile sind nach Vf. von untergeordneter Bedeutung, wie er an einer vergleichenden Kostenberechnung zeigt. Die zur Verwertung der ODDO-schen Patente in Rom gegründete Gesellschaft LA SOLFIERA wird nach Vf. nur in



Sizilien selbst eine Tätigkeit entfalten, jedenfalls außerhalb Italiens mit dem Schwefelkies nicht konkurrieren können. (Chem.-Ztg. 32. 457—58. 6/5. Calolzio.)

ROTH-Cöthen.

M. Neumann, *Zur Zweiteilung der Gloverfunktion*. Polemik gegen SCHMIEDL (S. 776). (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 880—82. 8/5. [9/3.] Wiesbaden.) BLOCH.

P. Rohland, *Zur Theorie des Solvayschen Sodaprozesses auf Grundlage physikalisch-chemischer Gesetze*. Das SOLVAYSche Verfahren wird beschrieben u. an der Hand der bekannten, für Lsgg. geltenden Gesetze diskutiert. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 62—64. 1/3. Stuttgart.) W. A. ROTH-Greifswald.

B. Bock, *Über antimonhaltige Weißemalzen*. Vf. warnt vor der Verwendung von *Antimonverbb.* zur Weißstrübung von *Emalzen*. Brunnen- oder Teichwasser enthält schon nach 10-stünd. Stehen in derartigen Geschirren beträchtliche Mengen Sb; diese verdoppeln sich bei  $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit gewöhnlichem W. und steigen ins 4- u. mehrfache bei Anwendung von  $\frac{1}{2}$  %ig. Weinsäure-,  $\frac{1}{2}$  %ig. Milchsäure- oder 2 %ig. Essigsäurelsg. — Ein Ersatz für das teure Zinnoxid ist noch nicht gefunden. Je vollendeter ein Schmelzfluß in der Weißstrübung ist, desto unbrauchbarer ist die daraus hergestellte Emaillemasse in ihrem Verhalten zu Eisenblech. (Chem.-Ztg. 32. 446—47. 2/5. Cradley Heath, Stour Works.) HÖHN.

W. Woltmann u. Wl. Mostowitsch, *Temperaturmessungen mit dem Wannerschen Pyrometer*. Im Betrieb der *Nickelhütte* fanden die Vff. beim Rohsteinschmelzen im Wassermantelofen: in der Formebene des Ofens 1494°, als Temperatur des Nickelrohsteines 1160°, der Erzschlacke 1283—1290°, die wirkliche Temperatur der Schlacke dürfte aber 1400—1490° sein. Beim Rösten des Nickelfeinstones im Fortschaufungs-Ofen mit Halbgaafenerung 1283°, bei der Reduktion der Nickeloxydwürfel mit Holzkohle im Regenerativgasofen in der Mitte des Ofens 1259°; bei der Konzentration des Rohsteines in einem kleinen Schachtofen u. beim Verblasen des Konzentrationssteines im Konverter: Temperatur in der Formebene des kleinen Schachtofens 1400°, der Schlacke vom Konzentrations-schmelzen 1260°, des Konzentrationssteines 1210°, nach halbstündigem Verblasen im Konverter 1116°, nach einstündigem 1046°, nach beendeter Raffination ( $1\frac{1}{2}$ -stdg. Verblasen) 986°. — Zum Schluß erörtern die Vff. die Brauchbarkeit dieses Pyrometers für den Hüttenbetrieb und die verschiedenen Ofensorten. (Metallurgie 4. 799—800. 8/12. [Aug.-Sept.] 1907. Frankenstein i. Schlesien.) BLOCH.

Sigmund Stein, *Die Fabrikation chemisch reiner Lävulose*. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1064—66. 22/5. [8/4.\*]. — C. 1908. I. 1910.) BLOCH.

Fritz Hayduck und Karl Schücking, *Über die Bedeutung der Kalksalze im Brauwasser auf Hefe und Gärung*. (Vgl. LANGE, Wechschr. f. Brauerei 24. 417; C. 1907. II. 1752; HENNEBERG, S. 56 u. 1408; HAYDUCK, S. 544.) Der *Kalkgehalt des Brauwassers* ist innerhalb weiter Grenzen nur von sehr geringem Einfluß auf den *Kalkgehalt der Würze*. Der letztere zeigt in der Regel keine bedeutenden Unterschiede; man kann also daraus keine bestimmten Gärungsercheinungen voraussagen: Auch direkte Zusätze beträchtlicher Mengen von  $\text{CaCO}_3$  zum Brauwasser vor Beginn des Brauaktes erhöhen den Kalkgehalt der Würze nur wenig. Mit destilliertem W. dargestellte Laboratoriumswürzen enthalten erhebliche (d. i. etwa normale) Mengen Kalk; es folgt daraus, daß der für die Hefe notwendige Kalk in der Würze durch den Kalkgehalt des Malzes und Hopfens geliefert werden kann, wenn es sich nicht um ungewöhnlich kalkarme Rohmaterialien handelt. Kocht man



Würze mit  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{CaSO}_4$ , so gehen, besonders in letzterem Falle, beträchtliche Mengen  $\text{CaO}$  in Lsg.; der *Phosphorsäuregehalt der Würze* erleidet dabei keine Veränderung. Untergährige Bierhefen der Praxis sind durchschnittlich bedeutend kalkreicher als obergährige Brennereihefen. Das Bier enthält noch einen großen Teil des Kalkes der Würze; ein Gehalt der letzteren von 1 g pro Hektoliter an assimilierbarem Kalk genügt, um den Kalkgehalt der Hefe zu decken.

Hefen mit sehr stark wechselndem Kalkgehalt zeigen keine verschiedene Empfindlichkeit gegenüber *Weizenmehl*. Der zum Hefeorganismus gehörige Kalk scheint demnach nicht instande, die Weizengiftwrkg. zu mildern. Auch Einlegen in gipsreiches W. macht die Hefe gegen das Gift nicht widerstandsfähiger. Verschieden kalkreiche Hefen lassen bei der Gärung in Würze keine Unterschiede erkennen. Zusatz von Calciumbicarbonatlg. zur Würze bewirkt in der Regel eine Verbesserung der Bruchbildung, des Absetzens der Hefe und der Klärung des Bieres; Gipszusätze haben diese Verbesserungen der Gärungserscheinungen nicht zur Folge. In Würzen, deren *Maischwasser* einen Zusatz von  $\text{CaCO}_3$  erhalten hat, zeigt Hefe bessere Gärungserscheinungen, insbesondere schnellere Klärung des Bieres, dagegen keine höhere Gärintensität, als in Würzen, deren Maischwasser aus destilliertem oder gipshaltigem W. besteht. In manchen Fällen geben letztere Würzen starke Schaum- u. Deckenbildung; diese Erscheinungen bleiben stets aus in Würzen aus mit  $\text{CaCO}_3$  versetztem W. Auch im praktischen Brauereibetriebe hat ein Zusatz von  $\text{CaCO}_3$  zum Maischwasser (1 kg zu 70 hl) den oben erwähnten günstigen Effekt, u. außerdem auch noch eine Abkürzung der Gärzeit bis zur Schlauchreife um mehrere (bis zu 4) Tage zur Folge. (Wschr. f. Brauerei 25. 241—44. 18/4. 253—58. 25/4. 265 bis 270. 2/5. 277—81. 9/5. 297—300. 16/5. Berlin. Technisch-wissenschaftl. Lab. des Inst. f. Gärungsgewerbe.)

MEISENHEIMER.

Eduard Mofang, *Über den Einfluß der Brauwässer auf die Ausbeute*. Alkalisch wirkende Salze (die Carbonate des Na, Mg, Ca) erniedrigen die *Extraktausbeute* mit zunehmender Konzentration der Stärke ihrer Alkalität entsprechend, Neutralsalze ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ , NaCl) sind ohne Einfluß, SS. (Milchsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und saure Salze ( $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) erhöhen die Ausbeute. Beim Zusatz von Milchsäure liegt das Optimum bei 0,08%. Farbe, Verzuckerung, Abläutern, Glanz u. Haltbarkeit werden im allgemeinen durch die erstgenannten Salze ungünstig, durch SS. u. saure Salze günstig beeinflusst. Das ECKARDSche Verf. liefert keine höheren Extraktausbeuten. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 190—92. 1/5. 197—202. 8/5. Chem. Lab. d. Brauerei TH. BOCH & CIE. in Lutterbach im Elsaß.)

MEISENHEIMER.

J. Rosenberg, *Thioindigorot*. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 961—70. — C. 1908. I. 1652.)

BLOCH.

Edmund Stiasny, *Kritische und experimentelle Beiträge zur Aufklärung der Gerbvorgänge*. Zunächst werden die Gerbtheorien von FAHRION, NIERENSTEIN, KOPECKY, CLAFFLIN und GLÜCKSMANN kritisch besprochen und ihre Mängel zum Teil durch Verss. dargetan (vgl. HERZOG u. ADLER, S. 1433). Diese und andere in der Arbeit besprochene Verss. des Vf. bestätigen dessen Auffassung des Gerbvorganges, nach der die Gerbung aus der Adsorption eines kolloidal gelösten Stoffes durch das Gel der Haut, gefolgt von sekundären Veränderungen des adsorbierten Stoffes unter katalytischer Mitwirkung der Hautfaser besteht (S. 498). Die bei der vegetabilischen Gerbung in Betracht kommenden Gerbstoffe bilden Gemische nicht krystallisierender organischer Substanzen von wenig bekannter Zus.; ihre gerbende Wrkg. beruht auf ihrem Diffusionsvermögen, ihrer relativen Löslichkeit, bezw. Fällbarkeit durch Elektrolytzusätze und auf der Einw. chemisch inaktiver



Stoffe auf den Verlauf der Adsorption. Die sekundären Veränderungen des adsorbierten Gerbstoffes bestehen in physikalischen Zustandsänderungen (Übergang des primär adsorbierten Hydrosols in das unl. Hydrogel) und in chemischen Umwandlungen (Übergang in unl., nicht auswaschbare Verbb.). Die einzelnen Gerbstoffe unterscheiden sich nicht nur in bezug auf ihre Adsorbierbarkeit, sondern auch hinsichtlich ihrer sekundären Veränderungen stark voneinander. Zur mineralischen Gerbung können alle jene Salze dienen, die hydrolytisch gespalten und deren basische Spaltungsprodd. kolloidal gelöst sind; außerdem scheint aber als wesentliche Bedingung noch ein deutliches Diffusionsvermögen erforderlich zu sein. Durch Verss. mit weißem Hautpulver und Eisenchloridlsgg. unter Zusatz verschiedener Schutzkolloide (Eialbumin, Gelatine und Gummiarabi), die Fällung verhindert („Der Gerber“ 1907. Juli; C. 1907. II. 489) wirken, wurde erkannt, daß solche Kolloide je nach ihrer Menge und ihrem spezifischen Wirkungsvermögen graduelle Verschiedenheiten (Verzögerung oder Verhinderung der Gerbstoffaufnahme) zeigen. Hautpeptone u. in Gerbmaterialeen vorhandene Nichtgerbstoffe beeinträchtigen die Gerbstoffaufnahme nicht. Während die Gerbwrgk. von  $\text{FeCl}_3$  durch Schutzkolloide gehemmt wird, ist dies bei Chromchlorid nicht der Fall; dies beruht darauf, daß im Gegensatz zu dem Eisenhydroxyd-Hydrosol die basischen Chromchloride weniger ausgesprochenen Kolloidcharakter und noch ein deutliches Membrandiffusionsvermögen besitzen. Die Formalingerbung (S. 1809) ist nicht entsprechend den anderen Gerbungen aufzufassen. Hierfür sprechen die relativ geringen Mengen Formalin, die zur Lederbildung nötig sind gegenüber denjenigen anderer Gerbstoffe, die Nichtadsorbierbarkeit des Formalins durch Tierkohle, die alle anderen gerbenden Stoffe merklich adsorbiert und die abweichende Wrkg. auf Gelatine Formalin wirkt allmählich steigernd auf den F. der Gelatine, die anderen Gerbstoffe sehr rasch erniedrigend). (Collegium 1908. 117—23. 11/4. 125—32. 18/4. 133 bis 140. 25/4. 141—48. 2/5. 149—56. 9/5. 158—61. 16/5. [30/3.]) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 22f. Nr. 198470 vom 1/2. 1907. [20/5. 1908].

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zum Färben von Fetten, Ölen, Harzen und ähnlichen Körpern.* Zum Färben von Fetten, Ölen oder dergl. werden nach diesem Verf. die auf Metallbeizen ziehenden Farbstoffe, besonders die *Alizarin*farbstoffe, benutzt. Da diese Farbstoffe aber für sich allein nur sehr geringe färbende Eigenschaften besitzen, während sie bekanntlich als Metallacke sehr schöne und farbkraftige Nuancen liefern, so ist es notwendig, die fettigen Substanzen vor dem Färben mit diesen Farbstoffen gewissermaßen zu beizen, d. h. der Substanz eine Metallverbindung zu inkorporieren, die mit dem zur Verwendung gelangenden Farbstoff einen in der Substanz gelöst oder äußerst fein suspendiert bleibenden, gefärbten Lack bildet. Dieses gelingt nun dadurch, daß man als Metallbeize solche *organischen Metallsalze* verwendet, die in Fetten, Ölen, Harzen oder in solchen Stoffen l. sind, die sich ihrerseits in den zu färbenden Körpern lösen oder diese zu lösen vermögen, wie KW-stoffe, fettlösliche Alkohole, Aldehyde oder andere Lösungsmittel. So eignen sich beispielsweise besonders gut die höheren *fett- oder harzsauren Salze der bekannten, als Beizen dienenden Metalle*, wie Chrom, Eisen und Aluminium, sowie anderer Metalle, mit Ausnahme der Alkalimetalle; indessen können auch die Salze niederer Fettsäuren, so beispielsweise die Acetate, soweit sie l. sind, zur Verwendung kommen. Diese



Metallsalze werden in den Fetten, Ölen, Harzen oder den anderen fettigen oder harzigen Substanzen aufgelöst u. diese dadurch für die nachfolgende Färbung vorbereitet. Anstatt die Metallsalze direkt in den genannten Stoffen zu lösen, können auch deren Lsgg. in äth. Ölen, Ketonen, KW-stoffen, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und anderen geeigneten Lösungsmitteln den zu färbenden Substanzen zugesetzt werden, soweit solche Metallsalzlsgg. in den zu färbenden Ölen, Fetten, Harzen oder den anderen fettigen oder harzigen Körpern überhaupt l. sind. Die so vorbereiteten, d. h. mit der Farbstoffbeize versehenen Stoffe werden sodann mit auf Metallbeizen ziehenden Farbstoffen, namentlich den lichtechten Alizarin-farben, eventuell unter Zusatz von wenig W., ausgefärbt.

Das Verf., welches mancherlei Variationen gestattet, u. die danach erhaltenen gefärbten Lsgg. lassen sich mit Vorteil zum *Färben von fettigen Substanzen, Kerzen, Wachswaren etc.*, von *Harzen, Ölen*, ferner von *Kautschuk, Celluloid, Holz, Papier, Pappe etc.* verwenden. Auch für *Holzbeizen, Polituren, Anstrichmittel* und *Imprägnierungsmittel* können sie Verwendung finden. Wegen ihrer vorzüglichen Lichtbeständigkeit, welche diejenige der meisten mit basischen fettlöslichen Farbstoffen hergestellten Färbungen weit übertrifft, eignen sich die nach dem obigen Verf. erhaltenen Färbungen auch besonders für solche Öle und Fettpräparate, an welche größere Ansprüche bezüglich Licht- u. Luftbeständigkeit gestellt werden, z. B. für *Haaröle, konsistente Fette, Pomaden etc.* Auch farbige *Terpentinöhwachsbeizen für Holz*, die bisher noch nicht lichtecht erhalten werden konnten, lassen sich nun leicht herstellen.

Kl. 39 b. Nr. 198473 vom 29/8. 1905. [19/5. 1908].

G. W. Betz, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von durchsichtigen Massen aus Casein*. Zur Herst. durchsichtiger, *hornartiger Massen* sind die gewöhnlich trüben Caseinlaugen nicht zu verwenden; um diese in klarem Zustande zu erhalten, werden sie nun mit wss. Lsgg. *basischer Salze der Phosphorsäure, Borsäure oder schwefliger Säure* von solcher Konzentration behandelt, daß eine Abscheidung der die Trübung der Caseinlsgg. veranlassenden Stoffe erfolgt, worauf die von der Abscheidung getrennte Fl. in beliebiger Weise (z. B. durch Behandeln mit den bekannten Härtemitteln zu hornartigen Massen, *Imitation von Bernstein, Schildpatt, zu photographischen Emulsionen, Films und Platten*) verarbeitet werden.

### Bibliographie.

- Association des Chimistes de Sucrierie et Distillerie de France et des Colonies. Table des matières des volumes 1—20 (1882—1902), par L. Pellet. Paris 1907. 8. 203 pg.
- Austin, L. S., Fire Assay of Gold, Silver and Lead. London 1908. 8. 88 pg. with figures. cloth. Mark 4,80.
- Metallurgy of the common Metals. London 1908. 8. 410 pg. with figures. cloth. Mark 17,50.
- Bureau of Animal Industry, Annual Report for the year 1906. Washington 1908. 8. 478 SS.
- Colani, A., Recherches sur les Composés Uraneux. Paris 1907. gr. in-8. 95 pg. Mark 3.