

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

79. JAHRGANG (5. FOLGE. 12. JAHRGANG) 1908. II.

VIERTES QUARTAL. OKTOBER BIS DEZEMBER. SEITE 1145—2052.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

Wykreślono z inwentarza

Wykreślono z inwentarza AA

BERLIN,

KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1908.

The state of the s

The many states and the same states

## Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II.

werden. (Chem.-Ztg. 32, 770, 12/8.)

Nr. 14.

7. Oktober.

Apparate.

H. Stoltzenberg, Dampfeinleitungsrohr. Das Rohr besteht aus einem geraden, unten zugeschmolzenen Glasrohr, an welchem am unteren Ende eine Reihe gebogener Röhrchen mit feinen Öffnungen angebracht ist. Der Dampf tritt aus vielen kleinen Öffnungen gleichzeitig in einer großen Anzahl feiner Perlen aus, seine Wrkg. wird vergrößert, seine Stoßkraft wirkt wagerecht, eine Kreisbewegung des gesamten Kolbeninhalts hervorrufend, so daß das Überspritzen u. Stoßen vermieden wird. Die Dest. wird in kürzerer Zeit durchgeführt. Das festgespannte Dampfeinleitungsrohr kann auch als Dampfrührer zum Lösen von Salzen, Aufrühren

Robert Hansen, Filterhalter "Matador". Der aus verzinntem Stahlblech hergestellte Filterhalter ist mit Öffnungen, durch die das Filtrat durchdringen kann, und drei Ansätzen versehen, durch die zwischen dem Trichter und dem Halter ein freier Raum von 6 mm Weite geschaffen wird; er erhöht die Schnelligkeit des Filtrierens, erspart das kunstgerechte Biegen eines Filters, macht das Reißen des Filters unmöglich und paßt in jeden Trichter. D.R.G.M. (Apoth.-Ztg. 23, 652, 5/9, Swinemünde.)

schlammiger Ndd. etc. verwendet u. statt mit Dampf auch mit Druckluft betrieben

Ernst Pessler, Filtriertrichter- und Trichterseiheinsatz aus Aluminium. Der Filtriertrichtereinsatz aus Aluminium stellt einen eigentlichen Trichter mit geschlossener Spitze ohne Auslaufstülle vor, er ist von der Spitze bis zum Rande mit zahlreichen Öffnungen u. mit einigen Ausbucklungen versehen; durch letztere wird zwischen Trichterwand und Einsatz ein Zwischenraum von 0,5 cm geschaffen, der einen stetigen Ablauf des Filtrats gewährleistet. Die Schnelligkeit des Filtrierens soll durch den Einsatz auf das Vier- bis Zehnfache erhöht werden. --Durch den Trichterseiheinsatz aus Aluminium, der aus einem Sieb mit Löchern von 1 mm Durchmesser und einem abgeschrägten Ring, mittels dessen sich der Einsatz fest an die Wandung des Trichters ansaugt, besteht, werden die Trichter mit eingelötetem Sieb überflüssig. - Beide Geräte sind durch D.R.G.M. geschützt. (Apoth,-Ztg. 23, 659, 9/9. Überdingen in Baden.)

Felix Leconte, Spezielle Thermometer. Der Vf. hat kleine Thermometer mit geringer Quecksilbermenge konstruiert, um die Tempp. an den Bürsten u. Kollektoren von Dynamomaschinen u. dgl. festen Körpern zu messen. Das Gefäß ist 17 mm lang, hat 4-5 mm Durchmesser und besteht aus 0,5 mm dickem Glas. Die Länge des App. ist 25 cm. Es ist zwecklos, behufs schnellerer Temperaturannahme Platindrähte mit angeschweißten Silberblechen, die den zu messenden Körpern anliegen, in das Quecksilbergefäß einzuschmelzen. Dadurch wird die Temperaturannahme verlangsamt, da die Lufthüllen zwischen dem Metall und dem Thermometergefäß stören. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 26. 167-70. 15/8.) W. A. ROTH-Greifswald.

Hans Fleissner, Zusammengesetzte Gaspipette. Die Füllung der Hempelschen Pipetten ist ziemlich umständlich. Um sie zu vereinfachen, schmilzt man im oberen Teil der Pipette am Verbindungsrohr zwischen zweiter und dritter Kugel einen Füllstutzen an, durch welchen die Fl. einfach mittels eines kleinen Trichters eingegossen werden kann. Nach erfolgter Füllung verschließt man den Stutzen mit einem Schlauchstück, in dessen einem Ende ein Glasstab eingeschoben ist. (Chem.-Ztg. 32, 770, 12/8. Przibram.)

Frederick Bates, Bemerkungen über den Quarzkeilkompensationssaccharimeter mit veründerlicher Empfindlichkeit. Die von SCHÖNBOCK in den Bemerkungen zu der Abhandlung des Vfs. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 105; C. 1908. I. 914) vorgeschlagene Modifikation der Formel (3) des Vfs. führt zu der Formel:

(11) 
$$tg \, \delta = \pm \, \frac{1 - \cos \alpha \, \sqrt{0.92}}{1 + \cos \alpha \, \sqrt{0.92}} \, tg \, \frac{\alpha}{2} \,,$$

welche Werte von  $\delta$  ergibt, die um 0,03  $\alpha$  größer sind als nach (3); daher kann man statt (11) einfacher schreiben:

(13) 
$$\delta = tg^{-1}\left(tg^3\frac{\alpha}{2}\right) + 0.03 \alpha.$$

Auch nach (13) ist, da nur Reflexion und Absorption in Betracht gezogen,  $\delta$  nicht die wahre Nullpunktverschiebung. Der genaue Wert von  $\delta$  wird am besten experimentell bestimmt. Die experimentell gefundenen Werte liegen zwischen den nach (3), bezw. (11) oder (13) berechneten Werten. Die Veränderung von  $\delta$  mit  $\alpha$  ist beinahe linear. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 821—24. Sept. [25/5.] Washington. D. C. Bureau of Standards)

#### Allgemeine und physikalische Chemie.

William Barlow und William Jackson Pope, Über Polymorphismus, mit besonderer Bezugnahme auf Natriumnitrat und Calciumcarbonat. Vff. setzen die Unters, über die Richtigkeit ihrer Theorie (vgl. Journ. Chem. Soc. London 91. 1150: C. 1907. II. 1050) über den Zusammenhang von Krystallform und chemischer Konstitution fort, indem sie sich nun der Betrachtung polymorph verwandter Substanzen zuwenden. Im Sinne dieser Theorie kann Polymorphismus definiert werden als die Existenz von zwei oder mehreren dicht gelagerten Anhäufungen chemischer Molekeln praktisch identischer Konfiguration, die sich nur durch Anordnung unterscheiden. So sind die cubische und trigonale Form des Silberjodids auf molekulare Einheiten derselben Konfiguration zurückzuführen; eine weitere Unters. ergibt aber, daß sie sogar aus identischen Doppelschichten von Sphären aufgebaut werden können, so daß die Existenz der beiden Modifikationen des Silberjodids durch die mögliche Zusammenlagerung der Einheitsschichten nach cubischer oder trigonaler Symmetrie zu erklären ist. In solchen Fällen kann man das Achsenverhältnis der einen Form durch Transposition in das der anderen umrechnen, wofür viele Beispiele bekannt sind; das gilt aber auch für isopolymorphe Körper, wie für das pseudohexagonale rhombische Rubidiumnitrat und das rhomboedrische Natriumnitrat, denn aus dem Achsenverhältnis des letzteren läßt sich ein rhombisches Achsenkreuz berechnen. das mit dem des Rubidiumnitrats nahezu identisch ist. Man wird also weiterhin zu dem Schluß kommen, daß alle polymorphen Gebilde mit fast gleichen Dimensionen aus praktisch identischen Schichten aggregierter "Atomwirkungssphären" (Proceedings Chem. Soc. 22. 264; C. 1907. I. 2) aufgebaut sind.

Eine Bestätigung dieses Satzes wird in der Unters. der isopolymorphen Salze NaNO<sub>8</sub> und KNO<sub>8</sub>, welche mit den beiden Formen des CaCO<sub>8</sub> morphologisch verknüpft sind, gefunden; denn es kann gezeigt werden, daß die Krystalleinheiten von NaNO<sub>8</sub> u. KNO<sub>8</sub> einerseits, die von CaCO<sub>8</sub> andererseits im Sinne der theoretischen Anschauungen der Vff. identische Konfigurationen besitzen. In einem ganz ähnlichen, morphologischen Verhältnis stehen auch die rhombischen Sulfate der zweiwertigen Metalle zu den Perchloraten der Alkslimetalle, z. B. BaSO<sub>4</sub> und KClO<sub>4</sub>. Wenn nun aber KClO<sub>4</sub> dem KMnO<sub>4</sub> isomorph ist, und ferner CaCO<sub>8</sub> und MnCO<sub>8</sub>, das Mn also einmal die "Wirkungssphäre" des einwertigen Cl, das andere Mal die des zweiwertigen Ca erfüllt, so muß dem Mn ein mittlerer Wert zugeschrieben werden. — In ähnlicher Weise werden die beiden Formen des SiO<sub>9</sub>, Quarz u. Tridymit, behandelt. (Journ. Chem Soc London 93. 1528—60. August. Manchester. Victoria Univ. Municipal School of Technol.)

A. Skrabal, Zur Reaktionsstufenregel. GAY-LUSSAC hat 1842 die Regel aufgestellt, daß bei chemischen Rkk. sich von allen möglichen Verbb. die am wenigsten beständigen zuerst bilden. Sieht man von den sehr unbeständigen Zwischenprodd. ab, und befaßt man sich nur mit den isolierbaren, relativ, aber ungleich beständigen Reaktionsprodd., so kann man den Satz aussprechen, daß bei hinreichend langsamem Reaktionsverlauf immer die beständigsten und definitiven Prodd. entstehen, daß aber bei rascherem Verlauf instabile Prodd. entstehen, die sich ihrerseits nur langsam in die definitiven umwandeln. Als Beispiel dient die Reduktion der Chromsäure zu Chromisalz. Die Reduktion mittels arseniger Säure verläuft langsam und führt zu dem beständigen violetten Salz, die Reduktion mittels schweftiger Säure führt dagegen momentan zu dem unbeständigen grünen Salz. Verlangsamt man die letztere Rk. durch Herabsetzung der H'-Konzentration, so erhält man ebenfalls das violette Salz. Dasselbe gilt für die Reduktion des Permanganats durch Oxalsäure. Derartige chemische Vorgänge sind also mit einer automatisch wirkenden Geschwindigkeitsregulierung ausgestattet. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 529-31. 28/8. [31/5 \*] Vortr. 15. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Wien.) SACKUR.

Gervaise Le Bas, Die Einheitssterentheorie. Demonstration einer natürlichen Beziehung zwischen den Volumina der Atome in Verbindungen und dem von verbundenem Wasserstoff unter vergleichbaren Bedingungen. H. Die relativen Volumina von Kohlenstoff und Wasserstoff (a) in flüssigen Olefinen, C.H., und Acetylenen,  $C_nH_{2n-2}$ , und (b) in aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen. In einer 1. Mitteilung war gezeigt worden (Philos. Magazine [6] 14. 324; C. 1907. II. 878), daß die Mol.-Volumina der gesättigten Kohlenwasserstoffe, CnH2n+2, sich unter vergleichbaren Bedingungen, z. B. an den Schmelzpunkten, darstellen als Prod. zweier Zahlen  $W \cdot S$ . W ist die Summe der Wertigkeiten, also W = 6 n + 2, und Sangenähert das Atomvolumen des H, die sogenannte "Einheitsstere". Bei der Ausdehnung dieser Beziehung auf ungesättigte KW-stoffe wird gefunden, daß für die Äthylenreihe am F. die Gleichung V = 6 n S - 2.62 und für die Acetylenreihe V = 6 n S - 2 S - 3 gilt. Die Werte 2,62 und 3 drücken also die Volumenverminderung bei der doppelten, bezw. dreifachen Bindung aus. Ferner zeigt sich das additive Verhalten durch das Gesetz, daß die D.D. aller Verbb. dieser Reihen bei gleichem Temperaturabstande vom F. gleiche Bruchteile ihrer D.D. am F. sind.

Die Ringbildung ist mit einer weiteren Kontraktion verbunden; aromatische Verbb. haben also durchweg ein kleineres Molekularvolumen als gleich zusammengesetzte Verbb. mit offener Kette, doch ist das Volumen des C-Atoms wiederum das 4-fache des Volumens des H-Atoms. In aliphatischen Seitenketten ist das Volumen der Atome das gleiche wie in den vier aliphatischen Verbb. Die kritischen

Koeffizienten  $(T_k: P_k)$  folgen bei allen KW-stoffen ähnlichen additiven Gesetzen wie die Molekularvolumina. (Philos. Magazine [6] 16. 60-92. Juli. Municipal School of Technology. VICTORIA Univ. Manchester.)

SACKUR.

V. Rothmund, Über Löslichkeitsbeeinflussung. Der Vf. hat früher gezeigt, daß zwischen dem sogenannten Aussalzen der Nichtelektrolyte durch Elektrolyte und der Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen durch Nichtleiter ein thermodynamischer Zusammenhang besteht (Ztschr. f. physik. Ch. 40. 611; C. 1902. II. 4). Zur weiteren Unters. dieser Frage wurde die Löslichkeitsbeeinflussung relativ wenig 1. Stoffe, nämlich Lithiumcarbonat, Silbersulfat, Kaliumbromat und Kohlendioxyd, in W. durch eine große Reihe von organischen Nichtelektrolyten bestimmt. Es ergab sich, daß der Ausdruck  $\frac{1}{m}$  ln  $\frac{l_o}{l}$  für verschiedene Konzentrationen eines Zusatzes konstant ist, wenn lo die Löslichkeit des Salzes in W., l in der Leg. und n die molekulare Konzentration des Zusatzes ist. Der Wert dieses Ausdruckes ist von der Art des Zusatzes stark abhängig; bei hydroxylhaltigen Stoffen ist er besonders klein, bei manchen sogar negativ, d. h. es tritt eine Löslichkeitserhöhung ein. Die Reihenfolge der Nichtelektrolytwikg, ist bei den verschiedenen Salzen die gleiche, bei Kohlendioxyd jedoch nahezu die umgekehrte. Die Hypothesen, die die Löslichkeitsbeeinflussung einfach auf eine Hydratbildung zurückführen, sind jedenfalls hinfällig. (Ztschr. f. Elektrochem. 14, 532-33, 28/8, [31/5.\*] Vortr. 15. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellschaft. Wien-Prag.)

L. Vegard, Untersuchungen über Osmose und osmotischen Druck. Der App. bestand im wesentlichen aus einem eisernen Mantelgefäß, einem Kompressor, einem Manometer und der Tonzelle (PUKALLsche Masse). Aus experimentellen Gründen befinden sich die Lsg. und daher auch der Kompressor nicht innerhalb, sondern außerhalb der Zelle. Als Membran diente ein Kupfercyankaliumnd., der elektrolytisch in der Wand der Zelle erzeugt wurde. Während der Elektrolyse stieg der Widerstand der Zelle bis zu einem Maximum und sank nach Unterbrechung rasch. Temperaturerhöhung vermindert den Widerstand, auch wenn keine Schwächung der Membran eintritt; offenbar wird die Permeabilität der Membran erhöht. Das Ohmsche Gesetz gilt für die Membran nicht; der Widerstand sinkt mit steigender Spannung (z. B. von 208·10<sup>3</sup> Ohm auf 147·10<sup>3</sup> Ohm zwischen 41 und 199 Volt). Das Manometer bestand aus einem Luftvolumen, das in einer Capillare eingeschlossen war. Die Messungen wurden nach 2 Methoden ausgeführt. Erstens wurde der Druck beobachtet, der sich während der Osmose von selbst einstellte, zweitens wurde mittels des Kompressors ein Druck vorgelegt, bis die Flüssigkeitssäule im Manometer die gewünschte Höhe erreichte. Nach erfolgter Ablesung wurden die Konzentrationen der benutzten Leg polarimetrisch bestimmt. (Es kam nur Rohrzucker zur Verwendung.) Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

π (Atm.)	c (g/Liter	$t_o$	$\pi$ (Atm.)	c (g/Liter)	$t_o$
2,88	40,0	0,0	31,57	337,5	<b>4,4</b> 7,0
12,15	159,9	0,0	39,85	396,2	
23,17	268,9	9,25	63,80	520	11,5
28,85	320,0	0.0			,

Die Resultate fügen sich den Messungen von Morse u. Frazer (Amer. Chem. Journ. 34. 1; C. 1905. II. 670) und Berkeley u. Hartley (Trans. Roy. Soc. London 206. A. 481) gut ein. Der Druck steigt in einer Kurve, die gegen die Konzentrationsachse konvex ist. Bei direkten Messungen fällt der Temperaturkoeffizient zu klein aus, weil die Durchlässigkeit der Membran mit steigender Temp.

zunimmt. Jedenfalls ist für c=161  $\frac{d}{d}\frac{\pi}{t} > 0,00296$  u. für C=320  $\frac{d}{d}\frac{\pi}{t} > 0,0017$ . (Philos. Magazine [6] 16. 247—71. Aug. 396—419. Sept. Christiania u. Cambridge. Cavendish Lab.)

Jean Perrin, Das Gesetz von Stokes und die Brownsche Bewegung. An der Brownschen Bewegung einer Gummiguttemulsion in sehr verd. S. (vgl. S. 3) hat Vf. das Gesetz von STOKES für eine Teilchengröße mit dem Radius von der Größenordnung  $^{1}/_{10}$   $\mu$  durch direkte Beobachtung bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 475—76. [7/9.\*].)

Frank E. Weston, Über explosive Krystallisation. Der Vf. stellte eine wss. Lsg. einer Verb. eines Sulfats mit einem Thiosulfat in einer Schale in eine mit H.SO. gefüllte Porzellanschüssel, bedeckte beide mit einer Glasglocke, evakuierte 3 Wochen lang auf 1/2 Atmosphäre, dann eines Tages auf 20 mm. Über Nacht mußte eine Explosion eingetreten sein, die Schalen und darunter befindliche Glasplatten waren zertrümmert, die Glocke zeigte sich nach Öffnen des Hahnes gefüllt mit SO<sub>2</sub>, wahrscheinlich entstanden aus Thiosulfat u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Weiter zeigte sich sich beim Vers., gesättigte (wahrscheinlich übersättigte) Lsgg. von Sulfiten im Vakuum über geschmolzenem CaCl, zu krystallisieren, bei etwa 20 mm ein plötzliches Stoßen unter Herausschleudern von Lsg., ein Beben der ganzen Vorrichtung und ein Zerbrechen einzelner Teile, ohne daß eine Spur von SO2 oder eine augenscheinliche Zersetzung wahrzunehmen war. - Vermutlich war in beiden Fällen plötzlich an der Oberfläche der Schale Krystallisation eingetreten mit plötzlich erfolgendem Steigen des Dampfdrucks der umgebenden Fl., welcher bei dem niedrigen Druck die Fl. zum Kochen brachte und dabei ein Explosionsgeräusch verursachte. (Chem. News 98. 27. 17/7. [4/7.] The Chem. Lab. The Polyt. Regent Street. London.)

W. Nernst, Zur Theorie der elektrischen Nervenreizung. Der Inhalt des Vortrages ist bereits früher referiert worden (S. 4 und EUCKEN, S. 378). (Vortrag, 15. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellschaft, Wien. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 545—48. 28/8. [31/5.\*].)

SACKUR.

James Strachan, Notiz über eine neue Voltasche Zelle vom Danielltypus. Das neue Element, vom Vf. Heriotzelle genannt, enthält als Depolarisator Bleitetrachlorid, als Kathode Kohle. Vf. beschreibt 2 Formen: Bei der einen wird als Anode Zink, als Erregerfl. eine Lsg. von 100 g NH<sub>4</sub>Cl, 10 g ZnCl, und 20 cem H in 1 l W., bei der andern als Anode Eisen, als Erregerfl. eine Lsg. von 100 g NH<sub>4</sub>Cl, 10 g ZnCl, und 10 g FeCl<sub>3</sub> in 1 l W. angewandt. Die 1. Form zeichnet sich durch konstante Wrkg. und lange Haltbarkeit (EMK. 1.5 Volt), die 2. durch Billigkeit aus (EMK. 0.95 Volt); doch stört bei beiden der Chlorgeruch.

Zur Darst. des PbCl<sub>4</sub> leitet man entweder Cl in HCl ein, die frisch gefälltes PbCl<sub>5</sub> suspendiert enthält, oder man löst frisch gefälltes PbO<sub>5</sub> in konz. HCl. Zweckmäßig mischt man 100 g Bleiacetat in 300 ccm k. W. mit 110 g frischem Chlorkalkpulver in einem starken Drucktopf, gibt nach völligem Erkalten 700 ccm konz. HCl zu und verschließt rasch. — Die PbCl<sub>4</sub>-Lsg. zers. sich am Licht, sowie bei Ggw. vieler organischer Substanzen. (Chem. News 98. 102—4. 28/8. Ballyclare. Co. Antrim.)

Henrik Wegelius, Über den Einfluß der Konzentration auf die Optimumtemperatur der elektrischen Leitfähigkeit der schwachen Elektrolyte mit negativer

Dissoziationswärme. ARRHENIUS hat zuerst nachgewiesen, daß die Leitfahigkeit mancher Elektrolyte ein Temperaturmaximum aufweist, wenn nämlich die Dissoziation infolge negativer Dissoziationswärme mit steigender Temperatur abnimmt. (Ztschr. f. physik. Ch. 4. 112.) Der Vf. untersucht den Einfluß der Konzentration auf diese Erscheinung, und zwar für unterphosphorige Säure und Phosphorsäure. Die Maximumtemperatur steigt bei wachsender Verdünnung stark an u. verschwindet bei sehr geringen Konzentrationen, wie sich auch theoretisch erwarten läßt. In konz. Legg. tritt aber wieder ein Steigen der Temperatur ein. Dies kann unter Voraussetzung des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes nur durch die Annahme erklärt werden, daß der Temperaturkoeffizient der Ionenbeweglichkeit und somit diese selbst mit wachsender Konzentration ansteigt (vgl. JAHN, Ztschr. f. physik. Ch. 33. 545; C. 1900. II. 78). Für verd. Lsgg. bestätigt sich eine Formel, die die Abhängigkeit der Optimumtemperatur vom Dissoziationsgrad, der Dissoziationswärme u. dem Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit gibt, befriedigend (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 514-18. 21/8. [22/7.] Physik. Inst. Högskola u. Hygien. Inst. Univ. Stockholm.)

Gilbert N. Lewis, Die Bestimmung der Ionenhydratation durch Messung von elektromotorischen Kräften. Die Nernstsche Formel für Konzentrationsketten ist nur richtig, wenn beim Stromdurchgang kein Transport von Hydratwasser stattfindet; sonst muß zu ihr ein Ausdruck n'R T ln  $\frac{\xi_1}{\xi_2}$  zugefügt werden, wenn n' die Mole W. sind, die der Strom 96540 Coul. von der Lsg. mit der Aktivität  $\xi_1$  zur Lösung von der Aktivität  $\xi_2$  hinüberführt (cf. Ztschr. f. physik. Ch. 61. 129; C. 1908. I. 203). Ein galvanisches Element aus z. B. 2 Thalliumelektroden, 2 Lsgg. gesättigt an Thallochlorid, von dem die eine einen Nichtelektrolyten enthält, dürfte über die Größe dieses Ausdruckes, und daher von n', Auskunft geben, falls der Nichtelektrolyt nicht ebenfalls durch den Strom bewegt wurde. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 509—10. 21/8. [25/6.] Research Lab. of Physical. Chem. Mass. Inst. of Technology. Boston.)

E. W. B. Gill und F. B. Pidduck, Das Entstehen von Ionen beim Zusammenstoß positiver und negativer Ionen in einem Gase. Versuche mit Argon und Helium. Verfasser hat Versuche angestellt, um die Theorie von Townsend (Philos. Magazine [6] 6. 598) zu prüfen, nach der beim Zusammenstoß von positiven und negativen Ionen Gasionen erzeugt werden. Es wurden die Stromstärken zwischen 2 Platten bei wechselndem Plattenabstand, Potential und Gasdruck gemessen und mit einer früher entwickelten Formel verglichen. Die Theorie bestätigt sich für Argon, Helium und Mischungen beider Gase, u. zwar wird Helium stärker ionisiert als irgend ein anderes Gas. Auch die Best. des Funkenpotentials führt zu befriedigenden Werten. (Philos. Magazine [6] 16. 280—90. Aug. Lab. von Townsend. Oxford.)

Jakob Kunz, Über Kathoden- und Kanalstrahlen an Hohlkathoden. Vf. beschreibt in Fortsetzung der grundlegenden Unterss. von Goldstein (Verhandl. Disch. Physik. Ges. 1902. 228) über Kanalstrahlen eine Reihe von Lichterscheinungen, die er mit verschiedenen Kathodenformen unter systematisch variierten Bedingungen erhalten hat. Die Resultate sind im Referat ohne die dem Original beigegebenen Abbildungen nicht wiederzugeben. (Philos. Magazine [6] 16. 161—83. Juli. [5/3.] Cavendish Lab. Cambridge.)

G. Ciamician, Über die chemischen Wirkungen des Lichts. In diesem vor der

Société chimique de France in Paris gehaltenen zusammenfassenden Vortrage weist Vf. zunächst darauf hin, daß unsere Kenntnisse bzgl. der Mittel, deren sich die Organismen bei ihren chemischen Rkk. bedienen, noch sehr dürftige sind. Das Hauptinteresse in dieser Hinsicht verdienen die Fermente oder Enzyme, dann aber, besonders für die Pflanzen, das Licht. Vf. schildert kurz die bisherigen Ergebnisse der photochemischen Forschung, um dann näher auf die seit Jahren fortgesetzten eigenen Unterss. (gemeinsam mit P. SILBER) einzugehen, die namentlich das Verhalten verschiedener organischer Körper im Sonnenlicht betrafen. Am leichtesten hervorzubringen waren photochemische Rkk, die sich in Oxydations- u. Reduktionsprozessen äußerten; andere photochemische Rkk. betrafen Autoxydationen, wieder andere Polymerisations- und Kondensationsvorgänge, Umlagerungen, Spaltungen u. Hydrolysen. Zum Schluß bespricht Vf. neuere Synthesen mittels Blausäure. Bezüglich des Inhalts dieses Vortrages muß auf das Original selber, bezw. auf die verschiedenen Referate über die Arbeiten des Vfs. verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. ROTH-Cöthen. de France [4] 3. I—XXVII. 5/8. [6/6.\*].)

Tosaku Kinoshita, Über eine Modifikation des kryoskopischen Verfahrens für Untersuchung kleiner Flüssigkeitsmengen. Vf. gibt folgende Modifikation der Gefrierpunktsbest, mit dem gewöhnlichen BECKMANNschen App. an. Die Oberfläche des Thermometerteils, der im Gefrierrohr steckt, wird mit Ausnahme des Quecksilberbehälters mit Paraffin überzogen u. dieser mit aschefreiem Filtrierpapier (Nr. 589 II. SCHLEICHER u. SCHÜLL) ganz dicht umwickelt; dieses wird mit gereinigten Baumwollefäden fest darangebunden. Dann wird das Thermometer in die zu untersuchende Fl. gesteckt, um das Filtrierpapier damit zu tränken, dieses mit Percha lamellata bedeckt und wieder mit Fäden fest verbunden. Zuletzt wird das Thermometer in das Gefrierrohr gebracht, und zwar ohne Anwendung von Umrühren und Impfen und mit anfänglicher Weglassung der Luftmantelröhre. Die durchschnittliche Differenz zwischen der Originalmethode und der Modifikation des Vfs. beträgt 0,0043°, Maximalunterschiede beider Methoden 0,010°, Minimalunterschied 0,000°, Maximalschwankung der Modifikation ±0,010°. Die nötige Flüssigkeitsmenge 3-4, höchstens 5 ccm. (Biochem. Ztschr. 12. 390-406. 22/8. [13/7.] Osaka, Japan. Physiol. Inst. der mediz. Akademie.) RONA.

### Anorganische Chemie.

- H. T. Barnes und G. W. Shearer, Erseugung von Wasserstoffperoxyd durch Aluminium und Zink. Entgegen früheren Beobachtungen (Journ. of Physical Chem. 12. 155; C. 1908. I. 2125) entwickelt auch reines, granuliertes Zink in W., durch welches Luft geleitet wird, beträchtliche Mengen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; beim Stehen zers. sich aber das Peroxyd im Verlauf von 7-8 Stdn., wogegen bei Ggw. von Al das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wenn überhaupt, nur sehr langsam zers. wird. Vermutlich beruht die langsame Wrkg. des Al bei der Zers. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf einer Oberflächenhaut, welche das Metall schützt.

  Mit Hilfe von Cu, Pt oder Fe ließ sich auf analogem Wege kein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erzeugen; Mg gibt dagegen eine schwache H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Rk. (Journ. of Physical Chem. 12. 468. Juni.)
- G. Quincke, Die Schaunstruktur des Schwefels und deren Einfluß auf Doppelbrechung, Dichroismus, elektrische Eigenschaften und Krystallbildung. Aus den Resultaten des Vf. sei folgendes chemisch Interessantere hervorgehoben: Die braune, klebrige, fadenziehende Fl., welche geschmolzener S bei Tempp. zwischen 160 und 260° bildet, ist eine fl. Gallerte mit sichtbaren u. unsichtbaren Schaumwänden. Die Oberflächenspannung des geschmolzenen S an der Grenze mit Luft beträgt

etwa: bei 120—160° 6—5,5 mg/mm, bei 250° 12 mg/mm u. bei 448° 4,5 mg/mm; bei einem eben erstarrenden, besonders schnell gekühlten S fand Vf. 17 mg/mm. — Bei dem Abkühlen dicker S-Schichten auf Glas breitet sich heiße Fl. mit kleiner Oberflächenspannung auf kälterer Fl. mit großer Oberflächenspannung periodisch aus.

Schwefel hat vier allotrope Modifikationen:  $S_{\gamma}$ ,  $S_{\delta}$ ,  $S_{\beta}$ ,  $S_{\alpha}$ , welche etwa bei 448-300°, 300-160°, 160-96°, 96-0° stabil sind. - Dünnflüssiger, gelber S breitet sich auf Hg aus zu einer dünnen Haut mit Falten und unsichtbaren Schaumwänden, oder bildet einen dünnen, flachen Tropfen, dessen untere glänzende Seite ein Elektroskop entladet; dickflüssiger, brauner S breitet sich nicht auf Hg aus und erstarrt zu dicken, flachen Tropfen mit isolierender Unterseite. - Geschmolzener S gibt, auf Glimmer erstarrt, flache Tropfen mit konvexer oder ebener Basis, je nachdem er an der Glimmerseite schnell oder langsam abgekühlt wurde. Schnell gekühlter S dehnt sich beim Erstarren aus oder zieht sich beim Erstarren weniger zusammen, als langsam gekühlter. - Geschmolzener S, auch der unter den F. abgekühlte überschmolzene S, kann aus mehreren Mischungen oder Lagg.  $A B C \dots$  von  $S_7$ ,  $S_6$ ,  $S_6$ ,  $S_6$ ,  $S_6$  bestehen, aus ölartigen Fll. mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze von A und B, B und C, C und A. Der Gehalt jeder einzelnen Lsg. ABC (und also auch der ganzen Schwefelflüssigkeit) an jeder der vier allotropen Modifikationen, sowie die Oberflächenspannung der ganzen Fl. und der einzelnen Lsgg. A B C wechseln mit der Temp. und dem Vorleben, mit Höhe und Dauer der Erhitzung, mit Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit, mit Oberfläche, Masse und Umgebung des S. Je höher man geschmolzenen S erhitzt, und je schneller man ihn abkühlt, um so mehr S, enthält die unterkühlte Fl. Mit der Zeit verwandeln sich die bei höherer Temp, stabilen Modifikationen in die bei niedrigerer Temp. stabilen Modifikationen, schließlich alle in  $S_{\alpha}$ . — In geschmolzenem S, welcher in Probierröhrehen oder in flachen Tropfen erstarrt, scheidet sich ölartige sehr klebrige  $S_{Y}$ - oder  $S_{\delta}$ -haltige Fl. C in dünnen Lamellen aus, welche geschlossene Schaumkammern bilden.

Schwefel in einem Probierrohr bei hoher Temp. geschmolzen und auf  $-20^{\circ}$  abgekühlt, zeigte an der Oberfläche Dendriten und helle Sternblumen, und auf grünlichem Grunde Schaumkammern mit wellen- und kegelförmigen Wänden.

Sichtbare und unsichtbare Schaumwände in krystallisiertem oder aus Schmelzfluß erstarrtem S lassen sich durch elektrische Staubfiguren auf der positiv oder negativ elektrisierten Oberfläche erkennen. Spuren von CS, und anderen Fremdstoffen beeinflussen B. u. Form dieser Schaumwände. Schwefeldampf schlägt sich auf kalten Glas- oder Quarzplatten in vielen einzelnen linsenförmigen Tropfen nieder, welche in überschmolzenem (unterkühltem) Zustande fl. bleiben. Um so länger, je kleiner sie sind. Der überschmolzene S ändert sich allmählich durch Ausscheidung ölartiger Fll. A B C u. Oxydation. Die Fll. A B C werden mit der Zeit übersättigte Lsgg. einzelner Schwefelmodifikationen. Diese Zeit wächst, je größer die Oberfläche, und je kleiner die M. der Lsg. Aus übersättigten Lsgg. einer Schwefelmodifikation lagert sich diese durch Kontakt an schon ausgeschiedene MM. derselben Modifikation an. - Sy-reicher, überschmolzener Schwefel hat an der Grenze mit Luft eine kleinere Oberflächenspannung als Sy-ärmerer S, bildet an der Luft SO,, welche sich in dem überschmolzenen S auflöst und seine Oberflächenspannung verkleinert. Der SO<sub>2</sub>-haltige, fl. S breitet sich auf dem SO<sub>2</sub>-freien aus, erzeugt Ausbreitungswirbel und läßt benachbarte Schwefeltropfen zusammenflieBen.

Flache Linsen von überschmolzenem, fl. S auf Glasflächen fließen bei Belichtung plötzlich zusammen und krystallisieren. Belichtung befördert die Oxydation u. die Ausbreitung. Von den aus Schwefeldampf auf Glas oder Quarzglas kondensierten Flüssigkeitstropfen kriecht überschmolzener  $S_7$ -reicher (und  $SO_3$ -haltiger)  $S_7$  in un-

merklich dicken Schichten über die feste Oberfläche nach  $S_{\gamma}$ -ärmeren Schichten hin und bildet hier inmitten tropfenfreier Höfe braune Dendriten mit 5—6 in die freie Luft ragenden Ästen,  $S_{\delta}$ -haltige Gallerte mit offenen und geschlossenen Schaumkammern. Durch die offenen Schaumkammern strömt fl. S zur Spitze der Dendritenäste und krystallisiert hier in Krystalltäfelchen der zweiten monoklinen Modifikation ( $S_{\delta}$ ?). Der Inhalt jeder Schaumkammer verwandelt sich später in einen rhombischen Krystall von  $S_{\alpha}$ .

In den auf Glas aus Schwefeldampf kondensierten Linsen von überschmolzenem S scheidet sich allmählich ölartige, sehr klebrige  $S_{\gamma}$ - oder  $S_{\delta}$ -haltige Fl. C aus. Die gebildeten geschlossenen Schaumkammern sind mit Schwefellösung B oder A gefüllt u. von Schwefellösung A oder B umgeben. Der Inhalt der Schaumkammern kann später in einen Krystall von  $S_{\beta}$  oder  $S_{\alpha}$  übergehen. Bei Berührung mit  $CS_2$  löst sich ein Teil der Schaummassen unter Gasentw. Bei der Abkühlung von bei  $300^{\circ}$  geschmolzenem S entstehen und verschwinden kugel- u. zylinderförmige Hohlräume, von brauner, ölartiger  $S_{\delta}$ -reicher Fl. bekleidet. Schwefelschichten u. darin enthaltene Sphärokrystalle mit feinen, radialen Fasern (von der Dicke einer oder weniger Lichtwellen) können wie ein polarisierendes Gitter oder wie ein dichroitischer Krystall wirken.

Die sogenannte Krystallisationsgeschwindigkeit von Fäden aus überschmolzenem S - und allgemein aus übersättigten Fll. - hängt von der Dicke und Klebrigkeit der sichtbaren u. unsichtbaren ölartigen Scheidewände ab, welche die geschlossenen Schaumkammern im Innern der Fl. begrenzen. Ein alter Krystall durchbohrt bei seiner Entstehung die ölartige Scheidewand, impft den noch flüssigen Inhalt der benachbarten Schaumkammer und leitet darin die B. eines neuen, gleich orientierten Krystalls ein. Je größer die Gestaltsänderung des Inhalts einer Schaumkammer bei der Krystallisation ist, um so leichter wird die ölartige Scheidewand durchbohrt, um so größer ist die Krystallisationsgeschwindigkeit. Für dieselbe überschmolzene Schwefelflüssigkeit wechselt die Krystallisationsgeschwindigkeit mit dem Krystallsystem des impfenden Krystalls. Da mit sinkender Temperatur die Klebrigkeit der ölartigen Scheidewände u. die Geschwindigkeit der Krystallbildung im Innern der Schaumkammer zunehmen, so muß die Krystallisationsgeschwindigkeit für eine bestimmte Unterkühlung unter den normalen Schmelzpunkt ein Maximum zeigen. (Ann. der Physik [4] 26. 625-711. 28/7. [8/5.] Heidelberg.) BLOCH.

Max Trautz, Beiträge zur Kenntnis des Sulfurylchloridgleichgewichtes: SO, + Cl. > SO. Cl. III. Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes auf das Sulfurylchloridgleichgewicht. (Forts. von S. 11.) Bestimmt man die Dampfdichte von Sulfurylchlorid nach der DUMASschen Methode, so erhält man schwankende Werte, wenn man nicht einen Katalysator zusetzt, der die Einstellung des Gleichgewichts beschleunigt. Als einzig brauchbar für diesen Zweck erwies sich fein verteilte Kohle, besonders Tierkohle. Auch ihre Wirkungsweise ist von der Vorbehandlung stark abhängig, daher konnten nur etwa 10% aller Verss. als richtig angesehen Oberhalb 150° wurden Dampfdichtebestst. vorgenommen, bei tieferen Tempp. (bis 100°) der Dissoziationsgrad manometrisch nach einem im Original ausführlich beschriebenen Verf. bestimmt. Der Dissoziationsgrad beträgt bei 1020 schon 91,2%, bei 191° 98,2%. Die ältere Angabe, daß SO, Cl. bis 180° beständig ist, ist daher irrig und beruht nur auf der Langsamkeit der Zers. Die gefundenen Werte werden mit denen verglichen, die sich aus dem NERNSTschen Wärmetheorem ergeben. Sie stimmen der Größenordnung nach völlig überein u. liegen zwischen den Werten, die man erhält, wenn man die Integrationskonstante nach zwei verschiedenen von NERNST gegebenen Formeln berechnet. (Ztschr. f. Elektrochem. 14.

534-44. 28/8. [31/5,\*] Vortr. 15. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Wien-Freiburg i. B. Physik,-chem. Inst.)

SACKUR.

F. Haber und R. Le Rossignol, Die Lage des Ammoniakgleichgewichtes. JOST hatte in seiner Kritik der Messungen der Vff. (S. 484) auf verschiedene Fehlermöglichkeiten der benutzten Versuchsanordnung hingewiesen. Es wird im einzelnen gezeigt, daß die von JOST ausgesprochenen Bedenken nicht stichhaltig sind. Andererseits sind vielleicht die JOSTschen Verss. nicht ganz einwandfrei, wenigstens soweit sie mit Platin als Katalysator angestellt sind. Denn neue Verss. zeigen, daß reines Pt das NH<sub>8</sub>-Gleichgewicht nur schlecht katalysiert. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 513—14. 21/8. [26/7.] Karlsruhe. Lab. f. physik. u. Elektrochem. Techn. Hochschule.) SACKUR.

F. C. Palazzo und F. Maggiacomo, Über die Konstitution der phosphorigen Säure. (Gaz. chim. ital. 38. II. 115-23. — C. 1908. I. 1918.) ROTH-Cöthen.

Arthur Rosenheim und Max Pritze, Über die Molekulargröße und die Hydrate der Unterphosphorsäure. Die Formulierung H4P2O8 von PARBAVANO und MARINI (Atti R. Accad, dei Lincei, Roma [5] 15. II. 203, 305; C. 1906. II. 1159, 1712) wird gestützt durch die Beobachtung (DUSET), daß Natriumhypophosphate und Natriumpyrophosphate isomorph krystallisieren. — Zur Aufklärung der Widersprüche mit ROSENHEIM, STADLER u. JACOBSOHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2837; C. 1906. II. 1302), welche zur Formel H. PO. für die Unterphosphorsäure gelangten, wurden die früheren Bestst. kontroliert. - Die Ausbeute bei der Darst, der Hypophosphorsäureester wird besser, wenn man das gebildete AgJ im Soxhlet extrahiert. Da bei der Dest. im Vakuum Zers. eintritt, so wurden die Ester nur im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Paraffin getrocknet. Es gelang dieses Mal auch die Darst. des Äthylesters, der sich sehr leicht zu Pyrophosphorsäure oxydiert. - Analog gewann man die Pyrophosphorsäureester aus Silberpyrophosphat und Jodalkyl; farblose, in W. unl. Öle; die durch W. allmählich verseift wurden. - Analytisch lassen sich die beiden Esterarten bequem unterscheiden, da nach kurzer Verseifung mit Alkali das Hypophosphat sich mit KMnO<sub>4</sub> scharf titrieren läßt. — Pyrophosphorsäuremethylester, (CH<sub>6</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; D.<sup>24</sup> 1,439. — Äthylester, (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; D.<sup>24</sup> 1,245. — Unterphosphorsäuremethylester, (CH<sub>8</sub>), PO<sub>8</sub>; D.<sup>25</sup> 1,306. — Äthylester, (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>), PO<sub>8</sub>. — Bei der Mol.-Gew.-Best. (Siedepunktserhöhung) in CHaJ, bezw. CaHaJ ergeben die Pyrophosphorsäureester Werte, die dem theoretischen Mol.-Gew. sehr nahe kommen; in denselben Lösungsmitteln werden für die entsprechenden Unterphosphorsäureester Zahlen erhalten, die für die einfache Formel H2PO3 beweisend erscheinen. -Unterphosphorsäure, aus BaPO<sub>3</sub> durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 4-8°, wurde nur als Monohydrat, H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, erhalten; tafelförmige, durchsichtige Krystalle; F. 62°. Beim Entwässern über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht ein nicht erstarrender Sirup, der nach längerer Zeit die Rkk. der Phosphorsäure und phosphorigen S. zeigt. Die B. des Anhydrids wurde nicht beobachtet. Innerhalb des Gebietes von 0-60° scheint nur das Monohydrat, H2PO3·H2O, stabil zu sein. — Das Halbhydrat, H2PO3·1/2H2O (SÄNGER) dürfte zu streichen sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2708-11. 26/9. [22/7.] Berlin N. Wissensch.-chem. Lab.) JOST.

Bohuslav Brauner, Über die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System. Schon vor fast 30 Jahren hat der Vf. die Ansicht vertreten, daß die seltenen Erden nach der Zus. ihrer höheren Oxyde in das periodische System eingereiht werden müssen. Physikalisch-chemische Methoden (Leitfähigkeit, Reaktionsgeschwindigkeit etc.) haben dann gezeigt, daß die Erden nicht in einer einzigen,

sondern in zwei parallelen Reihen angeordnet werden müssen, die sich in die 8und 9-Reihe des periodischen Systems einfügen. Die höchsten Oxyde sind nicht als Superoxyde im gewöhnlichen Sinne, sondern als Ozonide aufzufassen. Die Anordnung des periodischen Systems ist etwa folgendermaßen zu verstehen: 1. Je zwei einfache Perioden (Li—F, Na—Cl). — 2. Je zwei große doppelte Perioden von je 17 Elementen. — 3. Eine vierfache Periode, enthaltend die seltenen Erden. — 4. Die radioaktiven Elemente. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 525—27. 28/8. [31/5.\*] Vortr. 15. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Wien-Prag.)

Howard L. Bronson, Über die relative Aktivität der Emanation und des aktiven Beschlages von Thorium und Aktinium. Nach der Theorie von RUTHERFORD gibt jedes Atom eines radioaktiven Elementes der Radiumfamilie bei seiner Umwandlung ein a-Teilchen ab. Vorläufige Verss, von Boltwood ließen an der Gültigkeit dieser Regel für Thorium Zweifel bestehen; daher hat der Vf. diesbezügliche Messungen an Thorium und Aktinium angestellt. Die Emanation wurde in ein Meßgefäß geblasen und hier die Aktivität von Emanation - aktivem Beschlag, und kurze Zeit später nach dem vollständigen Zerfall der Emanation lediglich die des aktiven Beschlags gemessen. Der letztere besteht für Thorium nach HAHN (Philos. Magazine [6] 11. 793; 12. 82; C. 1906. II. 213. 491) aus zwei Stoffen A u. B. Da deren α-Teilchen u. die der Emanation etwa die gleiche Geschwindigkeit haben, so müßte die Aktivität der Emanation nur halb so groß sein, wie die des aktiven Beschlags. Tatsächlich ist sie mehr als doppelt so groß. Daher muß man annehmen, daß, wenn Thorium A und B die gleiche Anzahl α-Teilchen beim Zerfall abgeben, die Thoriumemanation die vierfache Zahl abschleudert. Aktiniumemanation gibt, wie analoge Verss. zeigen, doppelt soviel a-Teilchen ab, wie ein Atom des aktiven Beschlags. Die absolute Zahl der von dem Atom losgelösten α-Teilchen läßt sich nach diesen Messungen nicht berechnen. (Philos. Magazine [6] 16. 291-99. Aug. [27/4.] MACDONALD Physics Building. Mc GILL Univ. Montreal.) SACKUR.

E. H. Riesenfeld, Die Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd. (Nach Verss. von Alfred Wesch.) II. Mitteilung. (I. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3578; C. 1905. II. 1715.) Die bei der Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> zunächst entstehende Überchromsäure zerfällt sofort unter O<sub>2</sub>-Entw.; die Menge des freiwerdenden O<sub>2</sub> gibt einen Anhalt für die Zus. der intermediär gebildeten S. Liegt eine der 4 bekannten Überchromsäuren vor, so verläuft die Rk. nach einer der 4 Gleichungen:

I. 
$$Cr_2O_6 + 7H_2O_9 = Cr_2O_{18} + 7H_2O$$
;  $Cr_3O_{18} = Cr_2O_8 + 100$ .  
II.  $Cr_2O_6 + 5H_2O_9 = Cr_2O_{11} + 5H_2O$ ;  $Cr_2O_{11} = Cr_2O_9 + 80$ .  
III.  $Cr_2O_6 + 3H_2O_9 = Cr_2O_9 + 3H_2O$ ;  $Cr_2O_9 = Cr_2O_3 + 60$ .  
IV.  $Cr_2O_6 + 2H_2O_9 = Cr_2O_8 + 2H_2O$ ;  $Cr_2O_8 = Cr_2O_3 + 50$ .

Bei großer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration spielt sich die Rk. ab gemäß I., bei 2-3-fachem Überschuß an H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> gemäß III. Zwecks Aufhellung des Rk.-Verlaufs bei noch größerem Überschuß an Chromsäure wurden die Verss. in gleicher Anordnung wie früher fortgesetzt. Im Rk.-Gefäß befand sich Kaliumdichromatlsg. + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zu der man unter Schütteln langsam eine abgemessene Menge verd. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. hinzufließen ließ:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2O_2 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O + 3O_2$$

Es wurde stets mehr als 1 Mol. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> auf 3 Mol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> angewendet; eine Tabelle gibt einen Überblick über die Verss. Trotz Veränderung der Chromsäure-

menge vom 1-fachen bis zum 100-fachen der Theorie ändert sich die Menge des entwickelten O<sub>2</sub> nicht; sie beträgt im Mittel 1,94 Atome auf 1 Mol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Weitere Verss. wurden ausgeführt zur Ermittlung des Einflusses steigender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration; die Zahlen sind gleichfalls in Tabellen zusammengestellt. Unter Anwendung eines Überschusses an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

$$[K_{2}Cr_{2}O_{7} + 7H_{2}O_{3} + 4H_{2}SO_{4} = Cr_{2}(SO_{4})_{8} + K_{2}SO_{4} + 11H_{2}O + 5O_{3}]$$

bleibt der Rk.-Verlauf, selbst bei einer Variation der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration im Verhältnis 1:40, ungeändert. Erst wenn die Konzentration an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> höher als 2,5-n. wird, findet eine Änderung statt; bei dieser Konzentration bildet H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bereits merkliche Mengen Carosche S., die viel rascher O<sub>2</sub> abgibt als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Der beobachtete Überschuß an O<sub>2</sub> ist deshalb wahrscheinlich dadurch veranlaßt, daß die ohnehin unbeständige Carosche S. sich in Ggw. von Chromisalzen merklich zers. — Aus den Verss. über die Zers. der Chromsäure bei einem Überschuß an Chromsäure und bei steigender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration geht hervor, daß der Rk.-Verlauf in weiten Grenzen von der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration unabhängig ist. Auch hier zeigt sich eine Änderung, wenn die Konzentration der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5-n. übersteigt; die unter diesen Umständen sich bildende Carosche S. wirkt auf Chromsäure nicht merklich ein. Da das tatsächlich in Rk. tretende H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dann aber um die zur B. von Caroscher S. verbrauchte Menge geringer ist als das angewandte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, so bleibt der entwickelte O hinter der Theorie zurück.

Es bildet sich also, wenn Chromsäure in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. eintropft, gleichgültig, ob diese im 8—600-fachen Überschuß vorhanden ist, unabhängig von der Säurekonzentration, immer die sauerstoffreichste Überchromsäure H<sub>2</sub>CrO<sub>5</sub>, und wenn umgekehrt H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung in Chromsäure eintropft, unabhängig davon, ob der Überschuß der letzteren das 1—100-fache beträgt, u. unabhängig von der Säurekonzentration, die sauerstoffarmste Überchromsäure (HCrO<sub>5</sub>). Beide Überchromsäuren sind in wss. Lsg. unbeständig und zerfallen bald in O<sub>2</sub> und Chromoxydsalze. Die Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Chromsäure läßt sich somit durch die folgenden Gleichungen darstellen:

1. Bei einem Überschuß von H2O2:

$$Cr_2O_7'' + 7H_2O_3 = 2CrO_8''' + 4H' + 5H_2O_7 + 2CrO_8''' + 12H' = 2Cr''' + 6H_2O + 5O_2$$

2. Bei einem Überschuß von Chromsäure:

$$Cr_2O_7'' + 3H_2O_2 = 2CrO_5' + 3H_2O_7$$
;  $2CrO_6' + 8H' = 2Cr'' + 4H_2O + 3O_2$ .

Zum Schluß bringt Vf. kritische Bemerkungen über SPITALSKY (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 184; 56. 72; C. 1907. I. 1308; II. 2020). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2826 bis 2835. 26/9. [3/8.] Freiburg i/Br. Chem. Univ.-Lab.)

JOST.

Harold Cecil Greenwood, Die Reduktion schwer schmelzbarer Oxyde durch Kohle. Vf. erhitzt ein Gemisch von Kohle und dem zu untersuchenden Oxyd in einem luftverdünnten Raum auf elektrischem Wege u. mißt mittels des WANNERschen Pyrometers die Temperatur, bei welcher eine durch CO-Entw. bedingte Drucksteigerung eintritt. Hierbei findet er, daß einige schwer schmelzbare Oxyde schon bei recht niedrigen Temperaturen reduziert werden: Chromoxyd bei 1185°, Manganooxyd 1105°, Urandioxyd 1490°, Siliciumdioxyd 1460°, Zirkonoxyd 1400°, Thoroxyd 1600°. Die Reduktion beginnt stets scharf bei derselben Temp., das Fortschreiten der Rk. hängt aber von der Innigkeit der Mischung und dem Grade der Zerteilung der Materialien ab; die Art der Kohle u. der physikalische Zustand des Oxyds beeinflussen die Temp. In allen Fällen beginnt die Reduktion weit unterhalb des F. des Oxyds. Beim Erhitzen für sich erweisen sich diese Oxyde als außerordentlich beständig, so daß ihre thermische Dissoziation als Ursache der

Druckerhöhung nicht in Frage kommen kann. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1483 bis 1496. August. Manchester. Univ. Elektrochem. Lab.) FRANZ.

Harold Cecil Greenwood, Die Bildung von Eisenlegierungen. Es ist bekannt, daß die Reduktion von Chromoxyd oder Siliciumdioxyd durch Kohle (vgl. vorsteh. Ref.) nur schwierig zu den freien Elementen führt, während man in Ggw. von Eisenoxyd leicht zu den entsprechenden Eisenlegierungen kommt. Eine Unters. dieser Verhältnisse ergab, daß bei der Reduktion des SiO<sub>2</sub> die Wrkg. vom metallischen Fe ausgeht und wahrscheinlich auf der Affinität des Fe zum Si beruht. Ebenso wie Fe verhalten sich auch Cu u. Mn. Dagegen vermag Fe die Reduktion von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht zu erleichtern; sein Einfluß bei höheren Temperaturen scheint ein Schutz des Cr vor dem Verbrennen durch Auflösen zu sein. Metallisches Mn setzt die Reduktionstemperatur des Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Kohle, metallisches Fe die des MnO etwas herab. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1496—1500. August. Manchester. Univ. Elektrochem. Lab.)

W. Gontermann, Über einige Eisen-Silicium-Kohlenstoff-Legierungen. Zur Ausarbeitung des Zustandsdiagrammes schmolz Vf. in Porzellanröhren im elektrischen Kohlerohrofen 11 verschiedene Eisensorten, deren Kohlenstoffgehalte zwischen 0,07 und 7,75% lagen, mit Silicium von Kahlbaum, bezw. mit hierfür besonders hergestellten Fe-Si-Legierungen (mit ca. 20% Si) unter N<sub>2</sub> (in Mengen von 20 g) zusammen.

Bemerkungen zum System Eisen-Kohlenstoff. Von Osmond (Journ. of the Iron and Steel Institute 1890. I. 102) war auf den Abkühlungskurven des reinen Fe bei etwa 1300° ein schwacher Wärmeeffekt beobachtet und der Krystallisation von Eisenoxyd zugeschrieben worden. Vf. fand bei Eisen mit 0,07% C einen dritten Haltepunkt bei 1411°, der sich bei 4-mal wiederholtem Schmelzen unter N. nicht merklich änderte und vom Vf. deshalb einer polymorphen Umwandlung von δ· in γ-Eisen zugeschrieben wird; bei höherem Kohlenstoffgehalt wurde dieser Haltepunkt nicht gefunden. - Die Struktur des Hartqueses erklärt Vf. auf Grund der Beobachtungen von CREMER (Diss., Göttingen 1907) dahin, daß in der weißen Schicht nach Unterkühlung unter die eutektische Temp. sowohl Martensit, als auch Zementit gleichzeitig primär krystallisieren, und daß darauf erst die eutektische Krystallisation erfolgt. - Bezüglich der Garschaumbildung bei Legierungen mit mehr als 4,5% C weist Vf. darauf hin, daß diese Erscheinung durch die Annahme erklärt werden könne, daß der Zementit zu zwei nicht mischbaren Fll. schm., und stellt dafür ein schematisches Diagramm auf in Anlehnung an einen von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 295; C. 1906. I. 79) diskutierten Fall. Es müssen dann zwei stabile Eutektika (Martensit + Zementit) und (Zementit + Graphit) vorhanden sein, von denen das letztere (es scheidet sich aus der kohlenstoffreicheren Fl. ab) dem Auftreten des Garschaums entspricht. Die von HEYN und BAUER (Stahl u. Eisen 27. 1565 u. 1621; C. 1908. I. 1338) bei 1100° beobachtete Graphitbildung wird dann als Wechsel in der Stabilität der beiden Phasen Zementit und Graphit diskutiert; bei 1100° befinden sich Martensit, Graphit u. Zementit im nonvarianten Gleichgewicht miteinander. Weiter werden die Beobachtungen von CHARPY (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1277; C. 1908. I. 683), BENEDICKS (Metallurgie 5. 41; C. 1908, I. 2065), CARPENTER u. KEELING (Journ. of the Iron and Steel Institute 1904. I. 224) über Graphitausscheidung besprochen. Von etwa 900° abwärts reagieren die drei Phasen, Martensit, Zementit u. Graphit, nicht mehr schnell genug, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, und die Umwandlung vollzieht sich dann wie in einem Dreistoffsystem.

Bemerkungen zum System Eisen-Silicium. Die Krystallart Fe, Si (cf. GUERTLER und TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 163; C. 1905. II. 1488) läßt sich auch als gesättigter Fe-Mischkrystall auffassen, welcher mit der Verb. FeSi direkt eutektisch krystallisiert. Auf Grund der Unterss. von Osmond (Journ. of the Iron and Steel Institute 1890, I. 62), ARNOLD (Journ. of the Iron and Steel Institute 1894, I. 107), BAKER (Journ. of the Iron and Steel Institute 1903. II. 313; Stahl u. Eisen 24 514; C. 1904, H. 164), nach denen der Wärmeeffekt der Umwandlung von y- in B-Eisen (ohne nennenswerte Änderung der Umwandlungstemp.) durch Si außerordentlich geschwächt, die Temp, der Umwandlung von β- in α-Eisen um etwa 7-8° für je 10/o Si erniedrigt wird und beide Umwandlungen nicht bei konstanter Temp., sondern in einem Temperaturintervall erfolgen, gibt Vf. eine schematische Darst. der polymorphen Umwandlungen des Eisens bei Ggw. von Si. β- und α-Eisen bilden ebenfalls Mischkrystalle mit Fe; doch wird die Mischungslücke mit sinkender Temp. breiter. Vf. nimmt weiter an, daß die Temp. der Umwandlung von γ- in β-Eisen bei höherem Si Gehalt (mehr als 3% Si) mit dem Si-Gehalt steigt, da die Temp. der Perlitbildung durch Si ziemlich stark erhöht wird. Bei höheren Si-Gehalten sind Wärmetönungen wahrscheinlich deshalb nicht beobachtet worden, weil die betreffenden Umwandlungen entweder sich über zu große Temperaturintervalle erstrecken oder mit zu geringer Geschwindigkeit sich vollziehen.

Das ternäre System. Die Unters. wurde derart ausgeführt, daß in den einzelnen Versuchsreihen bei konstantem Si-Gehalt der Kohlenstoffgehalt variiert wurde, und auf das ternäre System Fe-Fe<sub>3</sub>C-FeSi beschränkt. Dieses Zustandsgebiet wird durch eine Kurve univarianten Gleichgewichtes, welche die beiden binären eutektischen Punkte (Fe-Mischkrystall + Fe<sub>3</sub>C) u. (Fe-Mischkrystall + FeSi) miteinander verbindet, in zwei Gebiete geteilt. In dem Gebiete zwischen dieser Kurve und der Verbindungslinie der Punkte Fe<sub>3</sub>C und FeSi krystallisieren primär Mischkrystalle der beiden Verbb. FeaC und FeSi (Silicium-Zementite) und sekundar ein Gemenge derselben mit ternären Fe-Si C-Mischkrystallen (Silicium-Martensite). Zwischen dem Punkt für das reine Fe und der univarianten Gleichgewichtskurve liegt die Krystallisationsfläche der Silicium-Martensite; durch die Kurve der gesättigten Silicium-Martensite wird dieses Gebiet in zwei Teile geschieden, von denen der eine das Gebiet der ungesättigten Silcium-Martensite, der andere das Gebiet der sekundären Krystallisation der Gemenge der gesättigten Silicium-Martensite mit den Silicium-Zementiten umfaßt. Die Analogie, welche die Krystallisation der Fe-Si-C-Legierungen mit den Fe-C-Legierungen aufweist, zeigt sich auch in den Umwandlungen im krystallisierten Zustand: entweder tritt Graphitbildung (die Silicium-Martensite zerfallen in Graphit und Silicium-Ferrit [kohlefreie Fe-Si-Mischkrystalie]), oder B. von Silicium-Perlit (die Silicium-Martensite zerfallen in Silicium-Ferrit u. Silicium-Zementit) ein; der thermische Effekt der ersteren Rk. ist so gering, daß er auf den Abküblungskurven des Vfs. nicht wahrgenommen werden konnte. Weder β-, noch α-Eisen, und vermutlich auch ihre Mischkrystalle mit Si, lösen erhebliche Mengen Kohle. Si-reiche Legierungen u. Legierungen, deren Zus. sich der univarianten Gleichgewichtskurve nähert, scheiden keinen Garschaum ab; dieser Umstand spricht nach Vf. für seine Hypothese der zwei fl. Schichten bei der Garschaumbildung. Die von Wüst u. Petersen (Metallurgie 3. Heft 24) an einem mit Kohlenstoff gesättigten Roheisen nach Zusatz verschiedener Si Mengen zur Abscheidung des Kohlenstoffüberschusses erhaltene Temperaturkonzentrationskurve stimmt von 0-5% Si gut mit der nonvarianten Gleichgewichtskurve des Vfs. überein; bei höherem Si-Gehalt weicht sie infolge Auftretens eines primären Strukturelements (Silicium-Zementit) ab. - Der Abhandlung sind ferner einige Mikrophotographien von Schliffen beigegeben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 373-413. 7/9. GROSCHUFF. [16/7.] Göttingen, Inst. f. physik. Chem.)

Kurt Lewkonja, Über Legierungen des Kobalts mit Zinn, Antimon, Blei, Wismut, Thallium, Zink, Cadmium, Chrom und Silicium. Zur Ausarbeitung der Zustandsdiagramme schmolz Vf. DE HAËNSches Kobalt, bezw. Kobalt "Kahlbaum" mit den betreffenden reinen Metallen (meist im elektrischen Ofen) unter N<sub>2</sub> oder H<sub>3</sub> (vor der Einführung des Thermoelementes wurde H<sub>2</sub> stets durch N<sub>3</sub> verdrängt) zusammen. Oxydhaltiges Co greift Porzellan stark an. Die Tempp. wurden auf die FF. des Sn (232°), Sb (630,6°), Au (1064°), Ni (1451°), Pd (1541°) bezogen.

Kobalt u. Zinn. Die Resultate von Ducelliez (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1432; 145. 431 u. 502; C. 1907. II. 784. 1315 u. 1487) konnten meist nicht bestätigt werden. Co und Sn sind fl. in allen Verhältnissen miteinander mischbar. In festem Zustand löst Co etwa 3,5% Sn. — Verb. Co<sub>2</sub>Sn, F. 1151%. — Verb. CoSn zers. sich bei 943% in Schmelze und Co<sub>2</sub>Sn und wandelt sich bei 526% polymorph um. — Eutektikum (gesättigter Mischkrystall mit 3,5% Sn. + Co<sub>2</sub>Sn) bei 1095% u. 35% Sn. — Eutektikum (Sn. + CoSn) bei 229% (in der Nähe des F. von Sn).

Die magnetische Permeabilität der Legierungen bestimmte Vf. im Verein mit Honda mit einem Spiegelmagnetometer, welches sich zwischen zwei gleichen Drahtspulen befand, durch die ein elektrischer Strom gesandt wurde. Die zu prüfende Substanz wurde innerhalb der einen Spule mit einem Gasbrenner erhitzt und ihre Temp. mit einem Thermoelement bestimmt; die Spule wurde dabei durch Kühlwasser vor Erwärmung geschützt. Mit steigender Temp. nahm die Magnetisierung zu, bis sie schließlich in der Nähe der Umwandlungstemp. sehr schnell (fast diskontinuierlich) abnahm. — Der magnetische Umwandlungspunkt von Co sinkt bei Zusatz von Sn bis zur Konzentration des gesättigten Mischkrystalls (ca. 2,5% Sn) von 1134% auf 985% herab; Legierungen mit weniger als 50% Co (die den gesättigten Mischkrystall nicht mehr enthalten) sind nicht magnetisierbar. Nach dem Magnetisieren waren die Reguli polarmagnetisch geworden und die Intensität ihres Magnetismus gewachsen.

Kobalt u. Antimon. Die Unters. von Kurnakow u. Podkapajew (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 463 [1906]) konnte nicht in allen Punkten bestätigt werden. Co und Sb mischen sich fl. in allen Verhältnissen. In festem Zustand nimmt Co bis zu 12,5% be auf. — Verb. CoSb, F. 1191%. — Verb. CoSb, zers. sich bei 897,5% in CoSb und Schmelze mit 91% Sb. — Eutektikum (gesättigter Mischkrystall mit 12,5% be bei 1093% und 39% Sb. — Eutektikum (Sb + CoSb) 14,6% unterhalb des F. von reinem Sb mit 98,5% Sb. — Die Legierungen sind bis 67% Sb (bis zum Schwinden des Mischkrystall enthaltenden Eutektikums) magnetisierbar mit einem Maximum bei etwa 90% Co. Die Magnetisierbarkeit nimmt mit der Temp. zu bis zu dem Umwandlungspunkt; sie kehrt beim Abkühlen bei einer 10—40% tiefer liegenden Temp. wieder, als bei welcher sie verschwand. Die Umwandlungstemp. sinkt bei Zusatz von Sb bis 12,5% Sb von 1134% bis 924% herab.

Kobalt u. Blei zeigen fl. eine Mischungslücke von 3—99% Co bei 1438° und bilden weder Mischkrystalle, noch Verbb. — Eutektikum (Co + Pb) bei 326° und ca. 1% Co.

Kobalt u. Wismut zeigen fl. eine Mischungslücke zwischen 6 und 93% Cobei 1345%. — Eutektikum (Co + Bi) bei 258% und 96,7% Co.

Kobalt u. Thallium lösen sich in fl. und festem Zustand gegenseitig nur in ganz geringen Mengen. Auch bei Tempp. weit über dem F. des Tl ist Co in Tl nur zu 2,5—3°/<sub>0</sub> l.; in geschmolzenem Co kann nicht mehr als 2,87°/<sub>0</sub> Tl gelöst werden, da der Überschuß abdestilliert. Der F. des Tl wird durch 2,5°/<sub>0</sub> Co um 4°, durch 2,87°/<sub>0</sub> Co (von 10°/<sub>0</sub> Co innerhalb 3 Stdn. bei 900° gel.) um 6°, der Umwandlungspunkt um 7, bezw. 8° erniedrigt.

Kobalt u. Zink. Die Legierungen wurden nur von 0-18,4% Co untersucht.

Es existiert hier eine unmagnetische Verb., wahrscheinlich  $\text{CoZn}_4$ , welche Mischkrystalle von  $18,4-13,4^{\circ}/_{0}$  Co bildet; Eutektikum (gesättigter Mischkrystall mit  $13,4^{\circ}/_{0}$  Co + Zn) bei  $413^{\circ}$  und etwa  $0,5^{\circ}/_{0}$  Co.

Kobalt u. Cadmium. Durch Zusatz von Co (untersucht bis 10% Co) wird der F. des Cd um 60 erniedrigt. Die Schliffe zeigten von Eutektikum umgebene, gut ausgebildete Krystalle, welche, da die Legierungen nicht magnetisierbar waren,

wahrscheinlich eine Verb. oder mit Cd gesättigte Mischkrystalle sind.

Kobalt u. Chrom sind in fl. und festem Zustand in allen Verhältnissen mischbar. Die Schmelzkurve zeigt ein Minimum bei etwa 1320° u. 47°/0 Cr. Bei 1226° tritt in Legierungen mit 30—100°/0 Cr eine noch unaufgeklärte Rk. (Zerfall in zwei elektrolytisch verschiedene Krystallarten) auf. — Die Legierungen sind von 0—25°/0 Cr magnetisierbar mit einem Maximum bei 15°/0 Cr. Die Umwandlungstempp. sinken mit zunehmendem Cr-Gehalt sehr stark; bei 10°/0 Cr 686°, bei 15°/0 etwa 300°.

Kobalt u. Silicium mischen sich in fl. Zustand in allen Verhältnissen, in festem nur von 0—7,5 (mit sinkender Temp. erfolgt eine teilweise Entmischung bei mehr als 4,2% si) und 91—100% si. — Verb. Co2si, F. 1327%. — Verb. CoSi, F. 1393%. — Verb. Co3i, bildet sich aus Co2si u. CoSi in festem Zustand zwischen 1186 u. 1216% (die Temp. steigt bei überschüssigem Co2si mit wachsendem Si-Gehalt an und bleibt bei überschüssigem CoSi konstant). — Verb. CoSi, (Zus. 49,1% Si) bildet sich bei 1277% aus CoSi und Schmelze der Zus. ca. 49% Si. — Verb. CoSi, F. 1307%. — Eutektikum (gesättigter Mischkrystall mit 7,5% Si + Co2Si) bei 1204% u. 15% Si. — Eutektikum (Co2Si + CoSi) bei 1249% u. 25,5% Si. — Eutektikum (CoSi, + CoSi) bei 1213% u. 54,3% Si. — Eutektikum (CoSi, + gesättigter Mischkrystall mit 91% Si) bei 1236% und ca. 62% Si. — Magnetisierbar sind nur Legierungen von 0—19,5% Si (die Co-reiche Mischkrystalle enthalten). Die Umwandlungstemp. sinkt mit wachsendem Si-Gehalt der Mischkrystalle bis 1037% u. bleibt konstant, wenn die Sättigungskonzentration der Mischkrystalle überschritten wird.

Über die Beziehungen der Metalle Eisen, Kobalt, Nickel zu einander und zum periodischen System. Vf. gibt eine tabellarische Zusammenstellung über die Mischbarkeit u. Verbindungsfähigkeit von Fe, Co, Ni mit anderen Elementen. Es ergibt sich daraus folgendes: Wenn in fl. Zustande eines der Metalle Fe, Co, Ni mit irgend einem anderen Metall in allen Verhältnissen mischbar ist, sind es auch die anderen beiden; wenn bei einem dieser drei Metalle eine Mischungslücke auftritt, zeigt sich eine solche auch bei den beiden anderen, u. zwar derart, daß (mit Ausnahme der Mischbarkeit mit Sn) die Mischungslücke in der Richtung von Fe, Co zu Ni kleiner wird. Bezüglich der Mischbarkeit in festem Zustand (die Konzentration in At.-c/o wiedergegeben) und der Verbindungsfähigkeit (die Eisengruppe wird als natürliche Gruppe im engeren Sinn angesehen (Ausnahmen nur Ni-Bi-Legierungen) gelten die von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 446; 55. 289; C. 1907. II. 118 u. 1289) aufgestellten Regeln. Die von BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 562; C. 1902. I. 618) gegebene Modifikation des periodischen Systems wird vom Vf. befürwortet. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 293-345. 28,8. [22/5.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie) GROSCHUFF.

#### Organische Chemie.

J. C. Thomlinson, Die Konstitution des Kohlenstoffmoleküls. Nimmt man an, daß das C-Molekül aus 12 Atomen besteht, von denen je 6 die Ecken eines Oktaeders bilden, derart, daß das eine Oktaeder von dem anderen eingeschlossen wird, so erhält man eine Figur, welche die B. des C-Moleküls aus zwei Benzol-

kernen (vgl. REDGROVE, Chem. News 97. 37; C. 1908. I. 713) erklärt. (Chem. News 98. 37—38. 24/7.)

J. C. Thomlinson, Die thermochemischen Verhältnisse des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs. Aus den thermochemischen Äquivalentzahlen für C, H u. O (Chem. News 93. 37; C. 1906. I. 638) ergeben sich für die Bildungswärme des Trimethylmethans, Tetramethylmethans und Diisopropyls die Werte 42,18, 48,99 und 55,8 gegenüber den experimentell ermittelten Zahlen 42,45, 47,85 u. 61,08. (Chem. News 98. 46. 24/7. Gateshead-on-Tyne.)

E. Paternò und A. Mieli, Über die Dichten der Lösungen von Trimethylcarbinol und Phenol. (Gaz. chim. ital. 38. II. 137—42. — C. 1908. I. 1930.) ROTH-Cöthen.

Johann Reif, Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Crotonaldehyd und das optische Verhalten der Produkte. Anschließend an Verss. GRIGNARDS hat Vf. die Einwirkung von Crotonaldehyd auf die Magnesiumderivate der Bromide des Äthyls, Propyls, Isopropyls und Isobutyls untersucht. — Das verwendete Crotonaldehyd wurde hergestellt nach Geignard, Reif (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 114; C. 1907. I. 1400) durch Kondensation von Athanal und Deshydratieren des Aldols. — Die Ausbeuten an Hexenol-2,4, Heptenol-2,4, 5-Methylhexenol-2,4 u. 6-Methylheptenol-2,4 schwankten zwischen 30 u. 65%, die Alkohole sind farblose, bewegliche Fil., deren Kpp. gleichmäßig steigen und die eine n. Mol.-Refr. besitzen. Sie deshydratieren sich weder durch Dest. bei gewöhnlichem Druck, noch durch Ätherifikation mittels Acetanhydrid. Durch Einw. von PCls entstehen die entsprechenden Chloride, aus denen man anscheinend mit alhoh. KOH keine HCl abscheiden kann, eine Erscheinung, die ihren Grund in der dem Cl benachbarten Doppelbindung hat. - Nach WAGNER mit KMnO4 oxydiert, liefern die Alkohole die entsprechenden Glycerine. - Eine Überführung der Alkohole in Diäthylenkohlenwasserstoffe über die Chloride gelang nicht. Die Alkohole haben die Formel CH<sub>2</sub>·CH: CH·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·R, während die entsprechenden KW-stoffe als CH<sub>8</sub>·CH: CH·CH: CH·R zu formulieren sind; sie fällen Hg-Chlorür weder in W. noch in A. Es sind farblose, leicht bewegliche Fll. von wenig angenehmem, mehr oder weniger knoblauchartigem Geruch; sie zeigen eine starke Exaltation, wie diese auch sonst bei Körpern der Konstitution > C: CH-CH: C beobachtet wird.

Alkohole. Chlorid aus Pentenol-2,4, CH3. CH: CH-CHCl. CH3; Fl. von angenehmem Geruch; Kp. 103-106° nicht unzers. - Das entsprechende Glycerin, Pentantriol-2,3,4, CH3 · CH(OH) · CH(OH) · CH(OH) CH3, bildet eine dicke, schwach gelbliche Fl. von etwas bitterem Geschmack, die bei 244-246° sd.; l. in A. u. W. - Triacetat, durch Acetanhydrid bei 150-160°, farblose Nadeln aus Ä.; F. 121°; Kp. 241-243°. - Hexenol·2,4, CH<sub>s</sub>·CH: CH·CH(OH)CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>; Fl. von starkem Geruch;  $Kp_{.118}$  85-87°; Kp. 133-135°; D. 0,8521; D. 25, 0,8409;  $n_D$  = 1,4312. — Essigsäureester, durch 6-stünd. Erhitzen mit Acetanhydrid auf 130°; farblose Fl. von angenehmem Geruch; Kp. 153-155°. - Chlorid, C. H<sub>11</sub>Cl, farblose Fl. von angenehmem Geruch; Kp. 110 65-70°; Kp. 122-126° nicht unzers. - Liefert durch Einw. von methylalkoh. KOH bei 120° 4-Methoxyhexen-2, C7H14O; Kp. 110-113°. - Das entsprechende Hexantriol 2,3,4, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>, ist eine dicke, schwach gelbliche Fl.; Kp. 256-257°; l. in W. und A. - Triacetat, durch Acetanhydrid bei 150-160°; Kp. 254-256°; krystallisiert schon während der Dest. -Heptenol-2,4, CH<sub>3</sub>·CH: CH·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, Fl. von starkem, nicht grade unangenehmem Geruch; Kp. 104-105°; Kp. 152-154°; D. 0,8539; D. 30, 0,8445; np = 1,4373. - Essigsäureester, Fl. von angenehmem Geruch; Kp. 168-170°. - Chlorid, C7H18Cl; Kp 104 86-90°; Kp. 140-144° nicht unzers. - Chlorid aus XII. 2.

7-Methyloctenol-2,4, Kp<sub>·108</sub> 124—126°. — 5-Methylhexenol-2,4, CH<sub>a</sub>·CH: CH·CH(OH)CH(CH<sub>8</sub>)<sub>3</sub>; Kp<sub>·108</sub> 92—94°; Kp. 139—140°; D.° 0,8496; D.° 4, 0,8426;  $n_D^{20} = 1,438$ . — Essigsäureester, bewegliche, angenehm riechende Fl.; Kp<sub>·100</sub> 108—110°. — 6-Methylheptenol-2,4, CH<sub>a</sub>·CH: CH·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>8</sub>)<sub>3</sub>; bewegliche Fl. von ein wenig fadem Geruch; D.° 0,8525; D.° 4, 0,8389;  $n_D^{19} = 1,4395$ . — Essigsäureester, Fl. von angenehmem Geruch; Kp<sub>·108</sub> 123—126°.

Dien-KW-stoffe, durch Einw. von Kaliumbisulfat auf die Alkohole. -Pentadien-2.4, CH<sub>3</sub>·CH:CH:CH:CH:CH<sub>2</sub>, Kp. 40-41°; D.° 0,7037; D.°  $_{25_4}$  0,6794;  $_{10}$   $_{25}$  = 1,4206; Mol.-Refr. 25,35 (ber. 24,33). — Hexadien-2,4, CH<sub>2</sub>·CH: CH·CH: CH·CH<sub>3</sub>; Kp. 80-82°; D.° 0.72656; D.° 1, 0,7177;  $n_D^{21} = 1,4463$ ; Mol.-Refr. 30,47 (ber. 28,93). - Dibromhydrat, C6H12Br2, durch HBr in Eg.; krystallisiert nicht; Kp 80 98-1020; Kp. 199-2010; ist wahrscheinlich identisch mit dem Dibromhexan-2,5 (SCHRAMM, Ber. Disch. Chem. Ges. 30. 636) und mit dem Dibromhexan von DUDEN, LEMME (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1337). — Tetrabromid, CHg. CHBr. CHBr. CHBr. CHBr. CH<sub>a</sub>, durch Einw. von Br in Chlf. bei -10°; Krystalle aus A., Ä. oder Chlf.; F. 180°; sublimiert bei 130°. — Heptadien-2,4, CH<sub>3</sub>·CH: CH·CH: CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, Kp.  $104-106^{\circ}$ ; D.  $^{\circ}$  0,75099; D.  $^{21.5}$  0,7327;  $n_{\rm D}^{21.5} = 1,4486$ ; Mol.-Refr. 35,114 (ber. 33,533). — Tetrabromid, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>4</sub>, fast ganz fl. (einige Nadeln schm. bei 112°). — 5-Methylhexadien-2,4, CH<sub>8</sub>·CH: CH·CH: C(CH<sub>8</sub>)<sub>2</sub>; Kp. 97-99°; D.° 0,7387; D.° 4,5 0,7192; np<sup>24,5</sup> 1,4266; Mol.-Refr. 34,24 (ber. 33,53). — 6-Methylheptadien-2,4, CH<sub>3</sub>. CH: CH: CH: CH: CH(CH<sub>8</sub>)<sub>3</sub>, Kp. 114—116°; D.° 0,7516; D.° 5, 0,7401;  $n_D^{25} = 1,4397$ ; Mol.-Refr. 39,55 (ber. 38,136). — 7-Methyloctadien-2,4, CH<sub>a</sub>·CH: CH·CH: CH·CH<sub>a</sub>·  $CH(CH_{s})_{2}$ ; Kp. 149°; D.° 0,7653; D.¹8, 0,7521;  $n_{D}$ ¹8 = 1,4543; Mol.-Refr. 44,66 (ber. 42,739). — Dibromhydrat, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>; Fl.; Kp.<sub>16</sub> 124—126°. — Tetrabromid, CoH16Br4; krystallisiert nicht; Kp.18 1840 ohne merkliche Zers. — Zum Schluß stellt Vf. die Mol.-Refr. in einer Tabelle zusammen, aus der hervorgeht, daß die Exaltation bei den Dialkylenen im Mittel 1,36 beträgt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2739-46. 26/9. [20/7.] Lyon. Chem. Inst. d. Univ.)

G. Ponzio und R. Giovetti, Über die Bereitung einiger Azine. Nach ROTHENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2060) wird bei Einw. von Hydrazin auf Verbb., die die Gruppe > NOH enthalten, diese immer durch die Gruppe > NNH<sub>2</sub> ersetzt. Dagegen fanden Vff., daß auf diesem Wege aus Isonitrosoaceton, CH<sub>2</sub>COCH(NOH), das entsprechende Azin, (CH<sub>2</sub>)[CH(NOH)]C: N·N: C[CH(NOH)](CH<sub>2</sub>), u. aus diesem in allgemeiner, leicht durchführbarer Rk. die direkt nicht erhältlichen Azine gemischter Isonitrosoketone, CH<sub>2</sub>COC(NOH)Ar, gewonnen werden können. Mittels Diazoniumchlorid, ArN<sub>2</sub>Cl, kann man in der Tat in dem Azin die an dem C der Gruppen — CH(NOH) gebundenen freien H durch aromatische Radikale ersetzen. So erhält man z. B. das Azin des Isonitrosophenylacetons:

## $(\mathrm{CH_3})[(\mathrm{NOH})\mathrm{HC}]\mathrm{C}:\mathrm{N}\cdot\mathrm{N}:\mathrm{C}[(\mathrm{NOH})\mathrm{HC}](\mathrm{CH_3})\xrightarrow{2\,\mathrm{C_8H_5N_2Cl}} \\ (\mathrm{CH_3})[\mathrm{C_8H_6}(\mathrm{NOH})\mathrm{C}]\mathrm{C}:\mathrm{N}\cdot\mathrm{N}:\mathrm{C}(\mathrm{CH_3})[\mathrm{C}(\mathrm{NOH})\mathrm{C_6H_6}],$

und analog andere durchweg gut krystallisierende Azine, die sich durch verd. SS.

leicht in die gemischten Ketone, CH<sub>8</sub>COCOAr, überführen lassen.

Experimenteller Teil. Azin des Isonitrosoacetons,  $C_6H_{10}O_2N_4=(CH_8)[(NOH)HC]C:N\cdot N:C(CH_3)[CH(NOH)]$ . B. Aus der Lsg. von 2 Mol. Isonitrosoaceton,  $CH_8COCH(NOH)$ , in  $20^{\circ}/_{\circ}$ ig. NaOH durch 1 Mol. gepulverten Hydrazinsulfats. Weiße Blättchen (aus A. oder W.), F. 221° unter Zers., wl. in w. A. und w. W., fast unl. in den übrigen organischen Solvenzien, l. in Alkalien. — Azin des Isonitrosophenylacetons,  $C_{18}H_{18}O_2N_4=(CH_3)[(C_6H_5)(NOH)C]C:N\cdot N:C(CH_9)[(C_6H_5)(NOH)C]$ . B. Aus dem Azin des Isonitrosoacetons in  $10^{\circ}/_{\circ}$ ig. NaOH-Lsg.

durch 2 Mol. Phenyldiazoniumchlorid. Gelbrote Nadeln (aus A.), F. 187—188° unter Zers., wl. in w. A., fast unl. in den anderen gewöhnlichen organischen Solvenzien; liefert beim Erhitzen mit 10°/oig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Hydrazinsulfat und Acetylbenzoyl, CH<sub>6</sub>CO COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, gelbe Fl., Kp. 222°. — Azin des Isonitroso-p-tolylacetons, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> = (CH<sub>8</sub>)[CH<sub>8</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NOH)C]C: N·N: C(CH<sub>8</sub>)[C(NOH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>]. B. Aus der alkal. Lsg. des Azins des Isonitrosoacetons durch p-Diazotoluolchlorid. Gelbe Blättchen (aus A.), F. 198—199° unter Zers., l. in w. A., fast unl. in organischen Solvenzien. — Azin des Isonitrosoanisylacetons, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> = (CH<sub>8</sub>)[CH<sub>8</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NOH)C]C: N·N: C(CH<sub>3</sub>)[C(NOH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>]. B. Aus dem Azin des Isonitrosoacetons durch p-Diazoanisolchlorid. Gelbe Prismen (aus A.), F. 193—194° unter Zers., l. in w. A., fast unl. in anderen organischen Solvenzien; liefert bei der Dest. mit 10°/oig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Hydrazinsulfat und Acetyl-p-anisoyl, CH<sub>3</sub>COCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 44—45°, mit H<sub>2</sub>O-Dampf flüchtig. (Gaz. chim. ital. 38. II. 123—26. 20/8. [April.] Turin. Chem. Univ.-Inst.)

H.

1100

. 70tt

.97DE

le, -

ND 15 ==

I.CH.

28,931

-10%

RAWY

TEAM

CHR.

e Chie; H, Ch

14 (ba.

12% -

- D'm

4. CH.

14397

H.CH.

r. 4400

broud

stellt

e Ersl.

ea 41

OST

THEN-

Terbb.,

zeist.

(HO)

3600

ge-

Dj.

der

2/12.

d 88.

(CE,

itroio-

razin-

np0

YCH,

Isg.

Iwan Ostromisslensky, Untersuchungen im Gebiete der Spiegelbildisomerie... I. Mitteilung. In übersättigten Legg. der d,l-Konglomerate kann man durch Einimpfen von Kryställchen optisch-aktiver Stoffe eine Trennung der optischen Antipoden Impft man Legg. von d, l-Natriumammoniumtartrat mit Krystallpulver von l-Asparagin, so scheidet sich sofort reines d-Tartrat mit  $[\alpha]_D = 30.94^{\circ}$ aus. Asparagin gehört wie Na, NH,-Tartrat der Hemiedrie des rhombischen Systems Da übersättigte Lsgg, des d-Tartrats durch l-Salz nicht zum Krystallisieren gebracht werden, so muß das l-Asparagin krystallographisch dem d-Na, NH4-Tartrat bedeutend näher stehen als das l-Tartrat. Diese, als direkte Erweiterung der PASTEUR-GERNEZschen Methode zu betrachtende Trennungsweise ist begrenzt durch die Fälle, bei denen die Antipoden unter bestimmten Bedingungen keine racem. Doppelbindung miteinander einzugehen imstande sind. - Wegen des Isomorphismus von K, Na, NH4 etc. bewirkt opt. akt. Alkalisalz der Weinsäure in übersättigten Lsgg. des d,l-Na, NH4-Tartrats gleichfalls die Abscheidung von nur einer Komponente; als Impfkrystalle kann man benutzten Seignettesalz, K-Tartrat, Na-Tartrat, sowie saures, weinsaures K. Es scheidet sich stets dasjenige Tartrat aus, dessen Drehungsvermögen mit demselben Zeichen begabt ist, wie der benutzte Auf dem vorsichtig eingesenkten Krystall wächst das sich abscheidende Salz an; d-Na-Tartrat kann also z. B nur mit d-Na, NH4-Tartrat Schichtkrystalle bilden.

Da OH und H einander vertreten, ohne daß meist eine wesentliche Änderung in der Krystallform entsteht, so ist zu erwarten, daß die äpfelsauren Salze mit den entsprechenden Tartraten isomorph sind; in der Tat scheiden die übersättigten Lsgg. des d,l-Na,NH<sub>4</sub>-Tartrats beim Animpfen mit gepulverten Kryställchen des gewöhnlichen äpfelsauren Ammoniums ausschließlich das d-Salz aus. — Beim Einimpfen von aktivem K, NH<sub>4</sub>-Tartrat scheidet sich aus Na, NH<sub>4</sub>-Tartratlsg, die mit gleichem Drehungszeichen begabte Komponente ab; ersteres Salz krystallisiert monoklin, letzteres rhombisch. — Auch durch Kryställchen des opt.-akt. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Tartrates (monoklin) gelingt die Spaltung. Die Trennung der optischen Antipoden aus übersättigten d,l-Konglomeratlsgg. erfolgt somit auch, wenn die gelöste Substanz zum Impfstoffe im Verhältnis des Isodimorphismus steht. — Wegen der völligen Analogie zwischen dem Übersättigungszustande einer Lsg. und der Überkaltung eines Schmelzflusses wird es sicher gelingen, durch Impfen des letzteren mit iso-, bezw. isodimorphen Stoffen, auch hier eine Trennung herbeizuführen.

Die Trennung der Komponenten gelingt selbst mit Stoffen, die kein asymm. C-Atom besitzen. Es hat sich gezeigt, daß Glykokoll die Krystallisation der übersättigten Lsgg. des Asparagins sofort hervorruft; auch in nicht zu gering über-

sättigten Lsgg. von d,l-Na, NH<sub>4</sub>-Tartrat erzeugt Glykokoll Krystallisation. Obwohl, bezüglich des chemischen Baues, Glykokoll und Asparagin sehr nahe stehen, krystallisiert letzteres rhombisch hemiedrisch, während die Krystalle des ersteren nach allen bisher ausgeführten Messungen zur Holoedrie des monoklinen Systems gehören; wegen der Erscheinung der Triboluminescenz ist jedoch Wernadzky geneigt, die Glykokollkrystalle als rhombisch-hemiedrische zu betrachten, eine Vermutung, deren Beweis dem Vf. gelungen ist. — Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Glykokolls aus stark verd. A. wurden einzelne gut ausgebildete Prismen von 0,2—0,5 cm Seitenkante erhalten; diese Krystalle wurden durch Schütteln mit W. an der Oberfläche gereinigt u. in schwach übersättigte Glykokolllsgg. getaucht; nachdem die Seitenkante auf 0,5—1 cm angewachsen war, wusch u. trocknete man die Prismen u. pulverte sie einzeln. Von neun so erzeugten Mustern veranlaßten nur drei eine l-Asparaginlsg. zur Krystallisation, während die übrigen sechs sich direkt auflösten.

Dabei hat sich gezeigt, daß jeder Krystall, der einmal die Ausscheidung des l-Asparagins hervorgerufen hatte, bei weiteren Verss. stets wieder einwirkt; Krystalle bingegen, die zuerst wirkungslos waren, blieben auch später indifferent. — Durch Stoffe, die zu derselben Klasse wie Asparagin gehören (S, MgSO<sub>4</sub> + 7H<sub>2</sub>O; ZnSO<sub>4</sub> + 7H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub> + 7H<sub>2</sub>O, Hippursäure etc.), war eine Krystallisation nicht zu erzielen.

Aus den beobachteten Tatsachen ist zu entnehmen, daß Glykokoll in rhombischen Prismen der hemiedrischen Klasse krystallisiert; ferner, daß eine der enantiomorphen Modifikationen des Glykokolis in l-Asparaginlsgg. Krystallisation bewirkt, während die andere sich indifferent verhält, und schließlich, daß beim Impfen mit einzelnen Glykokollkrystallen d.l-Asparaginlsgg. nur in Form der einen Antipode krystallisiert. — Das inaktive d.l-Asparagin erhält man nach PIUTTI aus Maleinsäureanbydrid und alkoh. NH<sub>8</sub> im Rohr bei 105-110° u. Behandeln des Cu-Salzes mit H.S. Beim Impfen der Lsg. mit vereinzelten Glykokollkrystallen scheidet sich bald d-, bald l-Prod. aus; eine Voraussage ist nicht möglich, weil die Hemiedrie des Glykokolls nur in vollständig versteckter Form auftritt. Form, Geschmack oder Drehungszeichen des ausgeschiedenen Asparagins geben erst Aufschluß, mit welcher der beiden enantiomorphen Formen des Glykokolls man es zu tun hatte; geometrisch scheinen diese Formen völlig identisch zu sein. - Dieses Verf. ist wohl allgemein gültig; die Atzfiguren auf der Krystalloberfläche schließen die Holoedrie zwar sicher aus (BAUMHAUER), lassen aber die vorliegende enantiotrope Form nicht erkennen. -- Vermöge der beschriebenen Trennungsmethode ist man in der Lage, racem. Verbb. und d,l-Konglomerate zu unterscheiden; man impft die übersättigte Lsg. des zu prüfenden Körpers mit einer geeigneten Substanz (die nicht opt. akt. zu sein braucht); ist dann das abgeschiedene Krystallisat aktiv, so lag ein d,l-Konglomerat vor. - Vf. spricht zum Schluß über die gegenseitigen Beziehungen der physikalischen und chemischen Asymmetrie, sowie über die Entstehung der ursprünglichen optischen Aktivität der Stoffe, die ohne Mitwirkung eines organisierten Wesens denkbar ist, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 3035-46, 26/9, [14/7.] Moskau. Chem. Lab. d. Kais. Techn. Hochsch.) JOST.

H. N. Morse und B. Mears, Der osmotische Druck von Saccharoselösungen bei 15°. (Vergl. S. 400 und 769.) In der vorliegenden Abhandlung werden die Messungen des osmotischen Druckes bei 15° eingehend beschrieben und die Ergebnisse der bisherigen Messungen zusammenfassend besprochen. Die Ergebnisse der Messungsreihen III.—VI. sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Konz.	Reihe III. Drucke	Reihe IV. Drucke 4—5°		Reihe VI Drucke 15°
0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1,0	2,42 4,79 7,11 9,35 11,75 14,12 16,68 19,15 21,89 24,45	2,40 4,75 7,07 9,43 11,82 14,43 16,79 19,31 22,15 24,53	2,44 4,82 7,19 9,58 12,00 14,54 17,09 19,75 22,28 25,06	2,48 4,91 7,33 9,78 12,29 14,86 17,39 20,09 22,94 25,42
Gesamtdrucke	. 131,71	132,68	134,75	137,49
Differenzen	. 0,9	97 2,0	07 2,	74
Mittlerer molekularer osmotischer Druck	. 23.95	24,12	24,50	24,98
Differenzen	,	0,17 0,38 0,48		,
Mittlerer molekularer Gasdruck	00.00	22,65	23,09	23,50
Differenzen	′ ^ ′	,	,	,
Mittleres Verhältnis Osmot. : Gasdruck .	,	,		
Mittlerer Rotationsverlust (%)	,	1.45	0.22	0.10

nen mit cht;

Ech

Kry-H<sub>4</sub>O: nicht

donunio-

rikt

10

ipole

lein-

alter

mich

edri:

ode

mit

tte;

ist

80

ile ile

Ed.

26/9,

T.

ingen da

Er.

Disect

Die Summe der in jeder Versuchsreihe gemessenen Atmosphären (der Gesamtdruck) steigt mit der Temperatur, u. zwar bei den Reihen III. u. IV. um 0,97 Atm., den Reihen IV. und V. um 2,07 Atm. und bei den unter den günstigsten Bedingungen ausgeführten Messungen der Reihen V. und VI. um 2,74 Atm. Dabei ist zu beachten, daß die Temperaturintervalle nicht vollkommen gleich sind. Der durch Division des Gesamtdruckes durch die Summe der Zehntelnormalgewichtskonzz. (5,5) erhaltene mittlere molekulare osmotische Druck steigt von 23,95 Atm. (Reihe III.) bis 24,98 Atm. (Reihe VI.). Während der molekulare osmotische Druck zwischen 0 und 15° um 1,03 Atm. ansteigt, steigt der molekulare Gasdruck um 1,21 Atm. Betrachtet man aber das Intervall zwischen 4-5° (Reihe IV.) und 15° (Reihe VI.), so findet man, daß osmotischer Druck und Gasdruck nahezu um den gleichen Betrag (0,86, bezw. 0,85 Atm.) ansteigen. Dies zeigt, daß zwischen 5 und 15° der osmotische Druck gewichtsnormaler Saccharoselsgg. dem GAY-LUSSACschen Gasgesetz entspricht. (Amer. Chem. Journ. 40. 194—213. Aug. [25/5.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

F. Ferraboschi, Über ein Doppelsulfat von Guanidin und Aluminium. Die auf Veranlassung FENTONS unternommene Unters. zeigte, daß Al und Guanidin als Doppelsulfat von der Formel CN<sub>8</sub>H<sub>5</sub>·HAl(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O oder der doppelten Formel zusammentreten. Zur Herst. des Doppelsalzes löst man etwa äquivalente Mengen von Guanidincarbonat und krystallisiertem Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in W., fügt zur Guanidincarbonatlsg. tropfenweise verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum Aufhören des Aufschäumens, mischt dann die beiden Lsgg., filtriert, konzentriert und dunstet im Vakuumexsiccator ein. Kurze, hexagonale Prismen mit basischen Endflächen (nach A. Hutchinson). — Auch Ni gibt mit Guanidin ein Doppelsulfat. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 471—74. 16/7. [9/3.] Clare Coll. Cambridge.)

Alexander Rule, Die Einwirkung nitroser Gase auf Dicyclopentadien. (Forts. von Journ. Chem. Soc. London 89. 1339; C. 1906. II. 1403.) Beim Einleiten nitroser Gase in die gekühlte äth. Leg. von Dicyclopentadien (vgl. hierzu Wieland,

STENZL, S. 324) entsteht ein Gemisch des ψ-Nitrosits und des Dinitroderivates des KW-stoffs, das durch A. zerlegt werden kann. Das in k. A. unl. Dicyclopentadien-ψ-nitrosit (I.) bildet farblose Nadeln aus Chlf., F. 147°, unl. in Ä., Eg., l. in h. Toluol unter Grünfärbung, die beim Abkühlen wieder verschwindet; Br in Chlf. erzeugt ein Dibromid, F. 152° (Zers.), swl.; wird beim Erwärmen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers.; verwandelt sich beim Erhitzen mit A. und Anilin in Nitroisonitrosodihydrodicyclopentadien, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (II.), Nadeln aus Bzl., F. ca. 121°, in vielen Fll. l., swl. in

$$(CH_{\circ} \overset{\mathrm{CH}_{\circ} \cdot \mathrm{CH} \cdot \mathrm{CH}_{\circ} \times \mathrm{CH}_{\circ}$$

W.; letzteres zerfällt beim Kochen in NH<sub>2</sub>OH und ein Nitroketon, Prismen aus W., F. ca. 205° (Zers.). — Das aus dem ψ-Nitrosit beim Kochen mit Natriummethylat entstehende Nitromethoxydihydrodicyclopentadien bildet Tafeln aus PAe., F. 64°, ll. in organischen Fll.; l. in Alkali, durch SS., aber nicht durch CO<sub>2</sub>, wieder fällbar; liefert ein blaues ψ-Nitrol, das aber nur in Lsg. beständig ist. — Die in A. l. Dinitroverb. ist Nitrodihydrodicyclopentadienylnitrit, Krystalle aus A., F. 121°, da es beim Erwärmen mit verd. NaOH in die Na-Verb. des Nitrooxydihydrodicyclopentadiens, Na·C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N, Krystalle aus verd. A., übergeht, aus welcher durch SS. die halbfeste, freie Verb. entsteht; das ψ-Nitrol der Nitrooxyverb. ist nur in äth. Lsg. beständig. (Proceedings Chem. Soc. 24. 175. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1560—64. Aug. Liverpool. Univ. Organ. Lab.)

H. Ley und K. von Engelhardt, Ultraviolette Fluorescenz bei cyclischen Verbindungen. Im Anschluß an STABK (Physikal. Ztschr. 8. 81; C. 1907. I. 1238) und STARK, R. MEYER (Physikal. Ztschr. 8. 250; C. 1907. I. 1526) haben Vff. die Verbreitung ultravioletter Fluorescenz und ihren Zusammenhang mit Absorption und Konstitution an einer Anzahl von Mono- und Disubstitutionsprodd. des Benzols studiert. Gearbeitet wurde im wesentlichen nach STARK; als Spektralapp. diente der große STEINHEILsche Quarzspektrograph, zur Fluorescenzerregung eine Quecksilberdampflampe aus Quarz. Für die Aufnahme des Fluorescenzlichtspektrums wurden die Platten 15-30 Minuten belichtet; es erschienen zwischen den einzelnen Hg-Linien die Fluorescenzbanden; zur genauen Feststellung ihrer Lage wurde auch das Spektrum des Eisenbogenlichtes photographiert. -- Untersucht wurden vorläufig nur alkoh. Lsgg. in 0,005-n. Konzentration. Die Ergebnisse der Unterss. sind, zusammen mit den Resultaten anderer Forscher, in einer Tabelle vereinigt. Sämtliche Verss. bestätigen den von STARK nachgewiesenen Zusammenhang zwischen Fluorescenz und selektiver Absorption; nur bei Substanzen mit schwacher Fluorescenz erstreekt sich das ultraviolette Ende nicht ganz bis zur Absorptionsbande.

Als wichtigste Ergebnisse seien folgende hervorgehoben. Toluol und Propylbenzol zeigen eine bedeutend stärkere Fluorescenz als das Bzl., auch sind die für das Bzl. charakteristischen 4 Einzelbänder verschwunden, wie überhaupt das Vorhandensein einer Reihe von einzelnen Bändern im Spektrum gelöster Stoffe sich auf das Bzl. und seine unsubstituierten Kondensationsprodd. zu beschränken scheint. — Anilin fluoresciert bedeutend stärker als Bzl. (Einfluß der auxochromen Aminogruppe?). Entsprechend der stärkeren Fluorescenz des Naphthalins gegenüber Bzl. äußert auch das  $\beta$ -Naphthylamin eine bedeutend stärkere Wrkg. auf die Platte als Anilin; die auxoflore Wirksamkeit der NH<sub>2</sub>-Gruppe bekundet sich anscheinend nicht nur in der Verschiebung der Bänder, sondern auch in der Intensitätszunahme des Fluorescenzlichtes. — Die Chlorhydrate der beiden Basen zeigen deren Fluorescenz in abgeschwächtem Maße. Das Absorptionsband ist weiter vom Fluorescenz

band entfernt. — Dimethylanilin besitzt deutliche, aber wesentlich schwächere Fluorescenz als Anilin.

iea

ien-

ab.

Chile

Zers.

icyclo-

wl. in

H.NO

Waga.

methy

64°, Li

r fillly

m A

121, 4

rodicui-

ch 88. £

ith Le

ondon 8

FRANK.

iseden Te 7. 119

es VE i

Absorpts

der Bess

врр. бы

eine (ten

inekna

a cimin

warde sal

EL FULL

ters s

ngt Bit

by provis

Pinores=

od Prop

nd die =

dus Vo

toffe an

n schem

Amer

aber Br

latte 1

heinen

anahmi

luorer

sceni

3

Auch Hydroxyl- und Methoxylgruppe erweisen sich als auxoflor; Phenol und Anisol fluorescieren sehr stark; Benzoesäure dagegen nur schwach. Die Fluorescenz der Oxybenzoesäuren ist, entsprechend den Wrkgg. von OH-, bezw. COOH-Gruppe, schwächer als Phenol und stärker als Benzoesäure. Am stärksten fluoresciert die o-Verb. (bei Anwendung einer Quarzlampe mit bloßem Auge wahrnehmbar), schwächer die m-, sehr schwach die p-Verb. - Obgleich Anisol stärkere Wrkg. zeigt als Phenol, ist die Fluorescenz der Methoxybenzoesäuren schwächer als die der Oxysäuren (bei der p-Verb. überhaupt nicht nachweisbar). - Die Halogene wirken schwächend, und zwar um so mehr, je größer ihr Mol.-Gew. ist. - Chlorbenzol, mit zwei Bändern, hat recht starke Fluorescenz, Brombenzol, mit nur einem Band, wesentlich schwächere, und Jodbenzol, mit fast kontinuierlicher Absorption, gar keine Fluorescenz. — o-Chlorphenol fluoresciert deutlich. — Auffallenderweise ist die Wrkg. bei Benzonitril sehr stark, während Benzamid nicht fluoresciert; die NH<sub>2</sub>-Gruppe scheint also nur auxoflor zu wirken, wenn sie am Kern sitzt. — Die NO2-Gruppe wirkt hemmend auf die sichtbare Fluorescenz (KAUFFMANN). Nitrobenzol zeigt auch im Ultraviolett keine Fluorescenz; desgleichen fluorescieren nicht o- und p-Nitrophenol und o-Nitranilin, obgleich sie ausgesprochen selektiv absorbieren. - Weder Pyridin, noch Collidindicarbonsäureester zeigen deutliche Fluorescenz; Trimethylpyridindicarbonsäureester gibt ein äußerst schwaches Band. Der im festen Zustande sehr stark fluorescierende Dihydrocollidindicarbonsäureester zeigt auch in alkoh. Lsg. deutliche violette Fluorescenz und ein sehr intensives Band. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2988-95. 26/9. [13/8.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.)

C. Willgerodt und Rudolf Gartner, Zur Kenntnis der Derivate des o-Jod-ptoluidins und der o-Jod-p-nitrobenzoesäure mit ein- und mehrwertigem Jod. o-Jodp-toluidin und Derivate. Man gewinnt das o-Jod-p-toluidin, CaHa(CHa)(1)(J)(3). (NH<sub>2</sub>)<sup>(4)</sup>, durch Erwärmen von o-Jod-p-nitrotoluol mit FeSO<sub>4</sub> in W. + NH<sub>8</sub> und Isolieren über das salzsaure Salz. Die aus letzterem durch Soda oder NHs freigemachte Base bildet zollange, weiße Nadeln aus verd. A.; F. 37°; ll. in fast allen organischen Solvenzien, sehr beständig gegen Licht. Die Salze werden schon in der Kälte merklick von W. zerlegt. - C, H, NJ. HCl, lange, etwas dunkelgefärbte Nadeln aus stark HCl-haltigem W. -- (C,H,NJ)2H2SO4, glänzende Blättchen aus saurehaltigem W. - C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>NJ·HNO<sub>8</sub>, schön ausgebildete Rhomben; in W. etwas weniger l., als die genannten Salze. — Oxalat, (C7H8NJ)3C8H2O4, kleine Rhomben aus verd. A.; F. 103° unter Zers. — o-Jod p-acettoluid, CH<sub>s</sub>·C<sub>e</sub>H<sub>s</sub>J·NH·CO·CH<sub>s</sub>, durch Schütteln von Jodtoluidin mit Acetanhydrid; weiße, verfilzte Nadeln aus verd. A.; F. 130°; liefert bei der Oxydation mit KMnO4 in schwach alkal. Lsg. o-Jod-pacetaminobenzoesäure (s. u.). - Durch Einw. von Kaliumeyanat in W. auf Jodtoluidin in Eg. entsteht o-Jod-p-tolylharnstoff, CH<sub>8</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>J·NH·CO·NH<sub>2</sub>; Rhomben aus A.; F. 194°; wl. in A., Chlf., Bzl.; etwas leichter in sd. A. und Eg.

o-Jod-p-tolylnitrosoharnstoff, CH<sub>8</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>·J·N(NO)CO·NH<sub>2</sub>, aus Jodtolylharnstoff in Eg. durch NaNO<sub>2</sub>; gelbe, glänzende Nadeln aus Ä. durch PAe.; F. 99° unter Zers.; bräunt und zers. sich an der Luft bald. — p-Acettoluid-o-jodidchlorid, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·C(CH<sub>8</sub>)(J<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>)NH·COCH<sub>2</sub>, durch Einleiten von Cl unter Eiskühlung in die Lsg. von o-Jod-p-acettoluid in Eg. + wenig Chlf; gelbe Nadeln; zers. sich bei 100°. — Phenyl-p-acetaminotolyljodiniumhydroxyd, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(J<sup>III</sup>·OH)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)NH·COCH<sub>3</sub>, durch Verrühren des Jodidchlorids mit Quecksilberdiphenyl und W. + wenig Bzl. bei 40—50°, Filtrieren, Zusetzen von KJ und Behandeln des Jodiniumjodids mit Ag<sub>2</sub>O und W.; man erhält so eine stark alkalisch reagierende Lsg. der Base. — Jodid,

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(J<sup>III</sup>·J)C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>8</sub>)NH·COCH<sub>8</sub>, aus der Basenlsg. durch KJ; hellgelbe Nadeln aus verd. A.; F. 145°; wird an der Luft allmählich dunkel. — Bromid, C<sub>15</sub>H<sub>45</sub> ONJBr, weiße Säulen aus W. oder A.; F. 159,5—160°. — Pyrochromat, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(J<sup>III</sup>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>8</sub>)NH·COCH<sub>8</sub>]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, rötlichbraun; beginnt bei 80° sich zu zers. — Chloroplatinat, (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ONJ·Cl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, sehr kleine, gelbe Kryställchen aus verd. A.; beginnt bei 110° sich zu zers. und schm. unter Schäumen bei 125°.

o-Jod-p-nitrobenzoesäure, NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>J·COOH, durch 6-8 stdg. Erhitzen auf 110 bis 115° von o-Jod-p-nitrotoluol mit HNO<sub>8</sub> (1,28); zentimeterlange, schwach gelbe Nadeln aus h. W.; F. 142°; ll. in fast allen organischen Solvenzien; etwas weniger l. in k., ll. in h. W. Ziemlich starke S.; gibt durch Oxydation mit rauchender HNO<sub>3</sub> o Jodoso-p-nitrobenzoesäure, durch Reduktion mit SnCl<sub>2</sub> + Eg. o-Jod-paminobenzoesäure. - Ag. C, H, O, NJ, weiße Nadeln aus W., die sich an der Luft, besonders im nassen Zustande, schnell bräunen. - Ba(C, HaO4NJ)3 + H2O, durch Kochen der S. in W. mit BaCO<sub>2</sub>. — Methylester der o-Jod-p-nitrobenzoesäure, NO<sub>2</sub>. CaHaJ·COOCHs, durch Kochen der S. mit Methylalkohol + 40/0 HCl; lange Nadeln aus A.; F. 89°. - Athylester, durch Erhitzen der S. mit A. + H2SO4; große, stark glänzende Säulen; F. 44°. — o-Jod-p-nitrobenzoylchlorid, NO, C, H, J-COCl, durch Erwärmen der S. mit PCls; gelbe Nadeln aus Bzl.; besitzt keinen stechenden Geruch; Kp., 196°; wird durch k. W. langsam, durch h. schneller zers. - Amid, NO. · CaHaJ·CO·NHa, durch Einw. von Ammonium carbonat auf das Chlorid, gelbliche, rhombische Krystalle aus A.; F. 205°. - o-Jod-p nitrobenzophenon, NO. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>J·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus dem Säurechlorid, Bzl. und AlCl<sub>8</sub> unter Zusatz von kleinen Mengen Lg.; kleine, zu Büscheln zusammengesetzte Nadeln aus verd. A.; F. 90 bis 91°. — Oxim, NO. CaHaJ. C(: N.OH)CaHa, durch 6-stdg. Erhitzen auf 130° des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und wenig A.; kleine Säulen aus A.; F. 161 bis 161,5°.

Beim Kochen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge erhält man nicht das Oxim, sondern p-Nitrophenylindoxazen (I.):

$$NO_{2} \underbrace{J}_{HO} \stackrel{C \cdot C_{0}H_{5}}{N} + NaOH = NaJ + H_{2}O + (L) NO_{2} \underbrace{C \cdot C_{0}H_{5}}_{N}$$

Die Substanz bildet kleine Rhomben aus A.; F. 139°. — p-Nitrobenzoesäure-ojodidchlorid, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(NO<sub>2</sub>)(COOH)J<sup>III</sup>·Cl<sub>2</sub>, durch Einleiten von Cl in die Chlf.·Lsg. von o-Jod-p-nitrobenzoesäure; gelbe, an der Luft ziemlich beständige Nadeln; wl. in organischen Solvenzien; wird durch W. oder Lauge leicht in die Jodososäure verwandelt:  $C_8H_9(NO_9)(COOH)J\cdot Cl_9 + H_9O = C_8H_9(NO_9)(COOH)J^{III}O + 2HCl$ . Man kann diese o-Jodoso p-nitrobenzoesäure, C<sub>1</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>NJ, auch herstellen durch Aufkochen von o-Jod-p-nitrobenzoesäure mit rauchender HNOa; sie bildet weiße, verfilzte Nadeln aus viel h. W., bezw. Rosetten aus h. Ameisensäure; der F. wechselt je nach der Darst. (190, 196, 201°); wl. in Eg., sonst fast in allen Solvenzien unl. Zers., in W. suspendiert, Carbonate unter Aufbrausen; die farblose S. löst sich in verd. Alkalien wie in Sodalsg. mit hellgelber Farbe und wird durch Mineralsäuren wieder gefällt; gleichfalls fällt sie wieder aus beim Verdünnen der gelben Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; beim Erwärmen zers. sich letztere Lsg. unter Jodabscheidung. Mit Anilin und Eg. erwärmt, gibt die S. eine rote Lsg., die bei Zusatz von W. grün fluoresciert. Durch Einw. von Acetanhydrid wird o-Jod-p-nitrobenzoesäure zurückgebildet; bei längerem Kochen mit NaOH + etwas A entsteht Jodsäure, o Jod-pnitrobenzoesäure und o-Nitrobenzoesäure:

Na-Salz der o-Jodoso-p nitrobenzoesäure, Na-C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>8</sub>NJ; braune Blättchen. — Ag·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>NJ, kleine Nadeln aus h. W. verpufft, auf Pt-Blech erhitzt, unter Jodausscheidung. -- Ba(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>NJ)<sub>8</sub>, gelbliche Nadeln aus W. -- Cu(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>NJ)<sub>8</sub>; hellgrüner, amorpher Nd.; swl. — Pb(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>NJ)<sub>2</sub>, gelbliches Pulver. — Den Methylester der o-Jodoso-p-nitrobenzoesäure, CaH3(NO3)(JO)COOCH3, erhält man beim Einleiten von HCl in eine methylalkoh. Suspension von Jodonitrobenzoesäure; kleine, verfilzte Nädelchen aus W.; F. 180-181°. - Durch Einleiten von Cl in die Lsg. von Jodnitrobenzoesäureester in Chif. - etwas Lg. bildet sich das Jodidchlorid des Esters, CaH<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)(COOCH<sub>2</sub>)J<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>; schwach gelber, krystallinischer Nd.; liefert beim Verreiben mit verd. NaOH Jodosonitrobenzoesäure. — o-Jodo-p-nitrobenzoesäure, NO2 · C6H2(JO2)COOH, aus Jodososäure durch KMnO4 in saurer Lsg., oder besser durch Kochen mit Natriumhypochloritlsg. + wenig Eg.; weiße Nadeln aus h. W.; F. 205° unter schwachem Knall; zll. in Eg. und h. W.; swl. in A., A., Bzl.; ist weit stärker als die Jodososäure; besitzt sauren Geschmack. — Ag-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>NJ, kleine Nädelchen aus viel h. W.; explodiert heftig beim Erhitzen. — Pb·(C, H, O, NJ), hellgelber, amorpher Nd.; swl.

Gibt man pulverisiertes KMnO<sub>4</sub> zu o-Jod-p-acettoluid (s. o.) und MgSO<sub>4</sub> in W. und erwärmt 6—8 Stdn. auf 70–80° (Bad), so erhält man o-Jod-p-acetaminobenzoesäure, COOH·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>J·NH·COCH<sub>3</sub>; weiße Nadeln aus h. W.; F. 213—214°; ll. in Eg., A.; weniger l. in Chlf. — Beim Kochen mit konz. HCl tritt Verseifung ein; durch Behandeln des entstaudenen Chlorhydrats mit Na-Acetat gewinnt man o-Jod-p-aminobenzoesäure, NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>J·COOH. Dieselbe S. bildet sich bei der Reduktion von o-Jod-p-nitrobenzoesäure mit SnCl<sub>2</sub> + Eg.; Nadeln aus A. durch h. W.; F. 180° unter Zers.; ll. in A., Ä., Chlf.; wl. in h. W.; färbt sich an der Luft leicht braun. — C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NJ·HCl, gut ausgebildete Säulen aus säurehaltigem W.; bräunt sich an der Luft schnell. — Ag·C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NJ, kleine Nädelchen aus h. W.; schwärzt sich am Licht rasch. — Methylester, NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>J·COOCH<sub>8</sub>, durch Kochen des salzsauren Salzes in Methylalkohol; Nadeln aus verd. A.; F. 112°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2813—26. 26/9. [10,8.])

J. P. Van Loon, Die Umwandlung von Hydrazotoluol in Tolidin. Ahnlich wie früher (Rec. trav. chim Pays-Bas 23, 62; C. 1904. I. 792, 793) die Umwandlung des Hydrazobenzols in Benzidin, wurde jetzt die Umlagerung des o-Hydrazotoluols zu o-Tolidin, C<sub>0</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>8</sub>)<sup>3</sup>(NH<sub>9</sub>)<sup>4</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>8</sub>)<sup>3</sup>(NH<sub>2</sub>)<sup>4</sup>, quantitativ untersucht. Abgewogene Mengen o-Hydrazotoluol wurden längere Zeit hindurch der Einw. von HCl unterworfen, einmal in Ggw. von CO, bei gewöhnlicher Temp., ein zweites Mal unter Erwärmen, ein drittes Mal ohne CO2, ein viertes Mal in Ggw. von A. Das gebildete o-Tolidin wurde in das wl. Sulfat übergeführt und gewogen. Bei den bei gewöhnlicher Temp. ausgeführten Verss, wurden etwa 93% des angewandten o-Hydrazotoluols in o Tolidin verwandelt, wogegen, wenn die Umlagerung unter Erwärmen vor sich ging, nur ca. 88% umgesetzt wurden u. als Nebenprod. 2-3% o Azotoluol und ebensoviel o-Toluidin sich bildete. — o-Hydrazotoluol krystallisiert aus A. in weißen Blättchen vom F. 162°; von o-Tolidinsulfat lösen sich bei gewöhnlicher Temp. 0,12 g in 100 ccm W. (Chemisch Weekblad 5. 689-98. 12/9. Groningen. I. chem. Univ.-Lab.) HENLE.

700

Me

tje

TOL

rd i

Mi

ick

Franz Sachs und Hans Kantorowicz, Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf arsenige Säure. Beim Eintragen von arseniger Säure, welche in Ä. praktisch unl. ist, in GRIGNARDsche Lsgg. erfolgt eine Rk. unter Erwärmung und Verschwinden der S. Die Rk. verläuft nicht einheitlich, je nach der metallorganischen Komponente entstehen verschiedene Endprodd. So liefert Phenylmagnesiumbromid in der Kälte Diphenylarsenoxyd, bei längerer Einw. erhöhter Temp. Tri-

phenylarsin, p-Tolylmagnesiumbromid Tritolylarsin und Benzylmagnesiumbromid eine Verb. von der wahrscheinlichen Zus. (CaHs. CHo). As.OH + HoO. Trägt man in eine äth. Lsg. von Phenylmagnesiumbromid As, O, ein, so scheidet sich beim Stehen eine anscheinend krystallinische Mg-Verb. aus. Kocht man nun 1/2 Stde. auf dem Wasserbade, so erhält man nach dem teilweisen Abdampfen des Ä. und der Zers. mit W. und Essigsäure das Diphenylarsenoxyd, (CaHb), As.O. As(C, Hz); Nadeln (aus Ä.). - Wird nach dem Eintragen der S. die wie oben erhaltene äth. Lsg. 3 Stdn. gekocht, so entsteht das Triphenylarsin, AsC18 H15; Nadeln (aus A.), F. 60,5°; l. in w. A.; sll. in A., Chlf. etc. - Kocht man eine äth. Lsg. des aus Benzylmagnesiumchlorid und As, Oa erhaltenen Reaktionsprod., so erhält man eine Verb, von der wahrscheinlichen Zus. (Ca Ha. CHa) As. OH + HaO; Blättchen aus A., F. 215-216°. - p-Tolylmagnesiumbromid und As<sub>2</sub>O<sub>8</sub> werden in A. zur Rk. gebracht und die Lsg. 3 Stdn. gekocht. Es wird durch Zers. des Reaktionsprod. das Tri-p-tolylarsin, As · C21H21, erhalten, Krystallwarzen aus A., F. 146°. (Ber. Disch. Chem. Ges. 41, 2767-69, 26/9, [10/8.] Berlin. Chem. Inst. SCHMIDT. d. Univ.)

Julius Troeger und Adolf Prochnow, Weitere Beiträge zur Kenntnis der arylsulfonierten Acetonitrile. II. Kondensationen dieser Nitrile mit aromatischen Aldehyden, bezw. Amylnitrit und Natriumäthylat. (Forts. von Troeger, Lindner, S. 505.) Einen weiteren Beweis für die Beweglichkeit der H-Atome in arylsulfonierten Acetonitrilen bildet ihr Verhalten gegen aromatische Aldehyde und gegen Amylnitrit und Na-Äthylat; die Rkk. erfolgen wie bei dem Benzylcyanid folgendermaßen:

$$\begin{array}{c} C_{e}H_{5}COH + R \cdot SO_{3} \cdot CH_{2}CN = C_{e}H_{5}CH : C(SO_{3} \cdot R)CN + H_{2}O \text{ und} \\ C_{5}H_{11}ONO + R \cdot SO_{2} \cdot CH_{2}CN + NaOC_{2}H_{5} = \\ C_{5}H_{11}OH + C_{3}H_{5}OH + NaON : C(SO_{3} \cdot R)CN. \end{array}$$

Aryl- u. RSO<sub>2</sub>-Gruppen im Verein mit ·CN (weniger im Verein mit ·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, bezw. ·CONH<sub>2</sub>) üben demnach einen ähnlichen Einfluß wie ·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, bezw. CH<sub>2</sub>CO,

die eine CH,-Gruppe umgeben.

Experimenteller Teil. Zur Darst. der arylsulfonierten Acetonitrile wurde das fein zerriebene, mit wenig A. durchfeuchtete sulfinsaure Salz mit der berechneten Menge Monochloracetonitril im Rohr im Wasserbad erhitzt, der Rohrinhalt mit wenig W. ausgesüßt und aus A. krystallisiert. Zur Kondensation mit den Aldehyden wurde das in wenig W. suspendierte Nitril nach Zusatz der berechneten Menge Aldehyd und 1-2 Tropfen wss. NaOH und wenig A. (zum Lösen des Aldehyds) schwach erwärmt; die Fl. färbt sich bei der Kondensation. Alle erhaltenen Kondensationsprodd. sind farblos bis gelb, nur die mit Dimethylaminobenzaldehyd erhaltenen sind prächtig rot. - Aus Benzolsulfonacetonitril: Benzalbenzolsulfonacetonitril (α-Benzolsulfonzimtsäurenitril), C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS = C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>CH: C(SO<sub>2</sub>·C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>) CN; weiße Nadeln (aus A.), F. 135°. - Salicalbenzolsulfonacetonitril (a. Benzolsulfonoxyzimtsäurenitril),  $C_{15}H_{11}O_{8}NS = HO \cdot C_{6}H_{4} \cdot CH : C(SO_{3} \cdot C_{6}H_{6})CN$ ; mikrokystallinische Nadeln (aus wss. A.), F. 160°. — Anisalbenzolsulfonacetonitril (α-Benzolsulfonmethoxyzimtsäurenitril), C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>NS = CH<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH: C(SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CN; gelbe Nadeln (aus A.), F. 113°. — p-Nitrobenzalbenzolsulfonacetonitril, (α-Benzolsulfonnitrozimtsäurenitril), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S = NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH: C(SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CN; gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus A.), F. 159°. — Connamalbenzolsulfonacetonitril, Con H., O. NS CaH5CH: CH. CH. C(SO2. CBH5)CN; aus Benzolsulfonacetonitril, Zimtaldehyd u. viel A.; gelbe Nadeln (aus A), F. 146°.

Aus p-Toluolsulfonacetonitril: Benzal- $\beta$ -toluolsulfonacetonitril ( $\alpha$ -Toluolsulfonzimtsäurenitril),  $C_{16}H_{19}O_2NS = C_6H_5CH: C(SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)CN$ ; zu Büscheln

vereinigte weiße Nadeln (aus A.), F. 114°. — Salical-p-toluolsulfonacetonitril (α-To $luol sulfonoxyzimts \"{a}urenitril), \ C_{16}H_{13}O_{3}NS \ = \ HO \cdot C_{6}H_{4} \cdot CH : C(SO_{3} \cdot C_{6}H_{4} \cdot CH_{3})CN;$ Krystalle, F. 152°. — Anisal-p-toluolsulfonacetonitril ( $\alpha$ -Toluolsulfonmethoxyzimtsäurenitril),  $C_{17}H_{15}O_8NS = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_8)CN$ ; schwach gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus A.), F. 110°. — p-Nitrobensal-p toluolsulfonacetonitril  $(\alpha$ -Toluolsulfon-p-nitrozimtsäurenitril),  $C_{16}H_{13}O_4N_9S = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH)$ CH<sub>9</sub>)CN; gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 198°, wl. in A. — Aus Zimtaldehyd u. p-Toluolsulfonacetonitril entstand ein öliger Körper von nicht konstantem F.

Aus eta-Naphthalinsulfonacetonitril: Benzal-eta-naphthalinsulfonacetonitril (Naphthalinsulfonzimtsäurenitril),  $C_{19}H_{18}O_2NS = C_6H_5CH : C(SO_2 \cdot C_{10}H_7)CN$ ; Nadeln, F. 122°. — Salical-β-naphthalinsulfonacetonitril (Naphthalinsulfonoxyzimtsäurenitril),  $C_{19}B_{18}O_8NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_{10}H_7)CN$ ; mikrokrystallinische Nadeln (aus Bzl.), F. 173°, unl. in A., l. in Chlf. u. Bzl. — Anisal-β-naphthalinsulfonacetonitril (Naphthalinsulfonmethoxyzimtsäurenitril),  $C_{90}H_{16}O_8NS = CH_8O \cdot C_8H_4CH : C(SO_2 \cdot$ C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>)CN; hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 117°. — p-Nitrobenzal-β-naphthalinsulfonacetonitril (Naphthalinsulfonnitrozimtsäurenitril),  $C_{19}H_{12}O_4NS = NO_2 \cdot C_6H_4CH : C$ (SO<sub>3</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)CN; gelbe Nadeln (aus Essigester), F. 187°, wl. in A. — Cinnamal- $\beta$ -naphthalinsulfonacetonitril,  $C_{21}H_{15}O_2NS = C_6H_5CH: CH: CH: C(SO_2 \cdot C_{10}H_7)CN$ ;

gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 157°, sll. in A.

the

obe

1

DE .

( = )

Alb

oda

业

(05

idyl gust

C,E,

J/w

tall:

ifee

viè

date

per 8=

rid

1101

gio

Aus p-Brombenzolsulfonacetonitril: Benzal-p-brombenzolsulfonacetonitril (Brombenzolsulfonzimtsäurenitril),  $C_{15}H_{10}O_2NBrS = C_8H_8CH : C(SO_2 \cdot C_8H_4Br)CN;$ Nadela (aus A.), F. 119°. - Salical-p-brombenzolsulfonacetonitril (Brombenzolsulfonoxyzimtsäurenitril), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>NBrS = HO·C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>CH: C(SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br)CN; Nadeln (aus A.), F. 143°; wl. in A. - Anisal-p-brombenzolsulfonacetonitril (Brombenzolsulfon $methoxyzimts \"{a}urenitril), C_{16}H_{12}O_3NBrS = CH_8O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Br)CN; schwach$ gelbe Krystalle (aus A.), F. 146°. - p-Nitrobenzal-p-brombenzolsulfonacetonitril (Brombenzolsulfonnitrozimtsäurenitril),  $C_{16}H_9O_4N_2BrS = NO_2 \cdot C_6H_4CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Br)$ CN; gelbe Krystalle (aus Essigester u. A.), F. 210°. — Cinnamal-p-brombenzolsulfonacetonitril,  $C_{17}H_{19}O_2NBrS = C_6H_5CH : CH \cdot CH : C(SO_3 \cdot C_6H_4Br)CN$ ; gelbe Nadeln (aus A. und Essigester), F. 176°, wl. in A.

Zur Kondensation mit Amylnitrit und Na-Äthylat wurden die fein zerriebenen arylsulfonierten Acetonitrile mit alkoh. Na Athylat (1 Atom Na auf 1 Mol. Nitril) gelöst, mit Eis gekühlt, mit Amylnitrit versetzt, längere Zeit auf Eis stehen gelassen und der Nd. des Na-Salzes des Oxims angesäuert u. ausgeäthert; teilweise enthält das Filtrat auch noch Na-Salz des Oxims gelöst. Die Oxime sind rein weiß, lassen sich aus viel h. W. umkrystallisieren, lösen sich in Alkalien zu gelb gefärbten Salzen; die Legg. der neutralen Na-Salze geben mit AgNO3 gelbe Silbersalze, mit Bleiacetat gelbe Bleisalze; mit Alkylhalogenen und Säurechloriden entstehen aus dem Na-Salz Oximäther und Oximester. — Isonitrosoverb. des Benzolsulfonformylcyanids,  $C_8H_6O_8N_2S = HON: C(SO_2 \cdot C_6H_6)CN$ ; weiße Krystalle (aus W.), F. 140°. — Na-Verb. Na·C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>N<sub>9</sub>S; gelbes Pulver. — Isonitrosoverb. des p-Toluolsulfonformylcyanids, C9H8O3N3S; weiße Krystalle, F. 129°. — Na·C9H7O3N2S; gelbes Pulver. — Isonitrosoverb. des β-Naphthalinsulfonformylcyanids, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S; weiße Krystalle, F. 80°. - Na · C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S; gelbes Pulver. - Isonitrosoverb. des p-Brombenzolsulfonformylcyanids, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>BrS; weiße Krystalle, F. 163°. — Na·C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>BrS; gelbes Pulver. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 123-38. 1/8. Pharmaz.-chem. Lab. d. BLOCH. Techn. Hochschule. Braunschweig.)

Thomas Slater Price and Douglas Frank Twiss, Über die Darstellung von Disulfiden. Teil II. Einwirkung von Alkalien auf Natriumalkylthiosulfate. (I. Teil: Journ. Chem. Soc. London 91. 2021; C. 1908. I. 1173.) Bei Übertragung der Methode auf die Darst. von Nitrobenzyldisulfiden fanden die Vff., daß der Zusatz von Alkali, vornehmlich Natriumcarbonat, zur Lsg. des Nitrobenzylthiosulfats eine mehr oder minder rasche Fällung des betreffenden Nitrobenzyldisulfids verursachte (vgl. das folgende Ref.). Bei Anwendung dieser Rk. auf Natriumäthyl- u. Natriumbenzylthiosulfat zeigte sich, daß in wss. Lsg. das Hauptprod. auch hier Äthyl-, bezw. Benzyldisulfid,  $C_2H_5S \cdot SC_2H_5$ , bezw.  $C_6H_5CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2C_6H_5$ , ist; die Hauptrk. erfolgt wahrscheinlich nach der ersten der nachstehenden Gleichungen. Die Reste RS— setzen sich teilweise zusammen zu RS · SR, ein Teil, besonders bei der Benzylverb., wird oxydiert, aus Natriumbenzylthiosulfat entstehen merkliche Mengen Benzoesäure,  $C_6H_5 \cdot CO_2H$ , und Thiobenzoesäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot SH$ , möglicherweise auch etwas Thiobenzoyldisulfid,  $C_6H_5 \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot C_8H_5$ . Ein Mercaptangeruch rührt wahrscheinlich von der Einw. von NaOH auf einen kleinen Teil  $C_0H_5CH_2 \cdot S \cdot$  her (Disulfid wird von wss. NaOH nicht angegriffen). Als anorganische Prodd. entstehen Sulfit, Sulfid und Sulfat. Die wahrscheinlich sehr verwickelte Rk. verläuft hauptsächlich in den folgenden Phasen:

$$\begin{array}{l} 3\,C_{6}H_{5}\cdot CH_{2}\cdot S_{2}O_{3}Na \,+\, 3\,NaOH \,=\, 3\,C_{6}H_{5}\cdot CH_{2}\cdot S\cdot \,+\, 3\,Na_{2}SO_{8} \,+\, 3\,HO\cdot, \\ 2\,C_{6}H_{5}\cdot CH_{2}\cdot S\cdot \,=\, (C_{6}H_{5}\cdot CH_{2})_{2}S_{2}, \\ C_{6}H_{5}\cdot CH_{2}\cdot S\cdot \,+\, 3\,HO\cdot \,+\, NaOH \,=\, C_{6}H_{5}\cdot CO\cdot SNa \,+\, 3\,H_{2}O \end{array}$$

(weiter  $C_6H_5 \cdot CO \cdot SNa + NaOH = C_6H_5 \cdot CO_9Na + NaSH$ , Oxydation des Sulfits durch  $HO \cdot$  zu Sulfat etc.).

Die von Gutmann (S. 32) bei der Äthylverb. in alkoh. Lsg. (mit KOH) angenommene Zwischenverb. Thioäthylhydroperoxyd, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·S·OH, dürfte Diäthyldisulfid gewesen sein, welches die Vff. aus der entsprechenden Lsg. in geringer Ausbeute isolieren konnten, und welches auch die von Gutmann angeführten Rkk. gibt. (Oxydation von Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> zu Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> und Mercaptan; B. von KSCN mit K<sub>2</sub>S und KCN.)

Der Mechanismus der Einw. von Alkali auf Natriumalkylthiosulfate dürfte sich mit der Natur der letzteren ändern. So gibt die Äthylverb. mit KOH weder in wss., noch in alkoh. Lsg. Sulfid, die Benzylverb. dagegen in beiden; in alkoh. Lsg. der Benzylverb. entsteht merklich Mercaptan, in wss. Lsg. viel weniger, in alkoh. Lsg. kein Sulfat (GUTMANN), in wss. Lsg. erfolgt Oxydation des Sulfits zu Sulfat. Bei Zusatz von reduzierendem Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>3</sub> steigt die Ausbeute an Disulfid, und dieses ist farblos. (Proceedings Chem. Soc. 24. 179. [29/6.]; Journ. Chem. Soc. London 93. 1395—1400. Juli. Munic. Techn. School. Birmingham.)

BLOCH.

Thomas Slater Price und Douglas Frank Twiss, Über die Darstellung von Disulfiden. Teil III. Nitrobenzyldisulfide. Durch Einw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>8</sub> auf Natriumnitrobenzylthiosulfate entstehen die betreffenden Nitrobenzyldisulfide, langsam und reiner beim Stehen, rascher und unreiner beim Erwärmen; ähnlich verlaufen die Rkk. bei anderen Thiosulfaten (vgl. das vorstehende Ref). Sogar bei Abwesenheit von Alkali setzen Lsgg. von p-Nitrobenzylthiosulfatnatrium langsam Nitrobenzyldisulfid ab. Beim Erwärmen der Gemische der o-Verb. entsteht Geruch nach o-Nitrobenzylmercaptan, die NO<sub>2</sub>-Gruppe in o-Stellung setzt also der B. des Disulfids eine sterische Hinderung entgegen. — Mit NaHCO<sub>3</sub> scheidet sich nicht das betreffende Disulfid ab; bei der Elektrolyse damit entsteht ein brauner, sandiger Nd. des p-Disulfids. Auch beim Einleiten von CO<sub>3</sub> während der Elektrolyse war der Nd. stark gefärbt. Elektrolyse in schwefelsaurer Lsg. gab kein bestimmtes Resultat. Bei der Elektrolyse der o-Verb. entstand nur eine geringe Menge des Mercaptans (auch sterische Hinderung). — Auch die drei Natriumnitrobenzylthiosulfate wurden isoliert.

Natrium-p-nitrobenzylthiosulfat,  $Na \cdot C_7 H_8 O_5 NS_3 = NO_2 \cdot C_8 H_4 \cdot CH_2 \cdot S_2 O_3 Na$ ; aus 20 g p-Nitrobenzylchlorid mit 30 g  $Na_2 S_2 O_3$  in 60 ccm A. und 60 ccm W. bei

1-stünd. Kochen; Krystalle (aus A.); gibt, isoliert oder roh, bei 2-tägigem Stehen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>8</sub> p-Nitrobenzyldisulfid, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>9</sub>S<sub>2</sub> = (NO<sub>2</sub>·C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·S·)<sub>2</sub>; hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 126,5°, ll. in h. A., sll. in Pyridin; die alkob. Lsg. gibt mit alkob. KOH tief blutrote Färbung. — Natrium-m-nitrobenzylthiosulfat; hellgelbes Pulver mit schwach grüner Fluorescenz, krystallisiert mit 1H<sub>2</sub>O aus 90 % a.; gibt mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> m-Nitrobenzyldisulfid, hellgelbe Krystalle (aus A.), F. 103°. — Natrium-o-nitrobenzylthiosulfat, hellgelbes, krystallinisches Pulver. — o-Nitrobenzyldisulfid, hellgelbe Krystalle (aus A.), F. 109,5°. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1401—5. Juli. Chem. Department. Munic. Techn. School. Birmingham.) BLOCH.

Horace Finnemore, Die Bestandteile des kanadischen Hanfes. Teil I. Apocynin. Der wichtigste Bestandteil der Wurzel des kanadischen Hanfes (Apocynum cannabinum), das Apocynin ist mit dem Acetovanillon identisch, was durch die Synthese aus Vanillin (vgl. folg. Ref.) bewiesen wird. Zu seiner Isolierung extrahiert man die zerkleinerte Droge mit h. 90% ig. A., verjagt den A. vollständig, kocht den Rückstand mit W. aus und schüttelt die wss. Lsg. mehrfach mit A.; die äth. Lsg. hinterläßt beim Eindampfen das Apocynin, das in einer Ausbeute von 0,2% erhalten wird. C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> bildet farblose Prismen aus h. W., F. 115° (korr.) u. destilliert bei ca. 300° fast unzers., ll. in b. W., A., Å., Chlf., wl. in k. W., unl. in PAe.; enthält eine CH3O-Gruppe; l. in k. Alkali, aus dem es durch CO, gefällt wird; gibt mit FeCl<sub>s</sub> eine tief blauviolette Färbung. K-Verb., K·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1½H<sub>2</sub>O, farblose Nadeln aus feuchtem A. + Amylalkohol, wenig beständig. - Acetylverb., C11H12O4, aus 2 g Apocynin beim 4-stdg. Kochen mit 10 g Essigsäureanbydrid und 2 g Natriumacetat, farblose Nadeln aus verd. A., F. 57º (korr.) - Benzoylverb., C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, nach Schotten-Baumann dargestellt, bildet Nadeln aus verd. A., F. 106° (korr.). — Methyläther, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus 4 g Apocynin beim 2-stdg. Kochen mit 4 g CH<sub>8</sub>J und Natriummethylat (aus 0,6 g Na) in Methylalkohol, fast rechtwinklige, farblose Prismen aus verd. A., F. 51° (korr.). — Das Oxim ist ein krystallinisch erstarrendes Öl vom F. ca. 80-90°. — Phenylhydrazon, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 126° (korr.). — Semicarbazon, CioHiBO3Ns, farblose Prismen aus verd. A., F. 166° (korr.). — Verss. zur Darst. von Apocynin nach den Synthesen von NEITZEL und Otto (Tiemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2863) verliefen nach der ersteren ergebnislos, nach der anderen wurde nur eine geringe Ausbeute erzielt. (Proceedings Chem. Soc. 24. 171. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1513-19. August. FRANZ. GUYS Hospital. Pharmazeut. Lab)

此

ali.

õto)

8 3:

E 521

der a

验

disc

appdis.

OCH.

粉草

drilli

n m

mà

ente

Dags

es Dibit du

do.

lthio

801

Horace Finnemore, Eine neue Synthese des Apocynins (vgl. vorst. Ref.). Das Prod. der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Benzoylvanillin (I.) liefert bei der Hydrolyse Benzoylapocynol (II.), das sich mit Chromsäure zu Benzoylapocynin (III.) oxydieren läßt, aus dem verd. Alkali 4-Oxy-3-methoxyacetophenon (IV.) frei macht, das mit dem natürlichen Apocynin identisch ist.

Man setzt unter Umschütteln eine äth. Lsg. von 25,6 g Benzoylvanillin (I.) zu Methylmagnesiumjodid (aus 2,4 g Mg und 14,2 g CH<sub>8</sub>J in 80 ccm Ā.), kocht das Gemisch <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stde., zers. das Prod. mit Eis und verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und extrahiert mit Ä.; das entstandene Benzoylapocynol, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (II.), bildet farblose, rhombische Prismen aus A., F. 128° (korr.). — Beim Kochen von 8,3 g Benzoylapocynol mit 3 g KOH

in 120 ccm W., Einleiten von CO<sub>2</sub> und Ausäthern erhält man Apocynol (4-Oxy-3-methoxyphenylmethylcarbinol), C<sub>0</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> = CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(OH)·CH(OH)·CH<sub>3</sub>, rhombische Tafeln aus A., F. 101° (korr.), zl. in W., ll. in Alkali, gibt mit FeCl<sub>8</sub> Blaufärbung; bei der Reduktion von Apocynin mit Na-Amalgam entsteht nur wenig Apocynol, das Hauptprod. bildet Krystalle, F. 185—190°, und ist wahrscheinlich ein Pinakon. — Zur Oxydation trägt man langsam 6,5 g Benzoylapocynol in das Gemisch der Lsg. von 10 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 100 ccm W. und 10 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter ständigem Schütteln bei allmählich steigender Temp. ein und kocht dann noch 2 bis 3 Min.; Benzoylapocynin, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (III.), bildet Nadeln aus verd. A., F. 106° (korr.), und liefert beim Kochen mit verd. NaOH Apocynin (IV.). (Proceedings Chem. Soc. 24. 171—72. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1520—24. August. Guys Hospital. Pharmazeut. Lab.)

Willis Stose Hilpert, Stereoisomere Chloriminosäureester. Die Resultate der vorliegenden Unterss. sind schon von STIEGLITZ (S. 788) besprochen worden. Aus dem theoretischen Teil ist noch anzuführen, daß Chlorimino-p-brom-m-nitro-benzoesäuremethylester und Chlorimino-p-brombenzoesäuremethylester nicht in Stereoisomere zerlegt werden konnten, und daß Verss. zur Darst. stereoisomerer Bromininoester gleichfalls negativ verliefen.

Aus dem experimentellen Teil ist folgendes nachzutragen: α- und β-Chlorimino-m-nitrobenzoesäuremethylester, C,H,O,N,Cl. B. Durch Einw. von Cl auf Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 0° nach Erlenmeyer (Liebigs Ann. 219. 185) wird freie unterchlorige S. dargestellt. Sobald dies geschehen ist, löst man das Hydrochlorid des Iminoesters in etwas kaltem W., behandelt mit KHCO3-Lsg. und mischt sofort mit der HClO-Lsg. Die beste Ausbeute an α-Verb. (25% der Rohausbeute) wurde erhalten, wenn auf 1 g Iminoestersalz 3 g krystallisierte Soda und 0,33 g Cl zur Darst. der HClO-Leg. und 1 g KHCO3 zur Bindung der HCl des Iminoestersalzes verwendet wurden. Zur Trennung der Rohchlorimide verwendet man am besten auf je 0,1 g Rohprod. 0,5 ccm Chlf. und versetzt die Lsg. mit 4-5 Volumina Lg. Größere Mengen der \(\beta\)-Verb. stellt man am besten dadurch dar, daß man im Rohprod. den größten Teil der α-Verb. in die β-Verb. überführt. Dies geschieht dadurch, daß man eine das Rohprod. enthaltene Flasche mit reinem Chlor füllt, das man aus KMnO4 u. konz. HCl darstellt, durch mit W. angefeuchtete Glasperlen von Spuren S. befreit und durch mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> befeuchtete Perlen trocknet. Man erhitzt dann 2 Minuten lang auf 90°, löst in Chlf. und fällt noch vorhandene α-Verb. mit Lg. — α- und β-Chlorimino p-nitrobenzoesäuremethylester, C<sub>B</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl. Das Iminoestersalz wird am besten dargestellt durch Einw. von HCl auf eine 1,1 Mol. CH.OH enthaltende Lsg. von p-Nitrobenzonitril in Bzl. Aus der wss. Lsg. des Salzes erhält man den freien p-Nitrobenziminomethylester bei Einw. von KHCO3 als weiße, krystallinische Verb., F. 93-94°, Il. in HCl. Zur Darst. der Chlorimide versetzt man die wss. Lag. des Iminoestersalzes mit der doppelten berechneten Menge KHCO. Lsg., gießt das Gemisch sofort in eine k. Lsg. der doppelten berechneten Menge freier HClO und schüttelt einige Minuten lang. Das Rohprod. reinigt man zunächst durch Auflösen in Aceton u. Fällen mit W. u. trennt dann die Isomeren durch fraktionierte Fällung der Chlf.-Lsg. mit Lg. Auf analoge Weise wurden auch die anderen Chloriminoester dargestellt. - Chlorimino-p-nitrobenzoesäuren-propylester, p-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(: NCl)OC<sub>8</sub>H<sub>7</sub>, konnte nur als nicht krystallisierendes Öl erhalten werden. - m-Nitro-p-methylbenziminomethylester wurde als Hydrochlorid. C.H., N.O. Cl (weiße Krystallmasse, l. in W.), erhalten bei Einw. von HCl auf eine 1.1 Mol. CH.OH enthaltende Lsg. von m-Nitro-p-methylbenzonitril in Chlf. (10 g Nitril auf 40 ccm Chlf.). Der aus der wss. Lsg. des Hydrochlorids durch KHCO. in Freiheit gesetzte Ester bildet eine weiße Krystallmasse, F. 60-61°. Der freie Iminoester wirkt auf Phenolphthalein nicht ein, wohl aber auf Alizarinsulfonat, aber nicht genügend stark, um eine quantitative Titration zu ermöglichen.

Chlorimino-p-methylbenzoesäuremethylester,  $C_0H_{10}ONCl = p - CH_8C_6H_4C(:NCl)O$ CHa, wurde nur als farbloses, nicht krystallisierendes Öl erhalten. — Chloriminop-brombenzoesäuremethylester, C8H2ONCIBr = p.BrC8H4C(: NCI)OCH3, Nadeln oder Platten, F. 60°. Die beiden Krystallformen sind nur physikalische Modifikationen, da Gemische beider bei derselben Temp. schm. - Chlorimino-m-nitro-p-brombenzoesäuremethylester, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>ClBr = p·Br·m·NO<sub>2</sub>·C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>C(: NCl)OCH<sub>8</sub>, Nadeln u. Platten, F. 94-95°. Zuweilen wurden auch niedriger sehm. Krystallfraktionen erhalten, doch wurde deren F. durch den Zusatz reiner Verb. erhöht. Der niedrigere F. wird durch die Ggw. fremder (wahrscheinlich Cl-freier) Substanzen veranlaßt. - Chlorimino-p-anissäuremethylester, C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl = p CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(: NCl)OCH<sub>3</sub>, gelbliches Ol von scharfem Geruch. Das Hydrochlorid des Iminoanissäuremethylesters, C9H12O2NCI, wurde in der üblichen Weise aus Anissäurenitril erhalten. - Bromimino-m-nitrobenzoesäuremethylester, C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Br = m-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(: NBr)OCH<sub>8</sub>, wurde auf analoge Weise dargestellt, wie der entsprechende Chloriminoester, Platten, F. 99,5°, u. Nadeln, F. 101°. Beide Formen zeigen u. Mk. denselben Krystallhabitus, ein Gemisch beider schm. bei derselben Temp. Sie sind demnach nicht stereoisomer. — Bromimino-β-naphthoesäuremethylester, β-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>C(: NBr)OCH<sub>8</sub>, gelbe Krystallkörner, F. 99-100°. (Amer. Chem. Journ. 40. 150-94. Aug. 1908. [Sept. 1907.] Univ. of Chicago. Kent. Chem. Lab.) ALEXANDER.

sh in

-0

Mie

In

ai t

rhalts

ust

rei

je U

Größe

roi i

ch, =

DIA II

Spe

tet des

milities incest

CELE

Sta F

100

rens=

Men

cho=

gt m

0000

WINDS

des ()

blook

fwi

(10)

Rud. Wegscheider und Heinrich Gehringer, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XVIII. Abhandlung: Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren mit Diazomethan. (XVII. Abhandlung s. Monatshefte f. Chemie 28. 819; C. 1907. II. 1618.) Studium des Verhaltens der 3-Nitrophthalsäure, 4-Oxyphthalsäure, Hemipinsäure, Nitroterephthalsäure, Camphersäure und p-Sulfobenzoesäure bei der Veresterung mit Diazomethan (vgl. Wegscheider, Glogau, Monatshefte f. Chemie 24. 918; C. 1904. I. 514). — Auf 2 Mol. Säure wurde gewöhnlich 1 Mol. Diazomethan verwendet. In der Regel wurden überwiegend Neutralester u. unveresterte S., dagegen nur wenig Estersäure erhalten. Bei 4-Oxyphthalsäure und Camphersäure wurde das Auftreten beider isomerer Estersäuren wahrscheinlich gemacht, bei 3-Nitrophthalsäure, Hemipinsäure und Nitroterephthalsäure wurde nur die B. von α-Estersäure nachgewiesen. Die Veresterung mit Diazomethan erstreckt sich also zunächst auf das stärkere Carpoxyl.

3-Nitrophthalsäure gibt mit der zur B. von Estersäure erforderlichen Menge Diazomethanlsg, nur Neutralester neben unveränderter Säure; wendet man nur die Hälfte Diazomethan an, so entsteht außerdem etwas 3-Nitrophthal α-methylestersäure. — 4-Oxyphthalsäure liefert neben Dimethylester 2 kleine Fraktionen, wahrscheinlich die beiden isomeren 4-Oxyphthalmethylestersäuren. — Aus 8 g Hemipinsäure wurden 3 g Neutralester und 1 g Hemipin-α methylestersäure neben 4 g unveränderter S. gewonnen. — 2 g Nitroterephthalsäure lieferten 0,7 g Neutralester u. 0,18 g Nitroterephthalsäure-α-methylestersäure. — Die aus Camphersäure wahrscheinlich erhaltenen isomeren Estersäuren konnten nicht isoliert werden. (Monatshefte f. Chemie 29. 525—30. 30/7. [14/3.\*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)

Rud. Wegscheider, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zweiund mehrbasischer Säuren. XIX. Abhandlung: Über die Veresterung der Phthalonsäure. (Vgl. Glogau, Monatshefte f. Chemie 24. 921; C. 1904. I. 514.) In der Phthalonsäure ist, abweichend von den meisten untersuchten aromatischen SS., das stärker saure (aliphatische) Carboxyl zugleich das sterisch weniger behinderte. Demgemäß soll nach den vom Vf. aufgestellten Regeln sowohl bei der Einw. von Alkoholen (mit oder ohne Mineralsäuren) auf die freie S. als auch bei der Einw. von Jodalkylen auf saure Salze und bei der Veresterung mit Diazomethan überwiegend die am aliphatischen Carboxyl veresterte Estersäure gebunden werden; nur die Halbverseifung des Neutralesters soll die isomere Estersäure geben. — Der beobachtete Reaktionsverlauf fügt sich den Regeln nur bei der Halbverseifung nicht. (Monatshefte f. Chemie 29. 531—34. 30/7. [14/5.\*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)

Rud. Wegscheider, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zweiund mehrbasischer Säuren. XX. Abhandlung: Notiz über die 3-Nitrophthalmethylestersäuren. (Vgl. KAHN, Ber. Dtsch. Chem. Gos. 35, 3871; C. 1902. I. 585.) Der F. der 3-Nitrophthal-a-methylestersäure wurde von verschiedenen Autoren verschieden beobachtet. Entgegen der Vermutung von KAHN (l. c.) ändert er sich bei längerem Erhitzen auf 100° nicht wesentlich. Dagegen kann verschiedene Schnelligkeit des Anheizens Unterschiede hervorrufen, die aber nicht zur völligen Erklärung der Abweichungen ausreichen. Nach wie vor bleibt Polymorphie wahrscheinlich. Unter dem Krystallisationsmikroskop konnten bei 3-Nitrophthal-αmethylestersäure keine verschiedenen Formen beobachtet werden, eben so wenig bei der  $\beta$ -Estersäure. Auch bilden die beiden SS. u. Mk. keine Mischkrystalle aus dem Schmelzfluß und krystallisieren aus W. nebeneinander. - 3-Nitrophthala-methylestersäure, kurze, monokline (V. LANG) Prismen (aus CH<sub>3</sub>OH) mit 1H<sub>2</sub>O, F. 149-151°. — 3 Nitrophthal-\( \beta\)-methylesters\( \alpha\) wasserfreie, monokline Prismen aus CH<sub>8</sub>OH. (Monatshefte f. Chemie 29. 535-39. 30/7. [14/5.\*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Rud. Wegscheider und Peter v. Rusnov, Untersuchungen über die Veresterung unsummetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXI. Abhandlung: Über Nitrohemipinsäure. In der Hemipinsäure (3.4-Dimethoxybenzol-1,2-dicarbonsäure) ist das Carboxyl 2 stärker sauer und sterisch mehr behindert, in der durch Nitrierung entstehenden Nitrohemipinsäure (NO, in Stellung 6) das Carboxyl 1. Demgemäß bezeichnen die Vff. im Gegensatz zu den entsprechenden Hemipinestersäuren Verb. I. als Nitrohemipin-α-, Verb. II. als Nitrohemipin-β-methylestersäure. Bei dieser Benennung geben Hemipin- und Nitrohemipinsäure unter gleichen Umständen gleich benannte Estersäuren mit verschiedener Stellung des Alkyls. -- Beide SS. liefern überwiegend α-Estersäuren bei Einw. von CHaOH auf die Anhydride, wahrscheinscheinlich auch von CH<sub>8</sub>J auf die sauren K-Salze, \(\beta\)-Estersäuren bei der Veresterung mit CH<sub>2</sub>OH u. Mineralsäuren. Die nicht allzu schwierige B. des Neutralesters bei der Veresterung der Nitrohemipinsäure mit HCl reiht sich anderen derartigen Abweichungen von der V. MEYERschen Regel an. Halbverseifung der Neutralester führt bei der Hemipinsäure überwiegend zu α-Estersäure, bei der Nitrohemipinsäure zu ungefähr gleichen Mengen beider Estersäuren, da der Unterschied in der sterischen Hinderung beider Hydroxyle hei der Nitrosäure geringer ist. Die infolge stärkerer Acidität größere autokatalytische Wrkg. der Nitrosäure bedingt die B. beider Estersäuren (mehr  $\beta$  als  $\alpha$ ) mit ad. CH<sub>3</sub>OH, während Hemipin-

$$I. \begin{tabular}{ll} \hline $\mathrm{CO_3CH_8}$ & $\mathrm{CO_3H}$ & $\mathrm{III}.$ \\ \hline $\mathrm{OCH_8}$ & $\mathrm{OCH_8}$ & $\mathrm{CO_3H}$ & $\mathrm{III}.$ \\ \hline $\mathrm{OCH_8}$ & $\mathrm{OCH_8}$ & $\mathrm{C_9H(NO_3)(OCH_3)_3}$} \end{tabular}$$

säure mit CH<sub>s</sub>OH bei 100° hauptsächlich α-Estersäure liefert. — Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen führt die Nitrierung der Hemipin-α-estersäure zu einem

von den beiden Nitrohemipinestersäuren verschiedenen Körper, vermutlich einer Pseudoestersäure (III.).

Versuche. Zur Darst. der Nitrohemipinsäure oxydiert man 10 g Nitroopiansäure in einer sd. Lsg. von 9 g krystallisierter Soda in 300 ccm W. mit einer h. Lsg. von 5 g KMnO4 in 250 cem W., oder man nitriert 10 g Hemipinsäure in 20 g Eg. Durch tropfenweisen Zusatz von konz. HNO<sub>3</sub> bei 90-100°. Feine, seideglänzende, gelbliche Nadeln (aus W.), F. 154-155° unter Wasserabspaltung. - Durch Einleiten von HCl in eine sd. methylalkoh. Lsg. von Nitrohemipiusäure entsteht hauptsächlich Nitrohemipin-β-methylestersäure, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N = II. (Krystalle aus Bzl., F. 115 bis 117°; zll. in Bzl., gibt keine Eisenchloridrk.), daneben Neutralester, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N = C<sub>8</sub>HO<sub>4</sub>N(OCH<sub>8</sub>)<sub>4</sub>; weiße, glänzende Blättchen (aus A.-W.), F. 77-78°. — Nach 10-stdg. Kochen von 3 g Nitrohemipinsäure mit 30 g CH<sub>2</sub>OH ließen sich 0,75 g β- u. 0,42 g α-Estersäure isolieren. — Beim Erwärmen von 5 g Nitrohemipinsäure mit 70 ccm CH<sub>8</sub>OH und dem gleichen Volumen konz. H<sub>8</sub>SO<sub>4</sub> auf 40-50° und 24-stdg. Stehen wurden 3,5 g Neutralester und 1,3 g  $\beta$ -Estersäure erhalten. — 4,5 g Nitrohemipinsäureanhydrid wurden mit 50 g CH<sub>8</sub>OH 4 Stdn. gekocht. Ausbeute: 1,4 g \(\beta\)-Methylestersäure und 2,4 g Nitrohemipin-α-methylestersäure, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N = I.; derbe, weiße Krystalle (aus Bzl.), F. 147-149°; wl. in Bzl. - Das durch Neutralisieren von 5 g Nitrohemipinsäure mit KOH und nochmaligen Zusatz von 5 g S. dargestellte saure K-Salz gab bei 20-40-stdg. Kochen mit CHaJ ein öliges Prod., aus dem sich nur etwas \alpha-Estersäure isolieren lie\alpha. — Durch 20-stdg. Kochen von 3,2 g Nitrohemipinsäureneutralester mit 0,523 g KOH in CH<sub>3</sub>OH wurden 1 g  $\alpha$ - u. 1,1 g  $\beta$ -Estersäure erhalten. — Nitrierung von 5 g Hemipin- $\beta$ -methylestersäure in 10 g Eg. mit 5 g konz. HNO<sub>8</sub> bei 90-100° führt zu Nitrohemipin-α-methylestersäure. — Die durch analoge Nitrierung der Hemipin-a-methylestersäure entstehende Pseudoestersäure,  $C_{11}H_{11}O_8N$  (s. o.), bildet feine, weiße Nadeln (aus Bzl.), F. 142-144°; swl. in Bzl. durch Verseifung mit KOH entsteht Nitrohemipinsäure. (Monatahefte f. Chemie 29. 541-55. 30/7. [14/5.\*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Rud. Wegscheider und Hugo Strauch, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXII. Abhandlung: Über die Isomerie der Nitrohemipinmethylestersäuren. Die Verss. bezwecken die Sicherstellung der Tatsache, daß die durch Nitrieren von Hemipin-a-methylestersäure erhaltene Nitrohemipinmethylestersäure (vgl. vorstehendes Ref.) zu den beiden anderen Nitrohemipinmethylestersäuren nicht im Verhältnis der Polymorphie steht und sich doch von derselben Nitrohemipinsäure ableitet. Durch energische Nitrierung der Hemipina-methylestersäure entsteht unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung ein neuer Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester. — Polymorphie konnte dadurch ausgeschlossen werden, daß die 3 Estersäuren aus KOH durch HCl unverändert gefällt werden. Mindestens eine der Nitrohemipinestersäure muß ein Dioxylactonäther sein. Anscheinend begünstigt die Einführung der Nitrogruppe in Stellung 6 die Pseudoform wie bei der Opian-bezw. Nitroopiansäure, so daß die Nitrohemipinsäure zwar der n-Form entspricht, daß aber die Pseudoform in den Estern beständig wird.

Versuche. Durch allmähliches Eintragen von 5 g Hemipin & methylestersäure in 30 ccm konz. HNO<sub>3</sub> (D. 1,53) bei 30-50° erhält man 4,5- oder 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäuremethylester, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (vorausgesetzt, daß bei der Nitrierung keine Methylwanderung erfolgt); Krystalle (aus Bzl.), F. 89-90°. Durch Verseifung mit alkoh. oder besser wss. KOH entsteht die freie Dinitrodimethoxybenzoesäure, C<sub>0</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Gelbe Nadeln (aus W.), F. 191-192°, bei raschem Erhitzen 195-196°; ll. in b., wl. in k. W.; zll. in Bzl. — Für die Darst. der neuen Nitrohemipinmethylestersäure, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N, eignet sich am besten die Nitrierung in Eg.-Lsg., da die Einw. von HNO<sub>8</sub> ohne Lösungsmittel selbst bei niederer Temp. noch

XII. 2.

Ito

dhi-

10

能

iela

验

201-0

ROL ING

più

IB.

Prime

Chin

lon.

nion.

y Jin

id id org p

180

Veil.

enr )

n gar

. Bite

redir

ier Vo

Near

sole

mg it

bri 🛎

Cols

erias: roma:

OCE

IZ III

ines

partielle CO<sub>2</sub>-Abspaltung bewirkt. Die S. krystallisiert aus W. mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O; F. 140-142°. Die Identität der durch Verseifung entstehenden Nitrohemipinsäure mit der gewöhnlichen 6-Nitrohemipinsäure wurde durch Veresterung, sowie Darst. und Veresterung des Anhydrids (F. 154-155°) erwiesen. — Umlagerungsverss. mit den drei Nitrohemipinmethylestersäuren durch Fällen der alkal. Lsg. mit HCl, Zusammenschm., Kochen mit HCl-haltigem CH<sub>3</sub>OH verliefen ergebnislos. (Monatshefte f. Chemie 29. 557-72. 30/7. [14/5.\*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)

J. Bougault, Fixierung von Acetophenon durch Benzoylacrylsäure. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 936; C. 1908. I. 2096.) Nach v. Pechmann spaltet sich die Benzoylacrylsäure unter dem Einfluß von sd. Alkalilauge rasch in Glyoxylsäure und Acetophenon. Löst man dagegen die Benzoylacrylsäure lediglich in überschüssiger kalter Natronlauge und säuert die Lsg. nach 24 Stdn. mit Essigsäure an, so erhält man, wie Vf. gefunden hat, Diphenacylessigsäure gemäß folgender Gleichung:

 $2C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH + H_2O = CHO \cdot COOH + (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_9)_9 CH \cdot COOH.$ 

Wahrscheinlich tritt die Spaltung der Benzoylacrylsäure in Glyoxylsäure und Acetophenon, wenn auch weit langsamer, auch in der Kälte ein, und zwar unter gleichzeitiger Anlagerung von 1 Mol. abgespaltenem Acetophenon an 1 Mol. noch nicht zersetzter Benzoylacrylsäure. Gestützt wird diese Auffassung durch den Umstand, daß ein Zusatz von Acetophenon zur alkal. Lsg. der Benzoylacrylsäure stets die Ausbeute an Diphenacylessigsäure beträchtlich erhöht. So liefern 0,5 g Benzoylacrylsäure bei der Zers. durch k. Natronlauge nur 0,27 g (Theorie 0,38 g), in Ggw. von 2 g Acetophenon aber 0,70 g Diphenacylessigsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 476—78. [7/9.\*].)

N. Zelinsky, Über gesättigte Verbindungen der Cyclohexangruppe. Über Hexahydrophenylpropionsäure. Aus Malonsäureester, Na und Cyclohexylcarbinoljodid (Hexahydrobenzyljodid) in sd. A. wird der Hexahydrobenzylmalonsäureester (Kp., 145-155°) erhalten, aus diesem mit alkoh. KOH die entsprechende Säure; Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 106,5°; ll. in Å. Beim Erhitzen auf 170° geht die Malonsäure unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in die Hexahydrophenylpropionsäure, C<sub>2</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, über: Kp.,, 143,5°; erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch, schm. bei Zimmertemp;  $D_{20}^{20}$ , 0,9966;  $D_{20}^{20} = 1,4634$ . — Amid, Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 120° (korr.). - Synthese der Hexabydromandelsäure aus Naphthahexamethylen. Naphthahexamethylen aus kaukasischem Naphtha wird über C.H., Cl und C.H., CH, OH in den Hexahydrobenzaldehyd übergeführt und dieser in die Disulfitverb. verwandelt. Letztere wird mit wenig W. angerührt, und zu dem Brei eine konz. wss. Lsg. von KCN hinzugegeben. Das ölige, mit Ä. aufgenommene Nitril wird durch Erwärmen mit konz. HCl auf dem Wasserbade verseift. Die Hexahydromandelsäure, CBH14OB, krystallisiert aus h. W. in Schuppen; F. 166°; wl. in A., l. in h. W.

Über Hexahydrophenylnitromethan. Man trägt AgNO<sub>3</sub>, das bei 110° getrocknet worden ist, in Hexahydrobenzyljodid ein, erwärmt ca. 6 Stdn. auf dem Wasserbade, behandelt die fl. Reaktionsprodd. mit einer methylalkoh. Na-Methylaltsg., versetzt die Lsg. mit W. und entfernt den Methylalkohol und Salpetrigsäureester durch Ausschütteln mit Ä. Aus der restierenden wss. Lsg. des Na-Salzes gewinnt man das Hexahydrophenylnitromethan, C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>·NO<sub>3</sub>, durch Einleiten von CO<sub>2</sub>; Kp.<sub>10</sub> 98°; D.<sup>20</sup>, 1,0473; np.<sup>20</sup> = 1,4688; besitzt einen ausgeprägten Geruch der Nitrokohlenwasserstoffe; zll. in Alkalien mit goldgelber Farbe. Aus seinen Salzen wird es durch SS. in der entsprechenden labilen aci-Form als schweres, gelbes Öl aus-

geschieden, das mit FeCl<sub>s</sub> die charakteristische rötlichviolette Färbung gibt. Das aci-Hexahydrophenylnitromethan ist ziemlich beständig, zeigt auch nach dem Aufkochen mit W. noch die FeCl<sub>s</sub>-Rk. und geht bei mehrtägigem Stehen in die echte Form des Hexahydrophenylnitromethans über.

Über cis-trans-Isomerie bei Hexahydro-o-toluylsäure. Die Hexahydro-o-toluylsäure vom F. 50—52° scheint der trans-Reihe anzugehören; sie wurde von Sernow (Journ. f. prakt. Ch. [2] 49. 70) aus o-Toluylsäure durch Na + Amylalkohol und von Gutt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2065; C. 1907. II. 52) aus dem Chlorid des 1-Methylcyclohexanols(2) durch Vermittlung der magnesiumorganischen Verbb. erhalten. Aus demselben Chlorid, das aber auf anderem Wege, und zwar durch Erhitzen des Methylcyclohexanols mit rauchender HCl erhalten wurde, hat der Vf. die flüssige Form der Hexahydro o toluylsäure dargestellt. Die Chloride, welche einerseits mittels PCl<sub>5</sub>, andererseits mittels HCl erhalten werden, scheinen nicht identisch, sondern stereoisomer zu sein. — Chlorid aus 1-Methylcyclohexanol(2), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Cl·CH<sub>3</sub> (mittels HCl gewonnen); Kp<sub>-100</sub> 91—92°; D.<sup>20</sup>4, 0,9699; np<sup>30</sup> = 1,4575. — Dieses Chlorid gibt mit Mg und CO<sub>2</sub> die cis-Hexahydro o-toluylsäure, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; Kp<sub>10</sub> 122—123°; D.<sup>20</sup>4 1,009; np<sup>30</sup> = 1,458. — Amid, Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 151—153°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2676—80. 26/9. [14/7.] Moskau. Lab. f. organ. Chem. d. Univ.)

No. of

21

t ti

ni is risk

10

i in

The same of the

Total

takin upita mial in

db

はなり

祖出

dynamicare of the second

Kp. Nitri

n Till

1 00

0. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 94. Abhandlung. Untersuchungen in der Fenchonreihe, mitbearbeitet von Paul Virck. Wird Fenchylalkohol, C10H17OH, über das Chlorid in Fenchen, C10H18, verwandelt, so entstehen neben einem noch nicht genauer charakterisierten KW-stoff in wechselndem Mengenverhältnis zwei andere KW-stoffe, die als D-l- und D-d-Fenchen unterschieden und charakterisiert worden sind. D-l-Fenchen geht bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> zunächst in eine α-Oxysäure, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, F. 153°, u. dann in ein Keton, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O, Fenchocamphoron, F. 109-110°, über, das durch HNO<sub>8</sub> zu Apocamphersăure (Camphopyrsäure) oxydiert wird (LIEBIGS And. 315. 291; C. 1901. I. 1005); daraus wurde für den KW-stoff die Formel I. gefolgert, die freilich seine Widerstandsfähigkeit gegen KMnO. nicht erklärt. Immerhin schien der Nachweis der in ihm vorhandenen Anordnung II. der C-Atome sehr zugunsten der vom Vf. früher aufgestellten (Liebigs Ann. 300. 319; C. 98. II. 208) Fenchonformel III. zu sprechen; da jedoch während der einzelnen Umformungen Verschiebungen innerhalb des C-Atomskeletts nicht ausgeschlossen sind - weshalb Vf. weder die von ihm aufgestellte Formel, noch die von SEMMLER vorgeschlagene Formel IV. für Fenchon für sichergestellt erachtet —, so ist es wohl richtiger, vor definitiver Entscheidung die Ergebnisse der weiteren Unters. über das Verhalten der Verbb. der Fenchonreihe abzuwarten.

I. Umsetzung von Fenchylamin mit salpetriger Säure. Auf dem üblichen Wege über das Fenchylchlorid erhält man stets ein durch Fraktionieren

nicht zu trennendes Gemisch von KW-stoffen, in dem bald D-1-, bald D-d-Fenchen überwiegt; dagegen erhält man ein etwas einheitlicheres Fenchen - und zwar D l-Fenchen; D-d-Fenchen konnte bisher nicht aufgefunden werden - wenn man Fenchylamin mit salpetriger S. umsetzt. Allerdings ist das Reaktionsprod. auch in diesem Falle ein Gemisch, aber es hat andere Zus. als das aus Fenchylchlorid erhältliche und seine Bestandteile - neben KW-stoffen auch sauerstoffhaltige Verbb. - sind gut voneinander zu trennen. Die beste Ausbeute an niedrig sd. Prod., nämlich Fenchen, wird erzielt, wenn man von Oxim befreites, freies Fenchylamin (20,23 g) in W. (60 ccm) und Eg. (10 g) gel. mit NaNO, (9,12 g) in wss. Lsg. umsetzt und dann mit Wasserdampf dest.; das zweckmäßig in einzelnen Portionen getrennt aufgefangene, ölige Destillat enthält selbst in den leichtest flüchtigen Anteilen unangegriffene freie Base, die man ihm durch Schütteln mit Oxalsäurelsg. und Rektifikation mit Wasserdampf entzieht. Die schwerer flüchtigen Anteile enthalten Ester der salpetrigen S., die man durch zweistündiges Erwärmen des Öles mit wss. KOH unter Umschütteln zerstört; dann rektifiziert man mit Wasserdampf u. dest. das mit Pottasche getrocknete Öl über Natrium. Das schließlich erhaltene Prod. besteht im wesentlichen aus 2 KW-stoffen, von denen der eine, in überwiegender Menge gebildete, gegen 160° sd. (Hauptfraktion 156-157°), linksdrehend ist (αD der Hauptfraktion = -32° 12') u. sehr reines D-l-Fenchen vorstellt, während der andere, in geringer Menge entstehende um 175° sd. (Hauptfraktion 175-178°), rechtsdrehend (αD der Hauptfraktion = +47° 46'), aber kein Fenchen ist.

II. D-1-Fenchen aus Fenchylamin. Der zwischen 155 und 158° sd., sehr reine und daher stärker als bisher beobachtet linksdrehende KW-stoff, D.<sup>19</sup> 0,869,  $\mathbf{n}_D^{19} = 1,4724$ , ist durch ein Bromadditionsprod.,  $C_{10}H_{16}Br_{8}$ , gekennzeichnet, das man erhält, wenn man einer gut gekühlten Lsg. von D-1-Fenchen (10 g) in Eg. (5 ccm) so lange eine etwa  $50^{\circ}/_{\circ}$ ige Lsg. von Brom in Eg. zusetzt, bis kein Brom mehr unter Entfärbung aufgenommen wird; es scheidet sich aus der Lsg. in farblosen Krystallen aus, ist aber nicht das einzige entstehende Reaktionsprod.; rhombische Tafeln (aus A. und Essigester), F. 87–88°,  $[\alpha]_D = +42,83^{\circ}$  (in Essigester;  $p = 3,564^{\circ}/_{\circ}$ ,  $t = 11^{\circ}$ ). Auch das aus Fenchylchlorid dargestellte D-1-Fenchen liefert dasselbe Bromid.

Wie früher schon angegeben, wird reines D-l-Fenchen selbst bei Ggw. von freiem Alkali durch KMnO<sub>4</sub> so außerordentlich schwer angegriffen, daß man den KW-stoff für gesättigt ansprechen muß; als Oxydationsprodd. treten auf die bereits beschriebene D-l-Oxyfenchensäure, F. 153-154°,  $\{\alpha\}_D = -62,98°$  (in Å.;  $p=7,57°/_o$ , t=13°) und Apocamphersäure. Da letztere S. bisher nur als bei der Oxydation des Fenchocamphorons mit HNO<sub>3</sub> entstehend beobachtet worden ist, so wurde ihre B. auch aus Oxyfenchensäure durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in alkal. Lsg. noch besonders bewiesen. Sieht man die Konstitution der Apocamphersäure als sichergestellt an, so ist durch diese Verss. die früher aufgestellte Formel V. der D-l-Oxyfenchensäure bestätigt und bewiesen, daß Fenchocamphoron das wahre niedere Homologe des Camphers ist. Gegen die weiter daraus gefolgerte Formel I. für D-l-Fenchen spricht die äußerst schwere Angreifbarkeit des KW-stoffes durch KMnO<sub>4</sub>; es ist daher nicht von der Hand zu weisen, daß D-l-Fenchen vielleicht einen Dreiring enthält und tricyclisch (Formel VI.) ist.

III. d-Limonen und Cineol aus Fenchylamin. Die Tatsache, daß die bei der Umsetzung des Fenchylamins mit salpetriger S. entstehende, höher als Fenchen sd. Fraktion (Kp. 175—178°) ein Gemisch der inaktiven u. rechtsdrehenden Modifikation des *Limonens* mit *Cineol* ist, spricht sehr dafür, daß das D-l-Fenchen tricyclisch ist; denn aus einer Verb. der Formel VI. läßt sich die Entstehung von Limonen und Terpineol durch einfache Hydrolyse und damit auch die B. von Terpin und schließlich Cineol erklären. Dabei kann vollkommen dahingestellt

bleiben, ob im D-l-Fenchen schon ein Tricyclen oder aber ein Methen-KW-stoff

vorliegt, der sich intermediär in jenen umwandelt.

IV. Überführung von D-1-Fenchen in Isofenchylalkohol. In besserer Ausbeute (bis zu 60% vom angewandten Fenchen) als nach den Angaben von BERTRAM u. HELLE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 61. 300) erhält man Isofenchylalkohol, wenn man D-1-Fenchen (30 g) mit Eg. (75 g) und 50% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (15 g) mindestens 12 Stdn. lang unter häufigem Umschütteln auf 50—60% erwärmt, das Reaktionsprod. mit Wasserdampf übertreibt, das beim Neutralisieren des Destillats sich abscheidende Öl mit alkoh. KOH (1KOH:5A.) kocht, wieder mit Wasserdampf dest. und dabei fraktioniert auffängt; der reine Alkohol hat Kp. 201—2020 und gibt mit Carbanil ein Phenylurethan vom F. 106—107%.

Der aus Isofenchylalkohol in benzolischer Lsg. und ZnCl<sub>2</sub> bei 120° gebildete KW-stoff ist, wie aus der B. von *D-d-Oxyfenchensäure*, F. 138°, bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in alkal. Lsg. zu schließen ist, *D-d-Fenchen*, so daß also aus Isofenchylalkohol und aus Fenchylalkohol (mittels des Chlorids) dasselbe Fenchen erhalten werden kann. Da nun aber, wie sich weiter gezeigt hat, Fenchylalkohol und Isofenchylalkohol (bezw. Fenchon u. Isofenchon) verschiedene Anordnung der C-Atome besitzen, so ist es wohl möglich, daß D-l- und D-d-Fenchen isomere Methen-KW-stoffe (oder tricyclische) mit ganz verschiedenen, aber demjenigen der Mutterschiedenen aber dem Par den C. Atomebelette sind

substanzen entsprechendem Bau des C-Atomskeletts sind.

V. Über Isofenchon. Isofenchylalkohol (20 g) wird, in Eg. (40 ccm) gel, durch eine Lsg. von  $\text{CrO}_3$  (30 g) in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,25; 33 ccm) bei Wasserbadwärme zu Isofenchon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , oxydiert; das aus dem Semicarbazon, Nädelchen (aus Methylalkohol), F. 221–222°,  $[\alpha]_D = -8,27^\circ$  (in Methylalkohol;  $p = 1,254^\circ/_\circ$ ,  $t = 11^\circ$ ), durch Erwärmen mit verd.  $\text{H}_3\text{SO}_4$  (1:2  $\text{H}_2\text{O}$ ) regenerierte Keton erstart erst bei starkem Abkühlen ( $\text{CO}_2$  und Ä.) zu einer amorphen, campherähnlichen M. und hat Kp. 201°, D. 18,5 0,943, np. 18,5 = 1,4621,  $\alpha_D = -9^\circ$  35′; Oxim, F. 82°.

Gleiche Mol. Isofenchon und Brom liefern unter lebhafter HBr-Entw. Monobromisofenchon,  $C_{10}H_{15}OBr$ , Krystalle (aus verd. Methylalkohol), F.  $56-57^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D=-164,1^{\circ}$  (in A.;  $p=2,42^{\circ}/_{\circ}$ ,  $t=15^{\circ}$ ). Im Gegensatz zu Fenchon wird Isofenchon von KMnO<sub>4</sub> (bei 70°) verhältnismäßig leicht angegriffen und zu einer mit Camphersäure isomeren S.  $C_{10}H_{18}O_4$ , Isofenchocamphersäure, oxydiert; Krystalle (aus sd. W.), F.  $158-159^{\circ}$  (oberhalb  $140^{\circ}$  feucht werdend),  $[\alpha]_D=-12,75^{\circ}$  (in Ä.;  $p=2,603^{\circ}/_{\circ}$ ,  $t=11^{\circ}$ ), viel leichter 1. in h. W. als in k. W., sll. in Ä., weniger 1. in Bzl., unl. in Lg. Bei der trocknen Dest. des Ca-Salzes der S. entsteht neben KW-stoff eine phoronähnlich riechende, mit Semicarbazid reagierende Verb. Fester Isofenchylalkohol läßt sich mit der berechneten Menge KMnO<sub>4</sub> ebenfalls direkt zu dieser S. oxydieren, so daß also bei der Oxydation des Alkohols zum Keton in saurer Lsg. keine Konfigurationsänderung eintritt.

Die Berechtigung der Annahme, daß Isofenchylalkohol ein tertiärer Alkohol sei, ist damit widerlegt; durch den Nachweis, daß Isofenchon durch KMnO<sub>4</sub> anders als Fenchon abgebaut wird, ist bewiesen, daß beide Ketone ganz verschiedene

Konstitution besitzen.

US

Ús.

粒

bu

ric

ST

201

11

12

iei S.

dán

e lin

000

ide

00

ide

des

Jeloki Jeloki

自

r d

200

chts

702

VI. Racemisch-inaktive Verbindungen der Isofenchonreihe. 1-Fenchylamin (aus 1-Fenchonoxim;  $[\alpha]_D = -47,09^\circ$ ) liefert, wenn es in angegebener Weise mit salpetriger S. umgesetzt wird, ein KW-stoffgemisch, aus dem sich als Hauptprod. ein bei 155–156° sd. L-d-Fenchen ( $[\alpha]_D^{14} = +29^\circ$ ) isolieren läßt; es entspricht in seinem Verhalten ganz dem D-1-Fenchen, scheint aber von KMnO<sub>4</sub> schneller als dieses abgegriffen zu werden und liefert dabei nur eine  $\alpha$ -Oxysäure, F. 153–154°. Sein Dibromid,  $C_{10}H_{16}Br_2$ , schm. bei 87–88°, ein racem. Gemisch aus gleichen Teilen der Dibromide aus D-1- und L-d-Fenchen hat F. 62°.

Alle aus diesem Ld-Fenchen dargestellten Verbb. der l-Fenchonreihe - Iso-

fenchylalkohol, Isofenchon, Isofenchocamphersäure ([ $\alpha$ ]<sub>D</sub> =  $+12,32^{\circ}$ ) — zeigten genau dieselben FF. wie diejenigen der d-Fenchonreihe; die durch Mischung der Komponenten dargestellten racemisch-inaktiven Verbb. weisen folgende Unterschiede im F. auf: Phenylurethan des r-Isofenchylalkohols, F. 94° (aktiv 107°); Semicarbazon des r-Isofenchons, F. 223-224° (aktiv 221-222°); Oxim des r-Isofenchons, F. 133° (aktiv 82°); Monobromid des r-Isofenchons, F. 46-47° (aktiv 56-57°); r-Isofenchocamphersäure, F. 174-175° (aktiv 158-159°). (Liebigs Ann. 362. 174-200. 27/8. [30/5.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

A. E. Tschitschibabin, Eine Darstellungsmethode der Kohlenwasserstoffe der Chinodimethanreihe und ihrer Derivate. Vor kurzem (S. 510) hat der Vf. die Vermutung ausgesprochen, daß die Neigung, orange Farbe anzunehmen, bei den p-Benzhydryltriphenylmethylhalogeniden durch die Abspaltung der Elemente von Halogenwasserstoff und durch die B. des Tetraphenylchinodimethans (I. oder II.) von THIELE u. BALHORN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1463; C. 1904. I. 1341) bedingt wird. Diese Vermutung hat sich als zutreffend bestätigt. Die Abspaltung von Halogenwasserstoffen erfolgt sehr leicht, und die Rk. kann als bequeme Darstellungsmethode des Tetraphenylchinodimethans benutzt werden. Die Rk. ist auch auf Derivate des p-Benzhydryltriphenylcarbinols anwendbar, indem man das Carbinol durch Umsetzung mit magnesiumorganischen Verbb. in Homologe vom Typus CaH5 · C(Ar)(OH) · CaH4 · CH(CaH5)3 überführt und aus diesen über die Halogenide die entsprechenden Derivate des Chinodimethans, CaH5 · C(Ar) : CaH4 : C(CaH5)2, erhält. Auf diese Weise wurden Triphenyl-p-tolylchinodimethan, Triphenyl-α-naphthylchinodimethan und p-Bromtetraphenylchinodimethan dargestellt. Die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Halogeniden scheint schon bei gewöhnlicher Temp. von selbst zu erfolgen. Für die Darst. der KW-stoffe wurde Chinolin als Abspaltungsmittel des Halogenwasserstoffs benutzt. - Die umgekehrte Rk. der Vereinigung der KW-stoffe mit Halogenwasserstoffsäuren verläuft sehr leicht, wobei aus dem Tetraphenylchinodimethan sich das Ausgangschlorid,  $(C_8H_5)_2CCl\cdot C_8H_4\cdot CH(C_8H_5)_2$ bezw. -bromid, bildet. KW-stoffe mit unsymmetrischer Struktur können nach zwei Richtungen unter B. von Verbb. von den Typen C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>·CCl(Ar)·C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>·CH(CH<sub>8</sub>), und  $C_6H_5 \cdot CH(Ar) \cdot C_6H_4 \cdot CCl(C_6H_5)_2$  reagieren. So liefert das Triphenyl- $\alpha$ -naphthylchinodimethan mit HCl zwei Chloride, und zwar in überwiegendem Maße dasjenige, welches von der Ausgangssubstanz verschieden ist. - Die Legg. der KW-stoffe in konz. HSO, besitzen dieselbe Färbung wie die entsprechenden Lsgg. der Carbinole und Chloride.

$$I. \quad (C_6H_5)_2C = \bigcirc C(C_6H_5)_2 \qquad \qquad II. \quad (C_6H_5)_2 \cdot C \cdot \bigcirc \cdot C(C_6H_5)_2$$

Experimenteller Teil. Die Abspaltung des Halogenwasserstoffs aus den Halogeniden wurde mit Hilfe von Chinolin in h. Xylollsg. in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeführt. — p-Benzhydryltriphenylchlormethan gibt unter diesen Bedingungen das Tetraphenylchinodimethan (I. oder II.); orangerote Krystalle aus h. Xylol; schm. m offenen Capillarrohr bei 240° unter Zers., in der geschlossenen, mit CO<sub>2</sub> gefüllten Capillare bei 268° unter teilweiser Zers. Der KW-stoff gibt mit Br in Xylol das Tetraphenyl-p-xylylendibromid von THIELE und BALHORN und mit HCl, bezw. HBr in Eg das von dem Vf. beschriebene p-Benzhydryltriphenylchlor-, bezw. -bromdimethan, C<sub>82</sub>H<sub>26</sub>Cl, bezw. C<sub>82</sub>H<sub>26</sub>Br. Letzteres ist in Eg. swl., färbt sich beim Erhitzen orange und zers. allmählich oberhalb 200°, nicht, wie früher angegeben, bei 140°. — Man kocht eine äth. Lsg. von α Naphthylmagnesiumbromid mit p-Benzoyltriphenylmethan, löst das harzige Reaktionsprod. in Eg. und versetzt mit HCl-Eg. Das erhaltene p-Benzhydryldiphenyl-α-naphthylchlormethan, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·CCl(C<sub>1</sub>,H<sub>7</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, wird aus Bzl. durch HCl-Eg. als weißes Krystallpulver vom F. 129 bis 130° gefällt, das sich an der Luft, sowie beim Erwärmen unter der Eg.-Mutterlauge gelb färbt; l. in konz. HSO<sub>4</sub> mit hellgrüner, bei höherer Konzentration mit violettroter Farbe. — Beim Kochen des Chlorids mit Chinolin und Xylol entsteht das Triphenyl-α-naphthylchinodimethan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>): C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; orangerote Krystalle aus Xylol, F. 240—241° (in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre); in trockenem Zustande an der Luft beständig, oxydiert sich in L<sub>5</sub>gg. leicht; addiert Br in Xylol. — Der KW-stoff gibt in Bzl. mit HCl-Eg. ein Reaktionsgemisch (F. 150—160°), aus dem sich durch Umkrystallisieren aus h. HCl-haltigem Eg. das p-Diphenyl-α-naphthylmethyltriphenyl-chlormethan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CCl(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, isolieren läßt; Krystalle aus h. Eg.

Otos.

14

Els.

R

al

ello

S 15

idi

48

出

ode:

r r

0.0

dig

121

ICA.

60 F:

EL el

W.

па

神四中川

No.

les.

m D

2, 65

troy!

l-Es

B

und HCl, F. 174-175°; l. in konz. HCl mit Orangefarbe. Aus p-Bromtoluol, Mg und p-Benzoyltriphenylmethan in A. wird das p-Benzhydryldiphenyl-p-tolylcarbinol als Öl erhalten. Leicht krystallisierende Derivate konnten nicht erhalten werden, so waren der Methyl- und Athyläther in den Alkoholen wl. harzige Prodd. Das Bromid und Chlorid, Cas H25 Cl, wurden aus dem rohen Carbinol in Eg.-Lsg. durch HBr-Eg., bezw. HCl-Eg. als dicke Oie erhalten, die beim Stehen allmählich krystallisieren. Beim Vers., das Bromid umzukrystallisieren, schied sich stets ein Öl ab, das nur langsam erstarrte. Das mit Eg. gewaschene Bromid stellte ein gelbes Pulver vor, das beim Erwärmen orange Farbe annahm, zwischen 156-164° unter Zers. schm. und sich in konz. HSO4 orangefarben löste. — Beim Kochen des Bromids mit Chinolin und Xylol wurde das Triphenyl-p-tolylchinodimethan,  $CH_3 \cdot C_aH_4 \cdot C(C_aH_5) : C \cdot C_aH_4 : C(C_aH_5)_s$ , erhalten, orangerote, körnige Krystalle, F. 197° in CO<sub>3</sub>-Atmosphäre, oxydiert sich an der Luft, ist empfindlich gegen Licht, entfärbt Br in Xylol-Lsg.; seine Lsgg. werden durch HCl-Eg., bezw. HBr-Eg. entfärbt. — Aus p-Dibrombenzol, Mg und p-Benzoyltriphenylmethan in  $\ddot{A}$ , wird das Carbinol,  $C_aH_4Br \cdot C(OH)(C_aH_6) \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_6)_2$ , als nicht krystallisierendes Öl gewonnen. Das entsprechende Bromid wird als Pulver erhalten, indem das aus dem Carbinol durch HBr-Eg. dargestellte ölige Bromid in Bzl.-Lsg. durch A. in dem harzartigen Athylester des Carbinols und dieser in Eg.-Lsg. durch HBr-Eg. in das Bromid zurückverwandelt wird. Es löst sich in HSO. mit orangeroter Farbe u. zeigt keinen bestimmten F. - Beim Kochen des Bromids mit Chinolin wird das p-Bromtetraphenylchinodimethan, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br·C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: C(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>a</sub>, als braunrotes Krystallpulver erhalten, F. 257-259° unter Zers. (in CO<sub>8</sub>-Atmosphäre), wl. in h. Xylol; ist in feuchtem Zustande sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff; l. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit orangeroter Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2770-78. 26/9. [30/7.] Petrowskoje-Rasumowskoje b. Moskau. Landwirtsch. Inst.) SCHMIDT.

B. Flürscheim, Notiz zur Abhandlung von J. Schmidlin über farbloses und farbiges Triphenylmethyl. Vf. erinnert daran, daß er die von SCHMIDLIN (S. 710) in Vorschlag gebrachte Gleichgewichtsformel für das Triphenylmethyl:  $(C_6H_6)_sC$ — $C(C_6H_6)_s$   $\rightleftharpoons$   $(C_6H_6)_sC$  gelb, bereits vor drei Jahren vertreten hat und zeigt diese seine Auffassung, welche die gelbe Farbe des reaktionsfähigen Teils in Beziehung zu TSCHITSCHIBABINS Formel bringt, an Zitaten aus Journ. f. prakt. Ch. [2] 71. 504; C. 1905. II. 545. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2746—47. 26/9. [23/7.] Fleet. [Hampshire].)

Norman Allen Creeth und Jocelyn Field Thorpe, Die Einwirkung von Brom auf β-Hydrindon. β-Hydrindon (Moore, Thorpe, Journ. Chem. Soc. London 93. 165; C. 1908. I. 1274) läßt sich leicht bromieren und liefert hierbei ein Monobrom-, das s. Dibrom- und ein Tetrabromderivat, welche alle wahre Ketone sind u. das Brom im hydrierten Ring enthalten. Der Eintritt des Broms in die α-Stellung bewirkt also keine Umlagerung in 2-Oxyindenderivate (l. c.). Bei der Hydrolyse des

Tetrabromderivates mit wss. KOH entsteht Phthalidearbonsäure, deren B. nach dem Schema:

zu erklären ist. —  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -hydrindon,  $C_0H_7OBr$ , aus 1,17 g  $\beta$ -Hydrindon, in Chlf. gelöst, u. 3,2 ccm einer Lsg. von Br in Chlf. (1 ccm = 0,4255 g Br) beim schnellen Zusammengeben, farblose Prismen aus Methylalkohol oder PAe, F. 91°, l. in organischen Fll., uni. in Alkali; wird durch Kochen mit Alkali zers.; spaltet beim Kochen mit W. HBr ab; liefert beim Kochen mit KCN  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -hydrindon (l. c.). —  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -hydrindon,  $C_0H_0OBr_2$ , aus 1,85 g  $\beta$  Hydrindon u. 10,5 ccm der Br-Lsg., farblose Nadeln aus PAe., F. 111°, ist viel weniger l. als die Monobromverb.; färbt sich an der Luft rot; wird beim Kochen mit Alkali zers. —  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -hydrindon,  $C_0H_4OBr_4$ , aus 3 g  $\beta$ -Hydrindon, 34,4 ccm der Br-Lsg. bei 2-std. Erwärmen, rhombische Prismen aus Chlf. + PAe., F. 173°, swl. in PAe., Methylalkohol; unl. in k. Alkali; löst sich beim Kochen mit 20°/ $\alpha$  ig. wss. KOH unter B. von Phthalidearbonsäure,  $C_0H_0O_4$ , Nadeln aus W., F. 152°; spaltet bei ca. 180°  $CO_4$  ab u. liefert Phthalid. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1507—13. Aug. Manchester. Univ.)

L. Francesconi und G. Cusmano, Einwirkung von Salzsäure auf das Santonin und seine Derivate. Mechanismus der Bildung des Desmotroposantonins. Die B. von Desmotroposantonin bei der Einw. von HCl auf Santonin (vgl. WEDEKIND und SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1386; C. 1903. I. 1358; Arch. der Pharm. 244, 623; C. 1907, I. 636) konnten die Vff. nicht beobachten, sie führen die Ergebnisse der genannten Autoren auf Verwendung nicht völlig reiner Santonsäure zurück, die wohl noch Santonin oder santonige S. enthielt. Damit werden auch die von Wedekind gezogenen Folgerungen über die Konstitution der Santonsäure hinfällig. Weder Santonsäure noch Desmotroposantonin addieren HCl-Gas oder werden dadurch verändert. Santonin addiert (beim Überleiten eines raschen HCI-Gasstromes bei Kühlung mit Eis und Salz) 2 Mol. HCl, von denen das eine rasch bei gewöhnlicher Temp. im HCl-Strom abgespalten wird, das andere dagegen weit langsamer in anderer Gasatmosphäre entfernt wird. Beide Chlorhydrate bilden mit W. oder NaOH das Santonin zurück, stehen daher hinsichtlich ihrer Konstitution zum Santonin in demselben Verhältnis, das zwischen den Additionsprodukten der Reihe A (gefärbten Verbb.) ungesättigter Ketone mit Wasserstoffsäuren und den Ketonen selbst besteht. Mono- und Dichlorhydrat A verwandeln sich langsam bei niederer Temp., rascher bei gewöhnlicher Temp. in ein Monochlorhydrat A', welches mit W. oder bei spontaner Abspaltung von HCl Desmotroposantonin ergibt und das nicht mehr HCl absorbiert. Daraus, daß die beiden Chlorhydrate A und 2 A auch bei niedriger Temp. sich in A' verwandeln und diese Rk. irreversibel ist, erklärt sich auch, daß bei den Verss. der Vff. das Santonin nicht genau die höchste Additionsgrenze entsprechend 2 Mol. HCl erreichte, daß ferner das Verhältnis der absorbierten S. mit der längeren Dauer der Einw. der S. abnahm, und daß bei 00 und bei gewöhnlicher Temp. die Gewichtszunahme sich auf Zahlen zwischen 29% (2HCl) und 14% (1HCl) hielt, weil nämlich die Geschwindigkeit der B. der Chlorhydrate 2 A u. A gleich der ihrer Umwandlung in A' ist. Wenn diese Umwandlung nicht eintrete, würde das Santonin auch bei 0° wie bei tieferer Temp. 2 Mol. HCl aufnehmen. Die beschriebenen Umwandlungen lassen sich durch folgendes Schema wiedergeben:

Folgende Konstitutionsformeln entsprechen am besten den bisher bekannten Tatsachen:

ź

10

in al

H

12

ġπ

h

ğε

12

É

ģ

2

ø

B

2

180

be.

Si.

1730

1

000

Das Enol spaltet HCl aus dem Kern ab und nimmt es wieder in der hier gekennzeichneten Form I. unter B. des Monochlorhydrats A' auf, aus dem sich das Desmotroposantonin leicht ableiten kann. (Gaz. chim. ital. 38. II. 101—10. 20/8. [10/3.] Cagliari. Chem. Univ.-Inst.)

J. Boes, Über 1- und 2-Methylcumaron. Auf die leichtere Polymerisation der im Benzolkern methylierten Cumarone gegenüber den im Furankern substituierten hat bereits STOERMER hingewiesen. Behandelt man die mit Dampf von der Schwefelsäureverharzung getrennten Destillate nach wiederholtem Fraktionieren der bei 185-198° sd. Anteile mit Pikrinsäure, so erhält man ein Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 79-80° nicht einheitlich, durch dessen Zers. KW-stoffe mit dem Kp. 189 bis 1950 entstehen, welche die Rk. der Cumarone zeigen. Nach dem Reinigen des Cumarongemisches durch trockene Dest. nach vorsichtiger Verharzung mit H2SO4, Versetzen des Destillats mit konz. NaOH, Dampfstromdest. desselben und Fraktionieren des Atherauszuges aus dem übergegangenen Öl sd. das Methylcumarongemisch bei 189-195°; es ist ein farbloses, am Licht sich etwas gelb färbendes Öl, riecht nicht unangenehm, gibt mit konz. H2SO4 eine dunkelrote Färbung. Der Beweis, daß Phenol u. nicht o Kresol entsteht, wurde durch die Darst. des Phenylcarbaminsäurephenylesters (F. 126°) geführt. Daß bei der trockenen Dest. noch anders verlaufende Zerss. auftreten, zeigen die dabei auftretenden Erscheinungen. -In dem Vorkommen der Methylcumarone im Teer sieht Vf. den Grund dafür, daß manche Präparate noch nach der Schwefelsäutewäsche mit H2SO4 Farbrkk. geben. Er vermutet, daß das sich beim Teerprozeß bildende Allylen durch Einw. auf Phenol größtenteils zur B. von diesen Cumaronen Verwendung findet. (Apoth.-Ztg. BUSCH. **23.** 599. 19/8.)

Herman Decker und Heinrich Felser, Über cyclische Oxoniumsalze aus Dicumarketon und über Spiropyranderivate. Durch inneren Ringschluß entstehen aus Dicumarketon Oxoniumsalze (I.  $\rightarrow$  II.); diese dunkelroten Salze des o-Oxystyrol-(2)-phenopyryliums sind basischer als die Phenopyryliumsalze; sie lösen sich in  $\frac{1}{2}$ 0·joig. HCl. Die intensive Farbe erklärt sich durch den Einfluß der ungesättigten o Oxystyrylgruppe  $-\text{CH}: \text{Ch} \cdot \text{Coh}_4 \cdot \text{OH}$ . Überschüssige NaOH erzeugt Far-

benumschlag nach Gelb; das sich bildende Carbinol, das o-Oxystyryl-(2) phenopyranol-(2) (III.), bleibt als Na-Salz gelöst. Wird das Phenolhydroxyl nicht durch Na gebunden, so bildet die Carbinolgruppe des Pyranols mit diesem einen inneren, in Alkali und SS. unl. Ä. (III.  $\longrightarrow$  IV.). Das so entstandene Diphenospiropyran läßt sich auch durch einfaches Erwärmen des Dicumarketons darstellen (I.  $\longrightarrow$  IV.). Mit konz. SS. gibt es allmählich das rote Oxoniumsalz zurück (IV.  $\longrightarrow$  II.); bei längerem Kochen mit Alkalien erhält man das Na-Salz des Dicumarketons (IV.  $\longrightarrow$  I.). Leichter entsteht letzteres unter gleichen Umständen aus dem Na-Salz des Carbinols (III.  $\longrightarrow$  I.); wahrscheinlich öffnet sich daher das Spiropyran primär zum Carbinol (IV.  $\longrightarrow$  III.). — Durch fortgesetzte Einw. von Alkali in

der Wärme wird das Dicumarketon glatt in Salicylaldehyd u. Aceton hydrolysieit, also in die Stoffe, aus denen es in der Kälte vermittels Alkali dargestellt wird. Das Carbinol des 2-Phenylphenopyryliums liefert durch NaOH (ebenso wie das Phenylcumarketon) Acetophenon und Salicylaldehyd; auch hier ist also eine intermediäre B. des Cumarketons anzunehmen. Diese Ringöffnung kann als allgemein gültige Rk. betrachtet werden; aus den von Decker und v. Fellenberg aufgestellten Pyranol-(6)-Formeln der Carbinole läßt sie sich in der einfachsten Weise ableiten, durch die Bülowsche Benzopyranolformel dagegen nur gezwungen. — Die Perkinsche Variation der Phenopyryliumformel von Decker, v. Fellenberg, in welcher die Phenopyryliumsalze den Chinolinsalzen nicht mehr isolog erscheinen, weisen Vff. zurück.

Dicumarketon, C17H14O3 (I.), aus Salicylaldehyd, Aceton und KOH in A. unter Kühlung (vgl. auch FABINYI, DRP. 110521; C. 1900. II. 302); die aus der Lag. abgeschiedenen dunkelroten Nadeln von grünmetallglänzendem Oberflächenschimmer bilden offenbar das in A. wl., krystallwasserhaltige K-Salz des Ketous; das Na-Salz scheidet sich unter ähnlichen Umständen auch mit Krystallwasser ab; sie werden aus verd. Lsgg. durch konz. Alkali quantitativ ausgefällt; sll. in W.; an der Luft verhältnismäßig beständig. Mittels CO2 unter Entfernung der Lsg. gewinnt man das Keton; gelbe bis fleischfarbene Nadeln aus 30-50% igem A.; wird bei 100% grünlich und an der Oberfläche rötlich; F. 168° unter heftiger Gasentw.; sll. außer in W. -- o-Oxystyrylphenopyrylium (II.) konnte nur in Form seiner Salze isoliert werden; zu deren Darst. läßt man Dicumarketon in A. + HCl oder H2SO4 stehen oder erwärmt kurze Zeit vorsichtig. Aus der klaren, roten Lsg. fällt durch FeCla ein ziegelrotes, wl. Fe-Doppelsalz, C17H18O2Cl4Fe; dunkelrote Nadeln aus Eg.; F. 180°; luftbeständig; entsteht auch durch Aufkochen einer alkoh. Lsg. des Diphenospiropyrans mit HCl und Fällen mit FeCls. Das Fe-Salz ist all. in W. (blutrot); aus der Lsg. scheidet sich allmählich Diphenospiropyran als etwas violetter Nd. ab. - Eine mäßig konz. Oxoniumchloridlsg. gibt mit KJ ein dunkelrotes, krystallinisches Jodid, mit PtCl4 einen duakelroten Nd., mit HgCl4 ein krystallinisches Doppelsalz (etwas heller als das Fe-Salz); Pikrinsäure liefert noch in sehr verd. Lagg. krystallinisches Pikrat. - Chlorid, C17H18O2CI, rote Nadeln mit bronzegrünem Oberflächenschimmer; aus 12% ig. HCl leicht umkrystallisierbar; scheint 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten; unl. in Ä., Bzl.; l. in ½, ½ ig. HCl oder A. — wenig HCl (tiefrot). Beim Einleiten von HCl in die Leg. von Dieumarketon in A., Ä. oder Eg. erhält man metallglänzende Krystalle, die durch Umkrystallisieren in W. das Chlorid liefern. NaOH erzeugt in der Leg. des Chlorids das gelbe Na-Salz des Carbinols; durch gelindes Erwärmen erhält man aus dieser Leg. die dunkelrote Leg. des Na-Salzes des Dicumarketons; überschüssige konz. S. bildet das rote Salz zurück; neutralisiert man dagegen mit CO<sub>2</sub> oder Eg., so scheidet sich unter Entfärbung Diphenospiropyran ab.

Verd. man die saure Oxoniumsalzlag, auf weniger als 2% Säuregehalt, so entfärbt sich die Lsg., während langsam (rasch durch Na-Acetat oder -Dicarbonat) Diphenospiran als in NaOH unl. Nd. ausfällt - Bei vorsichtigem Neutralisieren der Chloridlsg. mit Soda, NaOH oder auch NHs tritt für kurze Zeit eine intensive Grünfärbung ein; Ag O dagegen bewirkt Entfärbung unter B. des Spiropyrans. -In den verschiederen Präparaten des Spiropyrans hat sich Cumarin isolieren lassen. - Diphenospiropyran, C17H13O3 (IV.); durch Schütteln einer Oxoniumsalzlag, mit einer 10% ig. Sodalsg. und Ä. und Verdampfen des letzteren. Durch Erhitzen von Dicumarketon über seinen F. bis zur Beendigung der Wasserdampfentw. und Isolieren des Spiropyrans durch Wasserdampfdest. oder Sublimieren im KEMPFachen App. Farblose, glänzende Krystalle aus verd. A.; große Blätter durch Sublimation; F. 102°; sll. in den organischen Solvenzien, etwas weniger in Lg.; riecht, besonders beim Anwärmen, cumarinartig, an Weichselholz erinnernd. - Konz. HCl, bezw. HCl in A. oder Eg. bewirken B. des roten Oxoniumchlorids; durch gasförmige HCl tritt diese Umwandlung sofort ein, während k., verd. HCl zuerst ohne Einw. ist. H. NaOH oder Sodalsg. erzeugt eine rote alkal. Lsg. des Dieumarketons. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2997-3007. 26/9. [28/7.] Berlin. Chem. Inst. I.)

I. Compagno, Über die Konstitution der Halogenverbindungen des 3-Oxyγ-pyrons. (Gaz. chim. ital. 38. II. 126-36. — C. 1908. I. 1064.) ROTH-Cöthen.

Ernst Schmidt, Über das Apomorphinhydrochlorid. Nach Beobachtungen des Vfs. u. von B. Gaze enthielten Apomorphinhydrochloride verschiedener Provenienz nach dem Trocknen im Exsiccator, bezw. bei 100°, und darauffolgender Aufbewahrung an der Luft Wassermengen im Betrage von 3,61-3,95%,. Dies steht nicht ganz im Einklang mit den Angaben von MATTHIESEN und WRIGHT (LIEBIGS Ann. Supplem. 7. 172), nach denen das Hydrochlorid kein Krystallwasser enthält u. der Formel C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>9</sub>, HCl entspricht. Obwohl die vom Vf. gefundene Wassermenge eine ziemlich übereinstimmende ist, steht dieselbe doch weder mit der Formel  $2C_{17}H_{17}NO_2$ ,  $HCl + H_2O$ , noch mit  $C_{17}H_{17}NO_2$ ,  $HCl + H_2O$  im Einklang. — Das wasserfreie Apomorphinhydrochlorid nimmt beim Erhitzen über 2000 eine dunklere Färbung an, ohne jedoch bei 250° zu schmelzen. - Von den bekannten Rkk. zum Nachweis des Apomorphinhydrochlorids erwähnt Vf. folgende als besonders typisch in etwas abgeänderter Ausführung: 1. Ein Tropfen einer 1:10 verd. FeCl<sub>8</sub>-Lsg. färbt 10 ccm wss. Apomorphinbydrochioridlsg. (1:10000) blau. - 2. Werden 10 ccm derselben Lsg. mit 1 ccm Chlf. versetzt u. dann nach Alkalisieren mit NaOH sofort mit Luft geschüttelt, so nimmt die wss. Fl. vorübergehend eine rotviolette, das Chlf. eine blaue Färbung an. (Apoth. Ztg. 23. 657-58. 9/9. Marburg. Pharmaz.-BUSCH. chem. Inst. d. Univ.)

R. H. Aders Plimmer, Die Proteine des Eidotters. Aus der bei der Isolierung des Vitellins nach Osborne und Campbell (Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 413; C. 1900. II. 539) bleibenden Mutterlauge scheidet sich beim Kochen u. schwachem

Ansäuern mit Essigsäure ein neues Protein, Livetin genannt, ab, das sich vom Vitellin durch seinen geringen Phosphorgehalt (0,1°/0) unterscheidet. Weitere Differenzen ergeben sich dann bei der Unters. nach Hausmann (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 323; C. 1903. I. 1279), wonach Livetin mehr Monoamino-, aber weniger Amid- und Diaminostickstoff enthält als Vitellin. Ovalbumin, das denselben P-Gehalt wie Livetin besitzt, wird zum Unterschied von diesem durch Ä. koaguliert. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1500—6. Aug. London. Univ. College. Physiol. Lab.)

Thomas B. Osborne and S. H. Clapp, Hydrolyse des Hordeins. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 590—97. 29.8. — C. 1907. II. 1799.)

BLOCH.

Thomas B. Osborne und Frederick W. Heyl, Die Hydrolyse des Vignins der Kuherbse. (Vigna sinensis). Das zur Hydrolyse benutzte Vignin wurde durch Extraktion der zerkleinerten Samen mit 5% i. NaCl-Lsg. gewonnen. Die klarfiltrierte Fl. wurde 3 Tage dialysiert. Die dabei entstandene Fällung wurde abfiltriert, in einer bestimmten Menge W. suspendiert u. durch eine gewogene Menge NaCl zur Lsg. gebracht. Aus der klaren Lsg. wird durch Verdünnen bis zu einem Gehalt von 1% NaCl das Vignin ausgefällt. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit A. u. Ä. stellte das Vignin ein weißes, staubfeines Pulver dar. Bei der Hydrolyse wurden nachstehende Bestandteile festgestellt:

Glykokoll	0	,00°/ <sub>0</sub>   Asparaginsäure 3,97°/ <sub>0</sub>
Alanin	0	,97 ,, Glutaminsäure 16,89 ,,
Valin	0	34 ,, Serin nicht gefunden
Leucin	7	,82 ,, Oxyprolin ,, ,,
Prolin	5	,25 ,, Tyrosin 2,26%
Phenylalanin	5	,27 ,, Cystin nicht bestimmt
Arginin	7	,20 ,, Ammoniak 2,32 %
Histidin	3	,08 ,, Tryptophan vorhanden
Lysia	4	,28 ,, 59,65 %.

In einer weiteren Tabelle berechnen Vff. noch die Menge der einzelnen Aminosäuren, welche im Molekül des Proteins vorhanden sind. (Amer. Journ. Physiol. 22, 362—72. 1/8. Connecticut. Agricultural Experim. Stat. Lab.)

Brahm.

J. A. Mandel und C. Neuberg, Zur Kenntnis der Glucothionsäure. Die Glucothionsäuren verschiedener Herkunft sind von recht ungleicher Zus. Aber auch ihre Einheitlichkeit ist nicht sicher. Die Verfasser untersuchten solche aus der Niere, nach MANDEL und LEVENE hergestellt; sie fanden 4,53%, N, 2,63%, S, Schwefelsäure in gepaarter Form und beträchtlichen P-Gehalt (1,34%), P = 3,07% P.O. in der zur Gewichtskonstanz getrockneten Verb.). Eine Trennung in einen P-haltigen (Nucleinsäure) und P-freien Teil durch Eg. und W. gelang nicht. Der N ist teils in Form von Purinen vorhanden. Die MOLISCH-UDRANSKYsche Probe und die Tollenssche Orcinek. fallen positiv aus. Die S. aus Niere gibt im Gegensatz zu der aus Milz und Milchdrüse bei der HCl-Dest, nach TOLLENS reichlich Furfurol, mindestens 5%. Die Hydrolyse mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert eine FEHLINGsche Lsg. intensiv reduzierende Fl.; für die Anwesenheit von d-Glucose ergab sich kein Anhalt. Das Reduktionsvermögen ist, wenigstens zum Teil, durch eine reduzierende Kohlehydratsäure bedingt. Das Ba-Salz dieser S. ist in wss. Lsg. rechtsdrehend, N-frei, reduziert stark FEHLINGsche Mischung, gibt die Orcinrk., die Tollenssche Farbenprobe mit Naphthoresorcin, HCl und A., dürfte aber trotz der Ähnlichkeit nicht identisch sein mit Glucuronsäure. Die freie Glucothionsäure aus Nieren ist rechtsdrehend und gibt die Naphthoresoreinprobe (vgl. S. 1209) auch vor der Hydrolyse durch Mineralsäuren. Auch Alkalien bewirken die Hydrolyse. Gegen die Einheitlichkeit der S. spricht, daß sie einen S-Gehalt von 2,65%, das Ba-Salz aber einen solchen von 3,48%, zeigt. Der Name Glucothionsäure wäre besser in Renoschwefelsäure (analog Chondroitinschwefelsäure) umzuändern. (Biochem. Ztschr. 13. 142-47. 7/9. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ. Berlin.)

## Physiologische Chemie.

D. Spence, Die Gegenwart von Oxydasen im Kautschuk und deren Bedeutung im Latex. Im Anschluß an frühere Unterss. über die Verteilung von Protein in Parakautschuk (Quart. Journ. Liverpool Inst. of Commercial Research 3. 47; C. 1908. I. 744) berichtet Vf. über Verss. zur Isolierung von Oxydasen aus dem Kautschuk. Durch 7-10-tägige Einw. von W. auf dünn geschnittenen Rohparakautschuk wurden wss. Extrakte dargestellt, die durch Dialysieren gegen fließendes W. gereinigt wurden. Diese dialysierten wss. Extrakte zeigten alle Eigenschaften einer kräftigen Peroxydase, waren aber praktisch inaktiv bei Abwesenheit von H, O, Gegen Lackmus reagierten die dialysierten Extrakte neutral, sie gaben weder die Xanthoprotein-, noch die MILLONsche Rk. u. auch keine merkliche Biuretrk. Sehr kleine Mengen S. oder Alkali scheinen die Peroxydasewrkg. der Extrakte nicht zu beeinflussen, während größere Mengen die Wrkg. vollkommen aufheben. Beim Konzentrieren im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nimmt die Aktivität allmählich ab u. hört schließlich ganz auf, so daß eine Isolierung der Peroxydase auf diese Weise nicht möglich war. Auch beim Sättigen des Extrakts mit Ammoniumsulfat wurde kein günstigeres Resultat erhalten. Dagegen konnte die Peroxydase auf folgende Weise isoliert u gereinigt werden. Fein geschnittener Rohpara wurde ca. 1 Woche lang mit 40% ig. A. digeriert, das intensiv gelbgefärbte alkoh. Extrakt filtriert und mit dem mehrfachen Volumen absol. A. gefällt. Beim Stehen schied sich eine gummöse M. ab, die abfiltriert, wieder in 40% ig. A. gel. u. von neuem mit absol. A. gefällt wurde. Nach 3-maliger Wiederholung der Fällung wurde eine geringe Menge eines Prod. erhalten, dessen wss. Lag. sich bei Ggw. von H2O2 als bedeutend stärker aktiv erwies, als die ursprünglichen wss. Extrakte, aber, wie die letzteren, bei Abwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht die geringste Aktivität zeigte. Die spezifische Aktivität der was. Peroxydaselsg. wird durch kleine Mengen KCN, NaF, HgCl, zerstört und verschwindet auch bei Ggw. von SS. u. Alkalien. Gegen Hitze ist die Peroxydase verhältnismäßig beständig. Erhitzt man eine Peroxydaselsg. gerade zum Sieden, so kehrt nach einigem Stehen die Aktivität in geringem Grade zurück. Bei 5 Minuten langem Erhitzen auf 80° wird die Aktivität vollkommen zerstört, in 2,5 Minuten wird sie auf die Hälfte reduziert. Nach 5 Minuten langem Erhitzen auf 70° ist die Peroxydase noch aktiv, aber nach 15 Minuten vollkommen zers. Bei 10 bis 40 Minuten langem Erhitzen auf 60° bleibt sie aktiv. Das thermische Optimum der Aktivität liegt bei ca. 55°. Obgleich die Peroxydase beträchtliche Mengen N enthält, gibt sie weder die MILLONsche, noch die Biuret-, noch andere Proteinreaktionen. Beim Schmelzen mit KOH wird neben Spuren von Pyrrol NH3 gebildet. FEHLINGsche Lsg. wird durch die Peroxydase etwas reduziert, und mit Phloroglucin und HCl gibt sie die für Pentosen charakteristische Färbung. Der Pyrrolring ist wahrscheinlich nicht im Peroxydasemolekül vorgebildet enthalten, sondern entsteht aus der Pentose und dem beim Schmelzen frei werdenden NH<sub>s</sub>. Die Peroxydase gibt sowohl mit Kaliumferrocyanid, als auch mit Rhodanammonium deutliche Fe-Rk., aber erst wenn die Aktivität des Enzyms durch Zusatz von etwas HCl oder durch Kochen zerstört

133

h

All

y#

W.

in Di

Phil

Sept.

dig

de

如

grip.

gg/

keil

worden ist. Im letzteren Falle ist die Rk. schwächer. Vf. ist der Meinung, daß dem Fe-Gehalt der Peroxydase besondere Bedeutung zukomme.

Vf. hat früher (l. c.) gezeigt, daß die streifenweise Dunkelfärbung, die Parakautschuk auf frischem Schnitte zeigt, der Verteilung der Proteinsubstanz entspricht, u. daß aus diesem Umstande auf die Ggw. einer Oxydase zu schließen sei. Nach Chodat und Bach sind Peroxydasen nur bei Ggw. eines Peroxyd bildenden Enzyms (Oxygenasen) aktiv. Zahlreiche Verss., aus dem "Unlöslichen" des Parakautschuks eine Oxygenase zu isolieren, verliefen negativ. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Oxygenase entweder bei der Isolierung des "Unlöslichen" durch Behandeln mit Chlf. oder Toluol oder schon bei der Koagulation des Hevea-Latex zerstört wird. Da die Ggw. der Peroxydase sich durch die Farbänderungen im Parakautschuk bemerkbar macht, erscheint das erstere wahrscheinlicher.

Zu positiven Ergebnissen führten Verss. zur Isolierung einer Oxydase beim Latex von Funtumia elastica. Zur Unters. dienten zwei Proben, von denen die eine unverd., natürlichen Milchsaft darstellte, während die andere am Ursprungsorte mit etwas NHa versetzt worden war. Die erstere Probe war beim Transport sauer geworden, aber nicht koaguliert. Sie wurde durch Dialysieren gegen fließendes W. gereinigt und gab dann deutliche Peroxydaserk., aber keine Oxydaserk., während die NH3-haltige Probe nach dem Dialysieren eine starke Peroxydaserk. und deutliche, wenn auch schwächere Oxydaserk. gab. Verdünnt man den dialysierten, NHa-freien Latex mit dem mehrfachen Volumen W., so scheidet sich der Kautschuk in feinen Flocken aus, die, wenn sie von der Mutterlauge abgeschieden und mehrfach mit reinem W. aufgeschüttelt werden, proteinfrei sind. Der so isolierte Kautschuk färbt sich an der Luft nicht dunkel, während in der üblichen Weise aus dem dialysierten Latex dargestellter Kautschuk in der gleichen Weise dunkelt, wie aus gewöhnlichem Latex dargestellter Kautschuk. Bei dem NH3-haltigen Latex ist es schwieriger, den Kautschuk vom Protein zu trennen. Dies gelingt in der Weise, daß man den dialysierten Latex mit dem gleichen Volumen W. u. dann mit 50% eig. A. behandelt, bis sich die Kautschukteilchen vollkommen vereinigt haben. Aus der filtrierten Mutterlauge scheidet sich bei Zusatz von viel überschüssigem absol. A. ein gummöser Nd. aus. Dieser Nd. gibt mit W. eine opalescierende Lsg., die bei Abwesenheit von H, O, deutliche Oxydaserk, gibt. Das Enzym ist gegen Hitze und Licht im trocknen Zustande ziemlich beständig, während die Lsg. schnell zers. wird. Es gibt deutlich die Xanthoprotein-, MILLONsche, Biuret- u. andere Proteinreaktionen, enthält gleichfalls Fe u. gibt beim Schmelzen mit KOH NH3 u. Pyrrol. Wie bei der Peroxydase aus Parakautschuk, kann durch die Phloroglucinrk, die Ggw. eines pentoseartigen Körpers nachgewiesen werden.

Die Verss. des Vfs. zeigen, daß das Dunkeln des Rohkautschuks durch eine mit dem Protein im "Unlöslichen" vereinigte Oxydase veranlaßt wird. In dem Nachweis der Ggw. aktiver Oxydaseenzyme im Latex kautschukführender Pflanzen erblickt Vf. eine wichtige Stütze für die Annahme, daß die physiologische Bedeutung des Kautschuks nicht auf seine Funktion als Wundverschluß beschränkt ist, daß er vielfach einen Reservenahrungsstoff darstellt, der durch die Wrkg. von Oxydasen wieder in die einfacheren Prodd. zurückverwandelt wird, aus denen er aufgebaut worden ist. Der Nachweis einer mit der Oxydase aus dem Latex von Funtumia elastica vereinigten Pentosegruppe ist in dieser Hinsicht von besonderer Bedeutung. (Biochemical Journ. 3. 165—81. Univ. of Liverpool. Biochem. Lab. Sep. vom Vf.)

D. Spence, Die Gegenwart von oxydierenden Enzymen im Latex von Hevca brasiliensis. Nach der beim Latex von Funtumia elastica erfolgreich angewandten Methode (vgl. das vorst, Ref.) konnte Vf. auch im Latex von Hevea brasiliensis die Ggw. einer Oxydase nachweisen, während frühere nach dieser Richtung gehende Verss. von Schidrowitz und Kaye (India Rubber Journ. 34. 24) negativ verlaufen waren. (Biochemical Journ. 3. 351—52. Sep. vom Vf.)

ALEXANDER.

Jacques Loeb, Über den Temperaturkoeffizienten für die Lebensdauer kaltblütiger Tiere und über die Ursache des natürlichen Todes. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unterss. im wesentlichen wie folgt zusammen. Der Temperaturkoeffizient für die Lebensdauer der Larven des Seeigels wird zu ca. 2 pro Grad gefunden. Ist die Lebensdauer der Larven für To gleich D, so ist sie bei (T - n) Grad gleich 2" D. Dieser Temperaturkoeffizient ist von derselben Größenordnung, wie der von FAMULENER und MADSEN gefundene für die Zers, der Antigene. Der Temperaturkoeffizient für die Geschwindigkeit der Entw. des Seeigeleies beträgt im Mittel für eine Temperaturerhöhung von 10° 2,86, ein für den Temperaturkoeffizienten der Entwicklungsgeschwindigkeit des Frosches identischer Wert. Die große Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten beweist, daß die chemischen Prozesse, die das Altern und den natürlichen Tod bestimmen, völlig verschieden von den die Entw. bestimmenden chemischen Prozessen sind. Des Vfs. Verss. machen es wahrscheinlich, daß das Altern und der natürliche Tod durch die Zers. bestimmter Stoffe bedingt sind, die zu der Entw. in keiner direkten Beziehung steben. Die allgemeine Gültigkeit dieser Schlüsse wird durch die Beobachtung gestützt, daß in arktischen Meeren, wo die Temp. der Oberfläche gleich Null ist, ein ungemein viel reicheres Tier- u. Pflanzenleben existiert, als an der Meeresoberfläche gemäßigter oder heißer Zonen. Da eine Temperaturerniedrigung von 10° die Lebensdauer auf das Tausendfache, eine solche von 20° aufs Millionenfache erhöht, während die Geschwindigkeit der Entw. damit nur auf 1/8, resp. 1/9 reduziert wird, so folgt daraus, daß bei 00 viel mehr aufeinanderfolgende Generationen gleichzeitig existieren müssen als bei 10 oder 20°. (Pflügers Arch. d. Physiol. 124. 411-26. 10/9. Berkeley, Cal. From the HERZSTEIN Research Lab. Univ. of California.) RONA.

16

tis.

i i

śΪ

10

di

D .30

d

a

설

11

ici

9

dia

Carl Sohwarz und R. Lederer, Über das Vorkommen von Cholin in der Thymus, in der Milz und in den Lymphdrüsen. Auf Grund der chemischen wie physiologischen Prüfung konnten Vff. die eine der den Blutdruck erniedrigenden Substanzen, die sich in den Thymus-, Milz- und Lymphdrüsenextrakten vorfinden, mit dem Cholin identifizieren. Die anderen in diesen Extrakten depressorisch wirkenden Substanzen, die nach der Atropinisierung des Versuchstieres nicht wirkungslos werden, konnten sie nicht isolieren; möglicherweise gehören diese zu der Gruppe der Histone. (PFLUGERS Arch. d. Physiol. 124. 353—60. 10/9. Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.)

Otto von Fürth und Carl Schwarz, Über die Natur der blutdruckerniedrigenden Substanz in der Schilddrüse. Die Versuche der Vff. zeigen, daß der blutdruckerniedrigende Bestandteil der Schilddrüse mit dem Cholin identisch ist. (Pflügers Arch. d. Physiol. 124. 361—68. 10/9. Wien. Physiol. Isst. d. Univ.)

D. A. Welsh und H. G. Chapman, Über das Gewicht des durch Einwirkung geringer Mengen homologen Eiweißes bei Präcipitinreaktionen erhaltenen Niederschlages. Im Anschluß an frühere Verss. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie B. 279—313; C. 1906. II. 1728) stellten Vff. eine Reihe von Unterss. an, um die Präcipitinrk. quantitativ zu gestalten. Zu dem Zwecke ließen sie auf eine große Menge Antiserum eine kleine, bekannte Menge homologen Eiweißes einwirken. Die entstandenen Ndd. wurden gesammelt u. gewogen. In jedem Falle übertraf die Menge des getrockneten Nd. die Menge des getrockneten homologen Eiweißes. Minimal wog der Nd.

zweimal, maximal 25 mal schwerer als das zur Rk. benutzte homologe Eiweiß. Vff. schließen aus ihren Verss., daß homologes Eiweiß imstande ist, das Vielfache seines eigenen Gewichtes zur Ausfällung zu bringen, u. daß bei Einw. von ganzgeringen Mengen homologen Eiweißes auf große Mengen Antiserum ersteres nicht vollständig aus der überstehenden Fl. ausgefällt ist, sondern daß darin immer noch genügend vorhanden ist, um noch eine zweite oder gar eine dritte Fällung in gleichgroßen Mengen Antiserum hervorzurufen. Die Verss. bestätigen wieder, daß nicht das homologe Eiweiß, sondern das Antiserum die Hauptquelle des Präcipitinniederschlages ist. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie B. 161—64. 10/4. [6/2.] Sydney. Univ. Physiolog. und Patholog. Lab.)

Torata Sano, Über das entgiftende Vermögen einzelner Gehirnabschnitte gegenüber dem Strychnin. (Vergl. PFLÜGEBS Arch. 120. 367; C. 1908. I. 279.) Die Resultate sind hauptsächlich in den folgenden Punkten zusammengefaßt. Die graue Rinde des menschlichen Gehirns hat die Fähigkeit, Strychnin zu entgiften. Die motorischen Anteile der Gehirnrinde (Grau der vorderen Zentralwindung) entgiften das Strychnin stärker als die Gehirnrinde der sensorischen Sphäre (Hör-, Sehsphäre). An der Entgiftung des Strychnins durch das Grau der Hirnrinde sind wesentlich die zelligen Elemente derselben beteiligt. Die Entgiftung des Strychnins durch die graue Substanz der motorischen Rindenregion erfolgt wahrscheinlich vorwiegend durch die großen Pyramidenzellen, während den kleinzelligen Elementen der sensorischen Abschnitte der Hirnrinde ein geringeres entgiftendes Vermögen zukommt. Die Entgiftung des Strychnins erfolgt voraussichtlich auf chemischem Wege; die dabei beteiligten Stoffe werden durch Erhitzen auf 100° nicht zerstört. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 369—80. 10/9. Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.)

J. N. Langley, Über die Muskelkontraktion, hauptsächlich mit Rücksicht auf die Anwesenheit von "Receptiv"-Substanzen. II. Teil. Wirkung von Nicotin auf den Flexor carpi radialis. In Teil I (Journ. of Physiol. 36. 347) waren die verschiedenen Kontraktionskurven beschrieben worden, die mit dem belasteten Sartorius- und Coraco-radialis-Muskel in Nicotinlsgg, verschiedener Konzentration (bis 0,1%) erhalten werden. Vf. setzt diese Verss. unter Verwendung des Flexor carpi radialis fort. Lsgg. von 0,0001°/o geben gewöhnlich eine deutliche Kontraktion. Über das Verhalten der Kurven bei den verschiedenen Konzentrationen vgl. Original, Bei niedriger Temp. (1-20) nimmt die Schnelligkeit der Kontraktion ab, bei höheren Tempp. (22-25°) wird die Schnelligkeit u. die Stärke der Kontraktion vermehrt. Beim längeren Verweilen in sehr verd. Lsgg. von Nicotin (0,0005%) kann der Muskel gelähmt werden, so daß er in konzentrierteren Lsgg. (0,01 und 0,1°/o) keine oder nur sehr geringe Kontraktion zeigt. Ferner wird in vielen Experimenten der Einfluß der verschieden konz. Nicotinlsgg. auf die elektrische Reizung des Muskels dargetan. Aus den erhaltenen Resultaten zieht Vf. den Schluß, daß verd. Nicotinlsg. mit einem Teil der Muskelsubstanz eine Verb. eingeht. Dieser chemische Vorgang und nicht eine Reizung der Nervenendigungen oder einer hypothetischen Muskel-Nervenverb. ist es, der die Kontraktionen in verd. Nicotinlsgg, bedingt. (Journ. of Physiol. 37, 165-212, 12/8, Cambridge, Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Paul Saxl, Über Fett- und Esterspaltung in den Geweben. Die Unterss. des Vfs. führen zu folgenden Ergebnissen. In den Organen enthaltenes oder denselben hinzugefügtes Neutralfett unterliegt während der postmortalen Autolyse, insoweit Bakterienwrkgg. ausgeschlossen werden, nur in sehr geringem Grade einer Spaltung. Monoacetin, Monobutyrin und Äthylbutyrat werden, zu zerkleinerten Organen zu-

gesetzt, bei kurzdauernder Einw. (1 Stde. bei Körpertemp.) nur in sehr geringem, aber immerhin meßbarem Grade gespalten. Bei länger dauernder Einw. (24 bis 48 Stdn.) ist titrimetrisch allerdings eine starke Aciditätszunahme nachweisbar, die aber nicht allein durch Spaltung der genannten Ester, sondern auch durch Säurebildung bei der Autolyse zustande kommt, welche letztere ihrerseits durch das Auftreten geringer Säuremengen eine erhebliche Steigerung erfährt. Salicylsaurer Amylester wird von fast allen untersuchten Organen mit Ausnahme der Muskeln gespalten. Das Esterspaltungsvermögen der Muskeln und des Blutserums erscheint geringer als dasjenige anderer Organe. Eine Aktivierung der Lipase bei Phosphorvergiftung findet nicht statt. Ferner kommt Vf. zu dem Schluß, daß keine der bisher empfohlenen Methoden ein quantitatives Studium der Esterspaltung gestatten und daher alle in bezug auf die Veränderungen des Lipasegehaltes der Organe unter pathologischen Verhältnissen bisher aufgestellten Behauptungen einer festen Grundlage entbehren. (Biochem. Ztschr. 12. 343-60. 22/8. [16/7.] Wien. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

Ricciardo Sanfelici, Über den Nährwert einiger künstlicher diätetischer Präparate auf Grundlage von Casein und Fleisch. Vf. teilt die folgenden Analysen von: a) Plasmon, b) Sanatogen, c) Nutrose, d) Somatose und e) Tropon mit:

	W., º/º	Gesant-N, % der Trocken- substanz	Gesamt-N-Sub- stanz, % der Trockensubstanz	Dasselbe, davon unverdaulich	Fett, % der Trockensubstanz	N-freie Extrakt- stoffe, % der Trockensubstanz	Asche, % der Trockensubstanz	NaCl in % der Asche	P <sub>3</sub> O <sub>5</sub> in <sup>0</sup> / <sub>0</sub> der Asche	Unverdauter N, % der Trocken- substanz
۵) ا	13,69	13,16 13,15	83,83 83,76	2,23	0,36 0,29 0,33	6,40 6,55	9,39	3,83	32,91	0,35 0,32 0,57 0,59
8) {	13,77	13,15	83,76	2,06	0,29	6,55	9,38	4,05	32,73	0,32
1.	9,51	14,86	94,65	3,63	0,33		4,76	2,94	44,33	0.57
b) {	9,47	14,87	94,72	2,06 3,63 3,75	0,34		4,70	2,76	44,25	0,59
,	12,30	15,01	95,61	3,88	0.10	_	4,27	2,11	38.17	0.01
c) {	12.34	15,00	95,55	4,07	0,09	_	4,33	2,30	38.10	0.64
3	10,82	14,95	93,43	1,00	0,09		6,39	1,72	2,28	0.16
d) {	9,84	14,96	93,50	1,12	0,11		6.35	1,89	2,04	0.18
}	12,56	15,69	98,06	4,12			1,94	2,57	12,89	0,66
e) · · · {	12,50	15,70	98,12	4,12 4,25	_	_	1,9 <b>4</b> 1,88	3,19	13,83	0,68

Nach Vf. sind von den Nährpräparaten die aus Casein denen aus Fleisch für schwache u. junge Organismen vorzuziehen, da sie reich an phosphorhaltigen Eiweißstoffen sind, die zur Regenerierung der Gewebe und zur Erhaltung u. Vermehrung des Eiweißes im Organismus dienen. Ferner werden die Phosphate bekanntlich zum Aufbau des Knochensystems verwertet. Außerdem sind die in den Caseinpräparaten enthaltenen Albuminoide leicht und völlig umwandelbar in Peptone u. werden als solche leicht vom Organismus absorbiert und assimiliert. Das Plasmon ist von diesen Präparaten das am besten verdauliche und auch das billigste. Die Fleischpräparate sind auch reich an leicht assimilierbaren Albuminoiden, besonders das Sanatogen, aber sie stehen den Caseinpräparaten im Nährwert infolge ihres Mangels an Phosphor in organischer Bindung und wegen ihrer Armut an Phosphaten überhaupt nach. Zudem hindert z. B. bei Somatose ihr hoher Preis einen allgemeineren Verbrauch. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 283—303. [Mai.] Lodi. Chem. Lab. der K. Käsereiversuchsstation.)

Herbert E. Roaf, Die verdauenden Enzyme wirbelloser Tiere. Glycerinextrakte XII. 2. 79

frisch zerzupfter Gewebe verschiedener wirbelloser Tiere wurden auf die Ggw. von hydrolytischen Enzymen untersucht. Es wurde gefunden: in der Verdauungsdrüse von Cancer pagurus ein tryptisches Enzym, Lipase, ein stärke- und ein glykogenspaltendes Enzym, Invertase, Maltase, Lactase, Rennin; im Visceralhöcker von Patella vulgata, sowie im Darm von Echinus esculentus ein peptisches u. ein tryptisches Enzym, Lipase, ein stärke- und ein glykogenspaltendes Enzym, Invertase, Maltase, Lactase, Rennin, Fibrinferment; im Pyloruscaecum von Asterias rubens ein peptisches und ein tryptisches Enzym, Lipase und ein stärkespaltendes Enzym; im Diskus von Ophiocoma nigra ein peptisches und ein tryptisches Enzym, Lipase, ein stärkespaltendes Enzym, Invertase, Rennin; in den Mesenterialfasern von Tealia crassicornis ein tryptisches Enzym, Lipase, ein stärkespaltendes Enzym, Maltase, Rennia, Fibrinferment; in den Mesenterialfasern von Actinia mesembryanthemum ein tryptisches Enzym und Rennin; in der Leber von Pecten opercularis ein tryptisches Enzym, Lipase, ein stärke- und ein glykogenspaltendes Enzym, Invertase, Maltase, Lactase, Rennin; in Alcyonium digitatum ein peptisches Enzym u. Fibrinferment; in Cliona celata ein peptisches Enzym; in Cellaria fistulosa ein peptisches u. ein stärkespaltendes Enzym. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 298. 12/9.) HENLE.

Ulrich Ebbecke, Über die Ausscheidung nichtdialysabler Stoffe durch den Harn unter normalen und pathologischen Verhältnissen. In Weiterführung früherer Unterss. (vgl. SASAKI, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 386; SAVARE, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 401; 11. 71; C. 1907. I. 1547. 1548; 1908. I. 73) fand Vf. zunächet, daß die Ausscheidung der adialysablen Stoffe durch den Harn ihrer Menge nach von der Größe des Stoffumsatzes abhängt. Sie beträgt bei gut entwickelten Männern pro Tag 0,870-2,356 g, im Mittel 1,44 g; sie ist größer als die bei weiblichen Individuen, festgestellten. Bei Marasmus, Cachexie, bei Verdauungsstörungen ist ihre Menge geringer, bei Erkrankungen mit gesteigertem Stoffumsatz größer. Verss. an Hunden zeigten, daß Eiweißzufuhr die Ausscheidung erhöht, und auch bei den pathologischen Verhältnissen beobachtete vermehrte Ausscheidung rührt anscheinend vom pathologischen Eiweißzerfall her. Diese Erklärung genügt jedoch für die enorme Mehrausscheidung bei Paeumonie und bei Eklampsie nicht. Die Eigenschaften des Rückstandes weisen, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, auf die Anwesenheit von Chondroitinschwefelsäure, Nucleinsäure neben geringen Mengen von Proteinstoffen hin. Der reichliche adialysable Rückstand (4.22-4.88 g pro Tag) der Pneumonieharne enthielt hingegen neben geringen Mengen von Albumosen erhebliche Mengen einer peptonähnlichen Substanz. Diese besitzt die Zus. eines Mucins oder Mucoids (C 47,36%, H 7,07%, N 10,72%). Die Abhängigkeit der Peptonausscheidung von der Resorption des pneumonischen Infiltrats war in einem Falle quantitativ verfolgbar. (Biochem. Ztschr. 12. 485-98. 22/8. [30/7.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) RONA.

George D. Shafer, Nierensekretion des Indigocarmins, Methylenblaues und Natriumcarminats. Durch eingehende Unterss. an Katzen und Kaninchen konnte Vf. die Verss. von Heidenham (Pflügers Arch. d. Physiol. 9. [1875] 1) über die Sekretion der Niere bestätigen. Als Farbstoffe wurden benutzt Indigocarmin, Methylenblau und carminsaures Na (Na<sub>2</sub>C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>). Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Amer. Journ. Physiol. 22. 335—52. 1/8. Cornell Univ. Physiol. Lab.)

Mario Camis, Über den Kohlehydratverbrauch im isolierten funktionierenden Herzen. In der Annahme, daß zwischen Zuckerverbrauch des aktiven Herzens u. der vom Herzen geleisteten Arbeit ein gesetzmäßiger Zusammenhang bestehen

müsse, wurden isolierte, überlebende Herzen vom Kaninchen, von der Katze u. vom Fuchs im Langendorffschen App. mit RINGER-LOCKEscher Fl. durchströmt, wobei die Spitze des Herzens mit Gewichten wechselnder Schwere belastet wurde. Die Kontraktionen des Herzens wurden auf einer berußten Trommel aufgeschrieben, aus dem Gewicht der Belastung, Anzahl der Kontraktionen und Höhe der letzteren die vom Herzen geleistete Arbeit berechnet, der Glucosegehalt der RINGER-LOCKEschen Fl. bei Beginn und Beendigung jedes Vers. bestimmt u. nun berechnet, wieviel Glucose für 1 cmg mechanischer Arbeit verbraucht war. Es ließ sich mit Sicherheit feststellen, daß bei der Tätigkeit des Kaninchenherzens beträchtliche Mengen Zucker verschwinden, und zwar erforderte die gleiche mechanische Arbeit um so mehr Zucker, je größer die Belastung des Herzens war. Eine direkte Proportionalität zwischen Zuckerverbrauch u. Herzarbeit konnte allerdings nicht nachgewiesen werden. Die Herzen der Katze und des Fuchses verbrauchten dagegen bei der beschriebenen Versuchsanordnung keinen Zucker. Andererseits zeigte sich, daß der Glykogengehalt im frisch isolierten Katzen- u. Fuchsherz wesentlich höher ist, als wenn diese Herzen im App. gearbeitet haben, wogegen beim Kaninchenherz ein solcher Unterschied nicht besteht.

Aus den Verss. muß man schließen, daß Pflanzenfresser die Quelle ihrer Muskelkraft im Zucker finden, der ihnen entweder direkt in der Nahrung zugeführt oder durch Abbau anderer Kohlehydrate gebildet wird, daß aber bei Fleischfressern die Quelle der Muskelkraft im Muskelglykogen besteht, das sie aus den Eiweißstoffen ihrer Nabrungsmittel herstellen. (Ztschr. f. allg. Physiologie 8. 371—404. 25/8. [19/4.] Pisa. Physiol. Inst. d. Univ.)

Ludwig F. Meyer, Zur Kenntnis des Mineralstoffwechsels im Säuglingsalter. Auf Grund seiner Unterss. kommt Vf. zu folgenden Schlußsätzen. Dem Säugling kommt eine weitgehende Anpassung an eine unter seinem Erhaltungsbedarf liegende Ernährung zu. Gesunde Säuglinge geben nur kurze Zeit hindurch 3-4 Tage nach der Einführung der Unterernährung (40-50 Calorien pro kg), bei uneingeschränkter Wasserzufuhr, Eiweiß und Aschenbestandteile vom Körper ab. Danach aber tritt kein Verlust, sondern eher ein Ansatz an diesen Bestandteilen ein. Dementsprechend fällt die Körpergewichtskurve 3-4 Tage und biegt sich dann zum annähernden Gewichtsstillstand um. - Unter dem Einfluß der Caseinzulage wird ein erhebliches Maß von N retiniert, ohne daß der Nutzungswert des N durch die spätere Superposition von Fett eine deutliche Beeinflussung erfährt. Unter dem Einfluß der Casein- und besonders der Fettzulage wird bei der Versuchsanordnung zwar die Resorption verschiedener Aschenbestandteile um ein Geringes verschlechtert, dagegen die Retention bestimmter Aschenbestandteile (außer bei der Fettzugabe von Kalk und Phosphor) verbessert. Besonders deutlich tritt dieser die Aschenretention und also die Organisation des N fördernde Einfluß bei der Fettzulage zutage. (Biochem. Ztschr. 12, 422-65. 22/8. [28/6.] Berlin. Städt. Kinderasyl.)

Walther Hausmann, Über die photodynamische Wirkung chlorophyllhaltiger Pflanzenauszüge. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 452—54. — C. 1908. II. 963.)
BLOCH.

Torata Sano, Ein Beitrag zur Kenntnis der Strychnin- und Kaffeinwirkung. Die Unterss. des Vfs. führen zu dem Schluß, daß das Strychnin neben seiner die Reflexerregbarkeit erhöhenden Wrkg. auch eine anästhesierende Wrkg. entfaltet, und die Unwirksamkeit der chemischen Reize oder ihre Abschwächung bei strychninvergifteten Fröschen erklärt sich damit, daß diese als Schmerzreize nicht oder nicht zur vollen Wrkg. gelangen können. Auch für Kaffein muß eine anästhesierende

Komponente angenommen werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 381-91. 10/9. Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.)

Ernst P. Pick und Friedr. Pineles, Über die Besiehungen der Schilddrüse zur physiologischen Wirkung des Adrenalins. Die Schilddrüsenexstirpation beeinflußt beim Kaninchen weder die Glucosurie erzeugende, noch die blutdrucksteigernde, noch die diuretische Wrkg. des Adrenalins. Dagegen verhindert die Schilddrüsenexstirpation bei der jungen Ziege das Auftreten der Adrenalinglucosurie; doch wird auch bei diesem Tier die blutdrucksteigernde und diuretische Wrkg. des Adrenalins durch die Wegnahme der Schilddrüse unbeeinflußt gelassen. (Biochem. Ztschr. 12. 473-84. 22/8. [23/7.] Wien. Staatl. serotherapeut. Inst.)

Karl Stolte, Über den Abbau des Fructosazins (Ditetraoxybutylpyrazins) im Tierkörper. Um Aufklärung über die Natur der nach Darreichung von Fructosazin im Harn auftretenden, in essigsaurer Lsg. mit Eisenvitriol Rotfarbung gebenden Körpers zu gewinnen (vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 19; C. 1908. I. 224) wurden auf einmal größere (5-6 g) Dosen Fructosazin an Kaninchen verfüttert: Der gesammelte Harn wurde bis zur Sirupkonsistenz eingeengt, noch h. mit dem mehrfachen Volumen 95% ig. A. gefallt, filtriert, mit Essigester gefällt, der Nd. in wenig W. gel.; daraus dicke, lange Prismen. Die wss. Lsg. gab auf Zusatz von Ferrosulfat carminrote, auf Zusatz mehrerer Tropfen 25% jeg. Essigsäure bleibende Farbe, die beim Alkalischmachen in Blauviolett überging. Auf Zusatz von Kupferacetat fällt das Cu-Salz in Form von hellblauen, in Eg., verd. HCl, HNO3 u. H2SO4 unl. Krystallen aus. - Ll. in NaOH unter Abscheidung von Kupferoxydul. Bessere Ausbeuten hefert die Gewinnung der Substanz ausschließlich in Form des Cu-Salzes direkt aus dem Harn. Es lag das Na-, bezw. das Cu-Salz der 2-Oxymethylpyrasin-5-carbonsäure, C. H. N. O. H., vor, die, mit H. O. oxydiert, Pyrazin-2,5-dicarbonsäure (F. 272-273°) lieferte. Ferner wurde das Cu-Salz des Acetylprod., (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu + 2H.O. dargestellt, aus h. W. glänzende Nadeln oder Prismen. - Die im normalen Kaninchenharn gelegentlich beobachtete Farbenrk, mit Eisenvitriol (namentlich nach auf Wiesen gesammeltem Futter) steht in keinem Zusammenhang mit Pyrazinderivaten, sondern höchst wahrscheinlich mit Gerbstoffderivaten aus dem Futter. (Biochem, Ztschr. 12. 499-509, 22/8, [30/7.] Straßburg. Physiolog.-chem. RONA. Inst.)

## Medizinische Chemie.

- S G. Shattock und Leonard S. Dudgeon, Beobachtungen über die durch Melanin hervorgerufene Phagocytose zur Entscheidung der Identität des Opsoninindex mit dem Hämophagocytinindex. Bei bestimmten Infektionskrankheiten benutzten Vff. in einer großen Reihe von Unterss, an Stelle von Bakterien im Blute einen unwirksamen Körper, das aus Ochsenaugen dargestellte Melanin. Unter anderem konnten Vff. feststellen, daß ein großer Teil des Opsonins durch das Melanin entfernt und die Phagocytose auf ½ reduziert wird. Ein Erhitzen des Immunserums auf 60° bewirkt eine starke Herabsetzung der Phagocytose der normalen Zellen gegen Melanin. Einzelheiten und die in Anwendung gekommene Technik sind im Original einzusehen. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie B. 165—81. 10/4. [6/2.] St. Thomas Hospital. Pathol. Lab.)
- J. J. R. Macleod, Experimentelle Glucosurie. II. Untersuchungen über die Natur der glykogenolytischen Fasern des Splanchnicus major. Im Anschluß an

frühere Unterss. (Amer. Journ. Physiol. 19. 388—407; C. 1907. II. 1987) teilt Vf. Verss. mit, die sich mit dem Einfluß der Reizung des linken Splanchnicus auf den Prozentgehalt des Blutes an reduzierender Substanz beschäftigen. Es konnten die Resultate der ersten Unterss. bestätigt werden, daß nämlich nach Verlauf einer halben Stunde eine mehr oder weniger ausgesprochene Hyperglucämie eintritt. Die Harnmenge und die Menge an reduzierender Substanz wird gesteigert. Bei mehrstündigem Reiz erreicht die Hyperglucämie ein Maximum, um dann wieder zu fallen. Das gleiche Verhalten zeigen die Diurese und die Glucosurie. Der Eintritt der maximalen Hyperglucämie ist bei den einzelnen Tieren verschieden. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Amer. Journ. Physiol. 22. 373—96. 1/8. Cleveland, O. Western Reserve Univ. Physiol. Lab.)

J. J. R. Macleod und H. O. Ruh, Experimentelle Glucosurie. III. Der Einfluß der Reizung des Splanchnicus mojor auf die Periode des Verschwindens des Glykogens in der Leber, die von den verschiedenen Blutquellen befreit war. Anschließend an frühere Verss. (s. vorsteh. Ref.) teilen Vff. die Resultate vergleichender Verss. mit über die Periode des Verschwindens des Glykogens in der Leber. Einmal wurde das Pfortaderblut nach der Vena cava inferior abgeleitet und dann entweder der Splanchnicus major gereizt oder nicht. Die Menge Glykogen, welche in einer bestimmten Zeiteinheit (1 Stde.) verschwand, war bei der Nervenreizung größer. Die gleichen Verss. wurden ausgeführt, nachdem die Leber von der Pfortader und der Leberarterie befreit, während die Nervenstränge intakt waren. Auch hierbei war die Menge des verschwundenen Glykogens bei Reizung des Splanchnicus major größer. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 22. 397—409. 1/8. Cleveland, Ohio. Western Reserve Univ. Physiolog. Lab.) BRAHM.

Julius Citron und Karl Reicher, Untersuchungen über das Fettspaltungsvermögen syphilitischer Sera und die Bedeutung der Lipolyse für die Serodiagnostik der Lues. Fast alle luetischen Sera mit positiver Komplementbindungsrk, besaßen ein Fettspaltungsvermögen von 2,8-3,5 für Monobutyrin und von 0,7-1,4 für Lecithin, während die negativen Sera meist Werte von 1,25-2,5 für Monobutyrin und 0,05-0,5 für Lecithin zeigten. Eine auffallend hohe Fettspaltung gab eine Gruppe von Sera, die Nervenkranke, vorwiegend Epileptiker, betraf, bei denen zum Teil der Luesverdacht durch den positiven Ausfall der Wassermannschen Rk, bestärkt wurde. Da die Fettspaltungskraft sich nach Neuberg und Beicher in den meisten tierischen Immunseris erhöht findet, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die Befunde nichts für die Syphilis Spezifisches, sondern eine weitverbreitete Begleiterscheinung bei Immunisierungsvorgängen darstellen. (Berl. klin. Wehschr. 45. 1398 bis 1400. 27/7. [8/7.\*] Berlin, II. Med. Klin. d. Univ.)

# Agrikulturchemie.

Albert Atterberg, Studien auf dem Gebiete der Bodenkunde. Vf. gibt eine eingehende Darst. seiner Unterss. der aus Schwemm- und Moränenböden isolierten Sande genau bemessener Größe. Über die Hauptergebnisse wurde bereits früher berichtet (vgl. Chem.-Ztg. 29. 195; C. 1905. I. 1044). Nachzutragen ist, daß Vf. zur Gewinnung der feineren Sande einen von ihm konstruierten Sedimentierapparat benutzt, der von C. Gerhardt, Bonn, zu beziehen ist. (Landw. Vers.-Stat. 69. 93—143. 17/8. [Januar] Kalmar.)

Frederick J. Alway und Robert S. Trumbull, Studien über die Böden des

nördlichen Teiles des großen Ebenengebietes: Stickstoff und Humus. Frühere Unterss. (vgl. ALWAY u. GORTNER, Amer. Chem. Journ. 37. 1; C. 1907. I. 655; ALWAY u. Mc Dole, Amer. Chem. Journ. 37. 275; C. 1907. I. 1213) haben gezeigt, daß diese Böden denen des californischen Steppengebietes gleichen. Zu den charakteristischsten Eigenschaften der letzteren gehört der geringe Humusgehalt des Oberbodens und ein sehr hoher N-Gehalt des Humus, der zwischen 9 und 22%, schwankt, während er bei den Böden feuchter Gegenden selten 6% übersteigt. Unter "Humus" verstehen Vff. nicht den Gesamtgehalt des Bodens an organ. Substanz, sondern nur den von GRANDEAU als "matière noire" bezeichneten, in verd. Alkalien 1 Anteil. Die von den Vff. untersuchten Böden enthalten 0,10-0,30% Gesamt-N u. 0,80 bis 2,45% Humus. Der N-Gehalt des Humus schwankt zwischen 4,08 u. 7,14%. Der Gehalt an Gesamt-N ist, mit einer Ausnahme, ziemlich hoch, der Humusgehalt geriug, wenn auch höher, als bei den Steppenböden Californiens. Der N-Gehalt des Humus ist von dem der Böden teuchter Gegenden nicht sehr verschieden. Der Anteil des Humus-N am Gesamt-N ist entschieden gering, was darauf hindeutet, daß die Humifizierung in den beiden Provinzen verhältnismäßig langsam vor sieh geht. (Amer. Chem. Journ. 40, 147-49, Aug. Lincoln. Lab. of Agr. Chem. Univ. ALEXANDER. of Nebraska.)

- J. König, J. Hasenbäumer und H. Grossmann, Das Verhalten der organischen Substanz des Bodens und der osmotische Druck desselben. Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. Landw. Vers.-Stat. 61. 371 u. 66, 401; C. 1905. I. 894 u. 1907. II. 725) haben Vff. ausgedehnte Unterss. an im ganzen 9 typischen Böden ausgeführt, von denen hier nur die Hauptergebnisse wiedergegeben werden können: 1. Durch Dämpfen der Böden mit W. lassen sich die in Form von komplexen Salzen oder in organischer Bindung vorhandenen Nährstoffe in Lsg. bringen. Der anzuwendende Druck richtet sich nach der Art des Bodens. Ein 5-stdg. Dämpfen bei 5 Atm. (500 g Boden mit 5 l W.) hat sich als am richtigsten erwiesen. — 2. Größere Unterschiede im Gehalt an leichter l. Nährstoffen können hierbei zum Ausdruck gebracht werden, kleinere, z. B. durch die Düngung bedingte nicht. — 3. Annähernd ebensoviel Nährstoffe werden auch durch Oxydation des Bodens mittels H.O. gel.; die gel. Mengen liegen durchweg etwas höher. Auch hierfür gilt das unter 2. Gesagte. - 4. Da ein geringer Teil der Nährstoffe, der durch reines oder auch CO<sub>2</sub>-haltiges W. nicht gelöst wird, durch das Dämpfen gleichzeitig mit Humussäuren oder nach Oxydation in W. l. wird, muß dieser Teil in komplexer oder organischer Bindung vorhanden sein (für Moorboden schon lange erwiesen). Zweifellos steht dieser Teil in naher Beziehung zur Nährstoffversorgung der Pflanzen. -5. Der Humus befindet sich in einer leicht und in einer weniger leicht oxydierbaren Form im Boden; das Verhältnis beider Formen ist bei den einzelnen Böden verschieden. Zweifellos hängt hiermit auch die verschiedene Fruchtbarkeit des Bodens zusammen.
- 6. Die durch Dämpfen oder Oxydation gel., auf 20 cm Bodentiefe berechneten und die von den Pflanzen aufgenommenen Nährstoffe zeigen bis jetzt nur für Kali, hierfür aber ziemlich übereinstimmend, eine Beziehung; das Dämpfen scheint daher zur Best. des aufnehmbaren Kalis wohl geeignet zu sein. Anscheinend wird auch während des Pflanzenwachstums infolge Verwitterung oder durch die Wurzeltätigkeit selbst noch K<sub>2</sub>O aufgeschlossen. 7. Die Vegetationsverss. ergaben außerdem, daß der Mineralstoffgehalt der gedüngten Pflanzen, wohl infolge des schnelleren Wachstums im allgemeinen, geringer zu sein pflegt als bei ungedüngten, während die absolute Menge der aufgenommenen Nährstoffe natürlich größer ist, und daß die wasserhaltende Kraft des Bodens, wie die Düngung die Verdunstung des W. aus dem Boden herabsetzen und so das Wachstum begünstigen. 8. Der Boden

zeigt, wenn auch nur langsam und schwach, doch deutlichen os motischen Druck. Seine Best. kann wertvollen Aufschluß über den Löslichkeitsgrad der Bodenbestandteile geben. Der osmotische Druck ist besser als durch die Steighöhe durch die Menge austropfenden Wassers bei nur geringem Überdruck zu messen. 9. Es lassen sich hierbei an l. Düngesalzen schon Mengen von einigen mg in 100 g Boden erkennen. Der osmotische Druck, den Vff. hier osmotisches Wasseraufnahmevermögen nennen, steht in manchen Fällen in geradem Verhältnis zu der auf dem Boden gewachsenen Pflanzentrockensubstanzmenge. — 10. Die in die Osmometer (Tonröhren, bezw. Filterkerzen) eintretende Wassermenge hängt in erster Linie von der Dichtigkeit der Tonmasse und von der Art der hemipermeablen Membran ab. Am geeignetsten waren Tonfilterkerzen, die bei 1<sup>1</sup>/<sub>3</sub> Atm. in 10 Minuten 900 ccm W. durchtreten ließen. In diesen läßt sich einerseits aus Leimlsg. und Formaldehyd, andererseits aus Ferrocyankalium und Kupfersulfat eine doppelte, sehr haltbare hemipermeable Membran erzeugen, die wiederholt, bis zu 6 mal, benutzt werden kann, wenn sie nach jedem Gebrauch ausgewaschen und mit Formaldehyd behandelt wird. — 11. Bei Filterkerzen von geringerer Durchlässigkeit (700 ccm W. in 10 Minuten) liefern geringere Mengen an ein- bezw. austretendem W., doch bleiben die Verhältnisse zwischen ihnen bei verschiedenen Salzen und Böden dieselben, wenn Rohre gleicher Durchlässigkeit angewendet werden. Zum Vergleich sind Stoffe von bekanntem osmotischem Druck, wie 1/100-n. Ammoniumsulfat oder 1/100-n. Saccharose, anzuwenden. — 12. Das Verf. kann auch zur Bestimmung des Molekulargewichts solcher Stoffe angewendet werden, welche die hemipermeable Membran nicht angreifen und selbst durch gut durchlässige Tonzellen nicht diosmieren. (Landw. Vers.-Stat. 69. 1-91. 17/8. Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.)

de l

16

iń

id

郶

è

di

(3)

92

ģā

Sante de Grazia, Über die Verunreinigungen des Chilesalpeters und über die Möglichkeit der Anwendung von wenig raffiniertem Salpeter. Im Anschluß an frühere Unterss. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 529; C. 1907. I. 656) hat Vf. den Einfluß der im Chilesalpeter sich findenden Verunreinigungen auf die Vegetation studiert und zu diesem Zweck NaCl, MgSO4 u. KJ, zunächst für sich, dann einzeln, bezw. vereint reinem NaNOs zugesetzt, zu Gefäß- und Feldverss. benutzt. Unter den vom Vf. gewählten, durchaus nicht irgendwie besonderen Bedingungen zeigten sich die Verunreinigungen des NaNOs, insbesondere das NaCl und MgSO4, durchweg nützlich für die Vegetation, z. B. für Gerste, Roggen und Weizen. JK zeigte sich ohne Wrkg. Durch diese die Jahre 1903-1907 umfassenden Unterss. will Vf. vor allem darauf hinweisen, daß die im amerikanischen NaNO, sich findenden Verunreinigungen, abgesehen natürlich vom Kaliumperchlorat, meist als nützliche Bestandteile anzusehen sind. Vf. tritt daher für eine Anwendung des in bestimmten Grenzen, nicht vollständig raffinierten (natürlich nicht verfälschten) Chilesalpeters ein. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 258-69. [Novbr. 1907.] 1908. Rom. Agrikultur-ROTH-Cöthen. chem. Vers.-Stat.)

# Mineralogische und geologische Chemie.

W. F. Hillebrand, Einfluß des Feinpulverns auf den Wasser- und Eisenoxydulgehalt der Mineralien und Gesteine. Neuere Unterss. (vergl. MAUZELIUS, Sveriges geologiska Undersökning, Förhandl. och uppsatzer Ser. C. Nr. 206; C. 1908. I. 765; ferner Knight, Chem. News 97. 122; C. 1908. I. 1424) haben dargetan, daß durch feines Pulvern W.-Aufnahme und Oxydation des Eisenoxyduls stattfindet. Die Oxydation des Eisenoxyduls scheint hauptsächlich infolge der lokalen Erwärmung unter der reibenden Mörserkeule stattzufinden. Diese Erwärmung könnte auch

einen Verlust an chemisch gebundenem W. verursachen, welcher Verlust andererseits durch Aufnahme von Feuchtigkeit aufgehoben werden dürfte, zu welch letzterer das Pulver um so geeigneter wird, je feiner es ist. An einer Reihe von Analysen zeigt Vf. sowohl die Oxydation des Eisenoxyduls wie die Aufnahme von W. bei verschiedener Behandlung des Analysenmaterials. Längeres Pulvern an der Luft verursacht stets Oxydation u. Zunahme des Wassergehalts, das zeigen die Analysen deutlich, doch ergeben sich unter gleichen Bedingungen für verschiedene Mineralien sehr verschiedene Grade der Oxydation. Nahe lag es, das Mahlen in einer indifferenten Atmosphäre vorzunehmen, der vollkommene Abschluß der Luft erwies sich aber bis jetzt noch nicht als möglich. Auch unter Fll. wurde das Pulvern ausgeführt, dabei erwiesen W. und Vierfachchlorkohlenstoff sich weniger geeignet als A., aber auch dieser zeigte sich nicht stets als zuverlässig in der Verhütung der Oxydation, ohne daß ein Grund dafür erkennbar war. Zurzeit steht nach Vf. die Sache so, daß fast alle Mineralanalysen in bezug auf die Oxydationsstufen des Eisens und den Wassergehalt als mehr oder weniger falsch gelten müssen und zwar für umso falscher, je feiner das Material gepulvert worden ist. Die Fehler durch neue Bestst. zu beseitigen, wird erst möglich sein, wenn zuverlässige Methoden zu deren Vermeidung bekannt sein werden. Für jetzt muß empfohlen werden, das Material nur so weit zu zerkleinern, daß es durch verd. HF innerhalb 30 Min. gelöst wird. Ist feineres Pulvern erforderlich, so ist ratsam, die Wasserbest. sowohl mit dem gröberen wie dem feineren Material auszuführen. Zur Ermittlung des Eisenoxyduls endlich bieten sich zwei Wege dar: 1. Das Pulvern wird unter A. vorgenommen und so weit getrieben, daß sd. verd. HF in 15-20 Min. völlige Zers. bewirkt. 2. Das grobe Pulver wird mit HF behandelt, dann wird titriert und mit einem etwa verbliebenen Rückstand nach Abdekantieren und Waschen die Behandlung mit HF und das Titrieren wiederholt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1120-31. Juli. U. St. Geol. Survey Washington.)

Hans Schleimer, Synthetische Studien. Das feine, innig gemengte Pulver der Mineralien wurde in Porzellantiegeln im Fourgnignonofen zum Schmelzen gebracht, längere Zeit fl. erhalten und dann zu weichteigiger Konsistenz abgekühlt, so 3 bis 4 Stde. erhalten und schließlich innerhalb weiterer 3 Stdn. vollständig abgekühlt. Für approximative F.-Bestst. wurden aus dem Pulver kleine Tetraeder geformt u. im horizontalen elektrischen Ofen durch das Fernrohr beobachtet. Zur Best. der Erweichungs- und Flüssigkeitspunkte von Gläsern dienten quer über den Platinschlitten befestigte Fäden. Aus Gemischen von Eläolith und Anorthit wurde stets Korund, Spinell, Sillimanit, Anorthit und Nephelin erhalten. - Aus verschiedenen Gemischen von Olivin, Labrador u. Augit schied sieh zuerst Olivin aus, auch wenn von demselben nur 5-10% genommen wurden, er fehlte nur bei zu rascher Abkühlung oder vielleicht zu weitgehender Dissoziation, zwischen Augit u. Plagioklas (dem Anorthit genähert) fehlte ein konstantes Altersverhältnis, Neubildungen zeigten sich hier nicht. - Mischungen von Labrador, Augit und Magnetit gaben, wenn überhaupt, Magnetit immer als erstes Bildungsprod., doch bildet sich solcher auch event, nach Augit und Plagioklas. Wo er fehlte, ist daran zu denken, daß er entweder ganz in Lsg. gegangen ist oder die Abkühlungs- und Viscositätsverhältnisse nicht günstig waren. Augit und Plagioklas schieden sich im allgemeinen nach dem Mengenverhältnis aus, doch entstand bei reichlichem Plagioklas vor diesem auch schon etwas Augit und umgekehrt. - F. erwies sich bei allen Verss. als abhängig vom Mengenverhältnis der Komponenten. Die Erweichungspunkte der Gläser wurden bedeutend höher gefunden, als theoretisch erwartet wurde. Die Eutektregel wird in der Praxis durch zahlreiche Faktoren (Krystallisationsvermögen und -geschwindigkeit, Dissoziation, Unterkühlung, Temp. etc.) eingeschränkt. Die Temp. ist wichtig, weil sie alle bei der Mineralabscheidung maßgebenden Faktoren beeinflußt, jedes Mineral hat eine obere und eine untere Temperaturgrenze und zwischen beiden hinsichtlich des Krystallisationsvermögens und der geschwindigkeit ein Optimum. Letzteres kann zu rasch durchlaufen werden, insofern ist auch die Abkühlungsgeschwindigkeit von Einfluß. Die Viscosität eine Funktion der chemischen Zus. — ist besonders maßgebend für Krystallisationsvermögen und -geschwindigkeit. Die FF. werden von Bedeutung, wenn E. einer Schmelze über F. einer Komponente liegt, weil sich diese dann nicht ausscheiden kann. Da sich die Mineralien meist im unterkühlten Zustande, also im labilen Gleichgewicht der Schmelze ausscheiden, kann die Ausscheidungsfolge wechseln und verschiedene Verss. mit derselben Mischung können demnach zu verschiedenen Resultaten führen. Das Massenwirkungsgesetz, resp. Eutektikum erfährt also durch viele Faktoren wesentliche Einschränkung und die Altersfolge der Mineralien darf nicht von einem Faktor abhängig gemacht werden. Daß schließlich auch Dissoziation erfolgt, geht daraus hervor, daß es beim Zusammenschmelzen mehrerer Mineralien durch chemische Umsetzung oft zu Neubildungen kommt. (N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 1-31. 25/8. Graz.)

id.

à

lan .

ti

Çů.

20

ri.

è

Щ

gr.

出

rd i

s.i

76

拉

dat

15

άþ

75

pi

Ó

ø

200

di.

àc

Die

OU!

A. S. Ginsberg, Isomorphismus der Calcium- und Mangandisilicate. Die Abhandlung ist eine Fortsetzung der Unters. über die Vorgänge bei der Krystallisation der Silicatmagmen im Zusammenhang mit der Struktur der erstarrten Schmelzen (cf. Versuche über das Schmelzen der Calcium- und Magnesiumsilicate und -sulfate, Ber. d. St. Peters. Polyt. Inst. 6. [1906/7]). Die Verss. des Vfs. bestätigten bisher die Anschauungen von Vogt, wonach sämtliche Gesetze der physikalischen Chemie, einschließlich der Phasenlehre, ohne Ausnahme auf die Krystallisationserscheinungen bei den Silicatgemengen anwendbar sind (im Gegensatz zu Doelter, Physik.-chem. Mineralogie, S. 129 [1905]). — Die Silicate wurden in elektrisch geheizten Kohleröhren aus CaCO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und SiO<sub>2</sub> (in Mengen von 60-100 g) hergestellt. Das käufliche MnCO, war nicht verwendbar, da es sich schon bei 100° zers. und oxydiert. Bei zu starker Erhitzung wird ein Teil des Mn durch den Kohlenstoff des Tiegels zu Metall reduziert; nach jedem Vers. wurde deshalb eine Kontrollanalyse Die Schmelztempp. (bezogen auf den F. des Ag 962°, des Ni 1484°) wurden mit dem selbstregistrierenden Pyrometer von KURNAKOW (Ztschr. f. anorg. Ch. 42, 184; C. 1905. I. 134) gemessen; das Thermoelement war mit einem Porzellanschutzrohr versehen, das nach einem Vorschlage von S. F. Shemtschushny zum Schutz gegen Zerstörung platiniert (Eintauchen in alkoh. PtCl4-Lsg. und Glühen) war.

Künstlicher Wollastonit, CaSiO<sub>8</sub>, F. 1512° [in Übereinstimmung mit Allen und White (Amer. Journ. Science, Silliman [4] 21. 89; C. 1906. I. 89) und Stein (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 163; C. 1907. II. 1216)], pseudohexagonal (monoklin), D. 2,919, Brechungsexponent 1,618. — Künstlicher Rhodonit, MnSiO<sub>8</sub>, F. 1218°, monoklin (Spaltbarkeit nach einem Prisma unter einem Winkel von 87°), D. 3,350, Brechungsexponent 1,74. — Die beiden Silicate bilden miteinander eine lückenlose Reihe von (monoklinen) Mischkrystallen (strahlige Aggregate, welche dem Mineral Bustamit gleichen) nach dem Roozeboomschen Typus 3 mit einem Minimum bei 1180° und 12,8 Mol.-°/o CaSiO<sub>8</sub>; von Babu (Traité theorétique et practique de Metallurgie général, Bd. 1, S. 507 [1904]) ist ein ähnliches Schmelzdiagramm auf Grund der Unterss. von Akermann über die latente Schmelzwärme dieser Silicatmischungen aufgestellt worden. Die Schmelzen waren stets völlig krystallisiert. — Vf. zeigt im Anschluß hieran an einer Beihe von Beispielen, daß die Fähigkeit zu isomorphen Mischungen, je nachdem ob die Stoffe aus Lsgg. oder Schmelzen krystallisieren, verschieden ist. — Die D.D. der Mischkrystalle ändern sich proportional

der Änderung ihrer Zus. — Durch Zusatz der einen Komponente zur anderen nimmt die Härte (bestimmt mit einem Pellinschen Sklerometer) desselben zu bis zu einem Maximum bei ca. 15% MnSiO<sub>8</sub>; eine ununterbrochene Härtekurve mit einem Maximum scheint eine allgemeine Eigenschaft fester Lsgg. von Metallen und Salzen zu sein (cf. Kuenakow und Shemtschushny, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1148 [1907]). — Der Arbeit sind Mikrophotographien von Schliffen beigegeben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 346—63. 28/8. [4/4.] Petersburg. Polytechn. Inst. Lab. für allgemeine Chemie.)

P. Barbier und A. Prost, Über die Existenz eines monoklinen, mit dem Orthoklas isomorphen Kalifeldspats. Bei früheren Arbeiten (Bull. Soc. frang. Minéral. 31. 152; C. 1908, II. 346) kamen Orthoklase mit wechselndem, mitunter bedeutendem Na-Gehalt zur Unters.; infolgedessen suchten Vff. die Natur des Natriumsilicats und das Verhältnis seiner Beimischung zum monoklinen K-Feldspat festzustellen. Aus den eigenen Analysen, sowie einigen älteren ergibt sich, daß in Orthoklasen K vollständig durch Na ersetzt werden kann, daß Na an ein besonderes durch sein Eintreten die Form des Orthoklases nicht änderndes Silicat gebunden ist, daß dieses Silicat aber jedenfalls nichts mit dem triklinen Albit zu tun hat. Da dieses unbekannte Na-Silicat strukturell offenbar dem Orthoklas vollkommen isomorph ist, so dürfte ihm auch chemisch die dem letzteren vollkommen entsprechende Formel zukommen, dann ist der Orthoklas von Irigny (Analyse 1) die Verb. von 1 Mol. Kaliumorthoklas, Si<sub>8</sub>O<sub>16</sub>Al<sub>2</sub>K<sub>2</sub>, mit 2 Mol. Natriumorthoklas, nämlich 2[Si<sub>8</sub>O<sub>16</sub>Al<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>) und im Orthoklas von Baunand (2) sind 3, in dem von Gournay (3) u. Francheville le Bas (4) sind 5, schließlich in dem von Krägerö (5) 10 Mol. des letzteren auf eins des ersteren enthalten. Sowie dem triklinen Natronfeldspat Albit der trikline Kalifeldspat Mikroklin von Magnet Cove entspricht, so dürfte zum monoklinen Kalifeldspat Adular auch der entsprechende Natronfeldspat existieren. Am nächsten kommt dem letzteren der analysierte Orthoklas von Krägerö. Die analysierten Feldspäte erwiesen sich u. Mk. frei von fremden Einschlüssen, nur in dem von Irigny treten mitunter Albitlamellen auf.

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Summe
1.	67,09	19,02	0,46	7,81	5,36	99,74
2.	67,10	19,09	0,54	8,71	4,31	99,75
3.	66,92	19,15	0,48	9,67	3,75	99,97
4.	67,11	19,13	0,39	9,62	3,61	99,86
5.	67,00	19,12	0,78 1)	11,74	1,15	99,79.

1) + SrO.

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 894-99. [24/7.\*].)

ETZOLD.

Ernesto Manasse, Zeolithe aus Basaltgesteinen der Kolonie Erythraea. Chabasit aus einem zersetzten Basalt in bis 3 mm großen, glänzenden Krystallen. Die Zus. ist unter 1, die Art der Wasserabgabe unter 1a. angegeben, das bis 295° ausgetriebene W. wird vom Pulver in feuchter Luft wieder vollständig aufgenommen. — Chabasit von Sciket begleitet den Thomsonit in sehr kleinen Krystallen. Zus. 2, Wasserabgabe 2a. Die bei 245° verlorenen 14,37 H<sub>2</sub>O werden in feuchter Luft ganz wieder aufgenommen. — Apophyllit von Sciket, würfelige Krystalle, aber auch Tafeln und Pyramiden. Optisch anomal. D. 2,2, Härte ca. 5. Zus. 3, Wasserabgabe 3a., die Wiederaufnahme des W. geht sehr langsam vor sich, nach dem Glühen wird gar kein W. wieder aufgenommen (zum Thomsonit und Apophyllit vgl. D'ACHIARDI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 11. I. 251; C. 1902. I. 1125).

1. 2. 3.	H <sub>2</sub> O 22,13 22,80 16,48	SiO <sub>2</sub> 48,35 46,69 52,84	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 19,47 20,27 Sp.	CaO 8,77 9,72 24,46	MgO 0,20 —	Na <sub>2</sub> O 1,05 0,96 Sp.	K <sub>2</sub> O Sp. Sp. 5,42	Summe 99,97 100,44 99 20		
	Wasserabgabe									
	über H,SO4	bei 90°	150°	2150	245°	2950	360°	Glübhitze		
1a.	4,58	3,90	7,44	14,05	15,43	16,35	18,85	21,89		
2a.	4,37	3,78	8,04	13,50	14,37	16,52	18,75	22,62		
3a.	0,10	0,48	0,63	6,52		11,10	15,42	16,48.		

(Proc. verb. d Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa 1906. 10 SS. [8/7.\*]; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 36. 25/8. Ref. BAUER)

ETZOLD.

Miso Kispatic, Manganfayalit aus dem Agramer Gebirge. Im Waldboden am Nordabhang des Agramer Gebirges liegen viele alte, größtenteils aus Fayalit bestehende Eisenschlacken. Neben dem Fayalit ist Magneteisen in Gestalt zierlicher Krystallskelette und sehr selten ein farbloses, blättriges Mineral (Blätterserpentin?) vorhanden. Der Fayalit besitzt gute Spaltbarkeit nach (010), weniger gute nach (001), starke Licht- u. Doppelbrechung, deutlichen Pleochroismus, schwarze Farbe (im Dünnschliff rötlichgelb) und Pechglanz. Die Schlacke hat Zus. 1., auf den Magnetit kommen davon 6,67 FeO und 14,83 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, auf den Fayalit (auf 100 umgerechnet) die Zahlen unter 2., so daß dessen Formel 2(Fe, Mn, Ca, Mg)O·SiO<sub>2</sub> = (Fe, Mn, Ca, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ist.

SiO. Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> FeO Fe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> MaO MgO CaO K<sub>0</sub>O Na<sub>4</sub>O P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> SOg H,O0,75 1,24 1,34 0,17 0,37 0,24 0,08 25,66 1,61 47,77 14,83 5,39 31,36 58,20 7,63 1,06 1,75

(Schriften südslaw. Akad. Agram 1906. 1—7; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 28 bis 29, 25/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

D. H. Newland, Vorkommen ungewöhnlich großer Kalkspäte im Staate New York. Große, prachtvolle Krystalle kleiden eine im Kalkstein ausgewaschene Höhle aus. Zwischen solchen von 2—3 Zoll Durchmesser sitzen sehr große, von denen einer fast 1000, viele über 10 Pfund wogen und rosenrot oder violett gefärbt waren. (The geol. Soc. of America 19. 19; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 16. 25/8. Ref. BAUER.)

Victor Selle, Über Verwitterung und Kaolinbildung Hallescher Quarzporphyre. Zur Entscheidung der Frage nach der Entstehung des Kaolins (vgl. dazu Stremme, Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 122; C. 1908. I. 1645 und Rösler, Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 251; C. 1908. II. 347) stellt sich Vf. folgende Unterfragen: Welches sind die Erscheinungen der Verwitterung, und zu welchen Prodd. führt letztere; welches sind die geologischen Lagerungsverhältnisse, die Verbreitung u. Anordnung der Kaolinvorkommen; welche Rolle spielen die accessorischen, für die Pneumatolyse geltend gemachten Mineralien? Zur Unterscheidung der Verwitterungsprodd. steht die chemische Analyse und die optische Unters. zur Verfügung. Auch im feinsten Verwitterungsstaub sind naturgemäß noch unzersetzte Mineralteile, um nun ersteren anzureichern, wurde mit dem Schöneschen Schlämmapp. bei v = 0,018 cm in der Sekunde geschlämmt. Die mikroskopische Prüfung des so erhaltenen Materials und echter Porzellanerden zeigte im wesentlichen eine völlige Übereinstimmung, auch die besten Porzellanerden waren mechanische Gemenge von Kaolinit und

Glimmer (Sericit) mit Quarz und Feldspatresten, lediglich im Quantitätsverhältnis zwischen Glimmer u. Kaolonit zeigte sich ein Unterschied. Der Kaolinit ließ sich am besten durch seine sehr schwache Doppelbrechung von dem stark doppelbrechenden Sericit unterscheiden. Die Gesamtanalyse eines weißen Verwitterungsprod. ergab die Zahlen unter 1, davon war das unter 2 Angegebene in konz.  $H_9SO_4$  unl.

	SiO,	$Al_2O_8$	$Fe_8O_8$	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	H,O	Alkalien	Samme
1.	51,05	27,07	5,51	1,01	2,09	1,45	10,30	1,52	100,00
2.	8.83	1.44	0.08	0.12	0.04		_	1.04	11,55.

Auf Grund der Molekularverhältnisse ist der in H2SO4 unl. Teil als aus 3,58% Quarz und 7,97% Feldspat bestehend aufzufassen. Für die 88,45%, welche in H2SO4 l. sind, folgt, wenn man die Alkalien auf Sericit, SO8 auf Gips verrechnet und MgO nicht berücksichtigt, die Formel 2Al, O. SiO, 4H,O. Gegenüber dem Kaolinit 2Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·4SiO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O hat jene Formel zwar zuviel SiO<sub>2</sub>, doch ist daran zu erinnern, daß durch die wiederholte Behandlung mit KOH Kieselsäure in Lsg. gegangen sein wird. Jedenfalls liegt entweder Kaolinit oder eine diesem sehr nahe stehende Verb. vor. Da der Sericit 4,5, der Kaolinit aber 13,9% W. enthält, und man in den verschiedenen Verwitterungsprodd. stets mehr als 5,5, oft über 10% gebundenes W. findet, so wird schon dadurch die Ggw. von Kaolinit sichergestellt. Die untersuchte Probe bestand nach alledem mineralisch aus 11,56 Quarz, 7,97 Feldspat, 71,45 Kaolinit, 4,06 Sericit, 4,96 anderen Verbb. Die Zers. des Feldspats geht augenscheinlich so vor sich, daß sich erst Glimmer bildet, und aus diesem Kaolinit hervorgeht. — Aus der Anordnung und Verteilung der Kaolinvorkommen im Halleschen Porphyrgebiet läßt sich nichts für eine pyrogene Entstehungsursache Beweisendes herleiten, auch werden die Vorkommnisse nachweislich in der Teufe immer kaolinärmer. Vergleicht man die accessorischen Mineralien im Ton, die für dessen pneumatolytische Entstehung sprechen sollen, mit denen, die im vollkommen unzersetzten Porphyr beobachtet werden, so bleiben keine übrig, die für jene Genesis beweisend sein könnten. Das Schlußergebnis geht dahin, daß Verwitterung und Kaolinisierung ganz analoge Erscheinungen sind, die sich lediglich durch die Intensität der Umwandlung unterscheiden. Die Kaolinlagerstätten in den Halleschen Quarzporphyren im besonderen sind als Prod, einer ehemaligen intensiven Verwitterungsperiode (am wahrscheinlichsten des voroligocänen Tertiärs), als die von der Denudation verschont gebliebenen Teile einer ursprünglich mächtigen Verwitterungsdecke anzusehen. (Ztschr. f. Naturw. [Halle] 79. 321-421. 19/12. 1907.) ETZOLD.

Allerton D. Cushman und Prevost Hubbard, Die Zersetzung der Feldspäte. (Vgl. S. 208.) Fein gepulverte Gesteine verschiedener Art besitzen sehr verschiedene Kohäsionskräfte, wenn sie zur Straßenbeschotterung verwendet werden. Bei Verss. über die Ursachen dieser verschiedenen Bindungsfähigkeit zeigte sich, daß W. auf Feldspatpulver sofort einwirkt (Nachweis durch Phenolphthalein), daß aber die Einw. bald aufhört infolge der B. von hemmenden Häutchen von unl. Aluminiumsilicat, die den unzers. Feldspat einhüllen. Deswegen kann vollständige Feldspatzers. (Kaolinisation) im W. nicht eintreten, wenn nicht andere Faktoren hinzukommen. Die bei der Zers. frei werdenden I., alkal. Basen können wegen der Absorption nicht in Lsg. übergehen. Die Zersetzungsvorgänge können zum weiteren Fortschreiten gebracht werden durch mechanisches Abreiben bei Ggw. von W. und mittels Behandlung mit verd. Lsgg. gewisser Elektrolyte u. durch Elektrolyse. Durch geeignete Verb. dieser verschiedenen Faktoren kann die Feldspatzers. im Laboratorium praktisch vollständig gemacht werden. Besonders gesteigert wurde die Energie der Zers. durch Beifügung von Kalkwasser. (Office of Public Roads,

U. S. Department of Agriculture, Bulletin 28. 23; N. Jahrb f. Mineral. 1908. II. 19-21. 25/8. Ref. BAYLEY.) ETZOLD.

K. Dalmer, Über die Temperaturen, bei welchen das Wasser der Chlorite und Biotite entweicht. Ein unten geschlossenes Platinröhrchen wurde mit Gesteinspulver gefüllt u. so in ein Glasröhrchen geschoben, daß sich beim Erhitzen entweichendes W. in letzterem kondensierte. Es zeigte sich, daß die Orthochlorite einen Teil des W. bei 550-570°, den Rest erst in voller Rotglut verlieren, daß dagegen die Leptochlorite einen beträchtlichen Teil des W. bei 440-450°, den Rest schon bei den ersten Anfängen der Rotglut einbüßen. Lepto- u. Orthochlorite besitzen demnach tatsächlich keine gemeinsamen Mischungsradikale (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1901. 627; C. 1902. I. 371). Das chloritische Mineral der Tonschiefer u. Phyllite gehört auf Grund angestellter Verss. zu den Leptochloriten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 518-19. 1/9)

×

će,

ti.

di

200

si ki

i

201

01

Į II

200

Je.

111

Se.

1

ķ

è

10

in

12

Ab

gô,

W

χĺΙ

L de Launay, Geologische Beobachtungen an einigen Thermalquellen. Vf. beschreibt die Thermalquellen von Cestona, Bagnoles, Chaudes-Aigues u. Mont Dore als "Beweis für die Theorie, nach welcher die Thermalquellen, wenigstens zum größten Teil, das Resultat einfacher, fast oberflächlicher Wasserzirkulation ohne irgendwelche Anzeichen eruptiver Herkunft aus mysteriöser Tiefe sind". Der Mineralgehalt wird auf das durchsickerte Gestein zurückgeführt, die Wärme zum Teil mit einer Verringerung der geothermischen Tiefenstufe in vulkanischen Gegenden erklärt. (Annales des Mines [10] 9. 5—46; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 68—69. 25/8. Ref. Bergerat.)

Wirt Tassin, Über das Vorkommen von graphitischem Eisen in einem Meteoriten. Eine septarienähnliche Konkretion aus dem Cañon Diablometeoriten (vgl. Moissan, C. r. d. l'Acad. des sciences 139, 773; C. 1905. I. 289) wurde isoliert und bestand aus MM. des Metalls, durchzogen von dünnen Adern eines feinkörnigen Gemenges von krystallinischem, graphitischem und amorphem Kohlenstoff mit feinkörnigem Troilit. Darin eingebettet liegen unregelmäßige, eckige MM. einer glänzenden dunkelstahlgrauen Substanz, die bis 110 mg schwer werden. Da sie stark magnetisch sind, konnten sie leicht vom umgebenden Graphit getrennt werden. Dieses graphitische Eisen unterscheidet sich von WEINSCHENKS Cohenit dadurch, daß es sehr weich, nicht krystallisiert u. dunkelstahlgrau ist (Cohenit ist zinnweiß) Zus.:

Ni C P D. Fe Ca SiSumme 0,87 88,84 4,00 Sp. 2,00 4,35 100,06 6,910.

(Proc. U. S. Nat. Museum 31. 573-74; N. Jahrb, f. Mineral. 1908. II. 9. 25/8. Ref. BAYLEY.)

## Analytische Chemie.

John G. Rose, Das Vorkommen von Platinmetallen in für die Analyse verwendeten Chemikalien. Vf. fand gelegentlich der Unters. von Mineralien auf Pt-Gehalt, daß der verwendete Borax Platinmetalle enthielt, die von der Fabrikation herstammen dürften. In einem Falle wurden in 1000 g Borax 1,3 mg Platin und 0,12 mg Osmiridium bestimmt. Bei 4-stünd. Erhitzen auf Rotglut in einem Platingefäß nahmen 200 g Pt-freier Borax 0,6 mg Pt auf. (Chem. News 98. 104—5. 28/8. [17/7.\*] Kapstadt. Analyt. Regierungs-Lab.)

Eugen R E Müller, Zwei kleine analytische Kunstgriffe. Zum schnellen Auf

lösen von Schmelzen in wenig Wasser kann man sich eines am Ende umgebogenen Glasrohres bedienen; man bringt das Schmelzgefäß, daß die gleichmäßig verteilte Schmelze enthält, auf das gebogene Ende des Glasrohres, taucht dieses in die zur Lsg. bestimmte Fl. und saugt die Luft aus dem Tiegel oder der Schale aus. Das Lösungsmittel wirkt auf die große Oberfläche der Schmelze, die schwerere Lsg. derselben sinkt mit den unl. Teilchen zu Boden, u. es wirkt daher ununterbrochen frisches Lösungsmittel ein. Eine Schmelze von 5 g Soda und Salpeter löst sich so in höchstens 10 Minuten.

Das feste Anhaften des Phosphormolybdänniederschlages verhindert man, indem man in die Mitte des vorher mit Ammoniak ausgespülten, nicht erwärmten Becherglases, in dem sich das molybdänsaure Ammonium befindet, die h. Lsg. der zu fällenden Phosphorsäure gießt, die Mischung beider Lsgg. durch Umschwenken bewirkt, in der Weise, daß die Kreisung der Fl. an der Wandung des Becherglases durch die entgegengesetzte Schwenkung öfter gebrochen wird, bis keine wirkliche Zunahme der Trübung mehr erfolgt, was längstens in 30 Sekunden erreicht ist. (Chem.-Ztg. 32. 880—81. 12/9. Leipzig-Plagwitz.)

- O. Carrasco und E. Belloni, Über die Verwendung eines Katalysators in dem Verfahren zur Elementaranalyse nach Carrasco-Plancher. (Gaz. chim. ital. 38. II. 110-14. C. 1908. II. 95.)

  ROTH-Cöthen.
- N. Parravano, Die thermische Analyse. Zusammenfassender Vortrag. (Gaz. chim. ital. 38. I; Rendiconti della Società Chimica di Roma 6. 167—86. 30/6. [24/5.].)

  BLOCH.

Rud. Wegscheider, Über den Farbenumschlag des Phenolphthaleins. Die in der Literatur vorhandenen abweichenden Werte für die Dissoziationskonstante des Phenolphthaleins haben den Vf. veranlaßt, gemeinsam mit Schugowitsch neue Verss. über diesen Gegenstand anzustellen. Verschiedene Lsgg. von Phenolphthalein mit NaOH wurden colorimetrisch mit einer Lsg., enthaltend überschüssige NaOH, verglichen u. aus der Farbintensität die Konzentration des gefärbten Anions berechnet. Der Berechnung lag die Annahme zugrunde, daß Phenolphthalein eine einbasische S. ist, und die Hydrolyse des roten Salzes nach der Gleichung:

$$S' + H_2O = HS + OH'$$

vor sich geht. Übereinstimmend mit HILDEBRAND (S. 371) wurde für stärker alkal. Lsgg. die Dissoziationskonstante  $k=1,76\cdot 10^{-10}$  gefunden. In verdünnterer NaOH wies die Konstante jedoch ebenfalls einen deutlichen Gang auf in dem Sinne, daß der nicht in das rote Ion übergehende Anteil der S. mit sinkendem Alkaligehalt stärker ansteigt, als der einfachen Hydrolyse entspricht. Daraus kann man schließen, daß das rote Ion das Ion einer zweibasischen S. ist, u. daß die Hydrolyse zunächst nach dem Schema S"  $+H_2O=SH'+OH'$  verläuft. Das Ion SH' ist farblos. Die gemessene Dissoziationskonstante ist die Konstante der Rk. SH' = S" +H'. Aus diesem Grunde sind die Bestst. von Salm (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 493; C. 1907. I. 502) und Mc Coy (Amer. Chem. Journ. 31. 512; C. 1904. II. 149) nicht richtig. Die Berechnung der Konstante ist unabhängig davon, welche Konstitution man den gefärbten Ionen zuschreibt. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 510–12. 21/8. [19/7.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)

A. Komarowsky, Schnelle Schwefelbestimmung in Kohlen (abgeändert nach O. Brunck). Der Vf. verbindet die Methode von Brunck (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1560; C. 1905. II. 1382) der Verbrennung von Kohle mit Kobaltoxyd und

calcinierter Soda im O-Strome, welche sich bei ihm gut bewährt hat, mit seiner Chromatmethode zur Best. von Schwefelsäure in Wässern (Chem.-Ztg. 31. 498; C. 1907. II. 179), welche ebenfalls gute Dienste geleistet hat. Er neigt nach der Verbrennung der Kohle im O-Strom mit CoO und Soda und nach dem Erkalten der Verbrennungsröhre letztere derart über einen Trichter, der an einem Erlenmeyerkolben angebracht ist, daß das Schiffchen leicht aus der Röhre gleitet, spült Trichter und Rohr mit h. W., wobei der Inhalt des Schiffchens in den Kolben durchgeht, fügt zur Fl. mit dem Nd. einige ccm H2O, (frei von H2SO4 und Ba-Salzen), erhitzt zum Sieden, kocht 2-3 Minuten zur Oxydation von Na; SO, neutralisiert die abgekühlte Lsg. mit verd. HCl, gießt Lsg. und Nd. in einen Meßkolben von 200 ccm Inhalt, füllt mit W. bis zur Marke, mischt, filtriert, fügt zum Filtrat 1 ccm HCl von 10% und 5 ccm in W. aufgeschlämmtes BaCrO4, erhitzt zum Sieden, kocht 5 Minuten sehr gelinde und verfährt weiter wie früher angegeben. Die ganze Best. dauert etwa 11/2 Stdn. (Chem.-Ztg. 32. 770. 12/8. Chem. Zentrallab. des russ. Finanzministeriums, Odessa.) BLOCH.

No.

der

88 !

ha

A

4,5

Į.

Dir

u To

lin : H, w

reb)

loic

di c

- Tutt

明神神神

18 7.5

1 18

Ž!

TI.

0

Helen Isham und Joseph Aumer, Über die direkte Verbrennung von Stahl zwecks Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel. Die direkte Verbrennung von Stahl gibt Resultate für Kohlenstoff, welche durchschnittlich 0,004% höher sind als die nach der Lösungs- und Verbrennungsmethode erhaltenen. Nach Verbrennung in O enthält der verbrannte Stahl noch etwa 0,003% des in der ursprünglichen Probe enthaltenen C. Die Verbrennung ist vollständig nach 20 Minuten dauerndem Erwärmen bei voller Hitze eines Gasgebläsebrenners. — Die Austreibung des Schwefels ist unvollständig unter den Bedingungen, unter welchen Kohlenstoff vollständig ausgetrieben wird. (Journ. Americ. Chem. Soc 30. 1236—39. August. 12/6.] Univ. of Illinois. Urbana.)

G. G. Nasmith und E. Fidlar, Eine Kritik der Nitromolybdatmethode zum Nachweis des Phosphors in Geweben. Im Gegensatz zu der Ansicht von J. H. Scott (Journ. of Physiol. 35. 119) finden die Vff., daß kalte Salpetersäure den Phosphor vollständig als Orthophosphat aus Nucleinen und Nucleinsäuren abscheidet. Ausgeschlossen von dieser Rk. sind nur die Paranucleine. Es wurde ferner geprüft, ob die mit Phenylhydrazin auftretende blaugrüne Färbung von Schnitten, die mit Nitromolybdat vorbehandelt waren, eine charakteristische Reduktionsfärbung einer Phosphormolybdänverb. sei, oder ob die Färbung auch bei Reduktion anderer, nicht phosphorhaltiger Molybdänverbb. auftritt. Es zeigte sich, in Übereinstimmung mit den Befunden R. Bensleys, daß letzteres der Fall ist. (Journ. of Physiol. 37. 278-84. 12/8.)

Dinam, Trennung von Zinn, Arsen und Antimon; Anwendung auf die Analyse von Bronze. Behandelt man eine Legierung von As, Sb und Sn mit HNO3, so bildet sich ein Nd. von Zinnsäure, Antimonsäure und Zinnarseniat. Man löst denselben bei Siedehitze in einem Gemisch von Oxalsäure und Ammoniumoxalat, fügt einige Tropfen HCl hinzu u. leitet unter Erhitzen bis nahe zum Sieden einen lebhaften H2S-Strom ein, wodurch Sb und As ausgefällt werden, während Sn in Lsg. bleibt und elektrolytisch bestimmt werden kann. Den Nd. von Arsen- u. Antimonsulfid löst man in sd. KOH, erhitzt bis zur Verjagung des H2S auf dem Wasserbade mit HCl, filtriert vom unl. Arsensulfid ab, oxydiert die Sb-haltige Lsg. durch Zusatz von KClO3, setzt nach dem Verjagen des Chlors eine konz. Lsg. von KJ zu und titriert das durch die Reduktion von SbCl5 zu SbCl3 freigemachte J mit \(^1\_{10}-n. Natriumthiosulfatlsg. Das von der Sb-Lsg. abfiltrierte Arsensulfid löst man in KOH, fügt HCl und etwas KClO3 hinzu, versetzt die vom Cl befreite Arsenin KOH, fügt HCl und etwas KClO3 hinzu, versetzt die vom Cl befreite Arseningen von SbC15 von Cl befreite Arse

säurelsg. mit konz. KJ-Lsg. u. titriert das durch die Reduktion von As<sub>2</sub>O<sub>6</sub> zu As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

freigemachte Jod mit 1/10-n. Natriumthiosulfatlsg.

Zur Analyse einer As und Sb enthaltenden Bronze behandelt man 3 g Bronze mit 30 ccm HNO<sub>a</sub> (D. 1,4), erhitzt zum Sieden u. filtriert; die Lsg. enthält Zn, Pb und den größten Teil des Cu, im Nd. befinden sich As, Sb, Sn, etwas Cu und Pb. Den Nd. löst man durch Erhitzen mit einer Lsg. von 10 g Oxalsäure und 4-5 g NH4-Oxalat, säuert mit HCl an und leitet 2 Stdn. lang nahe bei Siedetemperatur einen lebhaften H.S. Strom ein, wodurch Sb, As, Cu u. Pb gefällt werden, während Sn in Lsg. bleibt und elektrolytisch bestimmt wird. Den Sulfidad. behandelt man mit sd. KOH: As u. Sb werden gelöst und wie oben angegeben bestimmt; Cu und Pb bleiben zurück, werden in konz. HNO3 gel. und mit der bei Behandlung der Bronze mit HNOs erhaltenen, Zu-, Pb- und Cu-haltigen Lsg. vereinigt. Man konz. diese Lsg. auf ca. 15 ccm, fügt 3 ccm konz. Natriumacetatlsg. hinzu und ermittelt den Gehalt an Cu und Pb durch Elektrolyse; das hierbei in Lsg. bleibende Zn wird nach dem Verjagen der NH4-Salze mit Soda gefällt und als ZaO gewogen. -Enthält die Bronze P, so findet sich dieser in der bei der Elektrolyse des Sn zurückbleibenden Fl. und ist als NH4-Mg-Phosphat oder als Ammoniumphosphomolybdat zu bestimmen. Ist die Bronze Fe-haltig, so findet man einen kleinen Teil des Fe beim Zn nach Entfernung von Cu und Pb durch Elektrolyse; ein weiterer Teil schlägt sich bei der Elektrolyse des Sn mit diesem zusammen nieder; der Rest findet sich in der vom Sn befreiten Lsg. und muß durch Ammoniumsulfid bei 60° niedergeschlagen werden. (Moniteur scient. [4] 22 II. 600-2. Sept.)

Hermann Grossmann und Bernhard Schück, Ammoniummolybdat als Reagens auf Nickel. Anwort an Herrn Pozzi-Escot (S. 637). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 894. 20/8. bis 5/9.)

BLOCH.

H. Grossmann, Zum Nachweis und zur Bestimmung von Nickel und Kobalt. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von POZZI-ESCOT (S. 985). Er weist darauf hin, daß bei der Fällung des Ni als Nickeldicyandiamidin bei Verwendung von konz. Lsgg. die quantitative Abscheidung in einer Viertelstunde beendet ist. (Chem.-Ztg. 32. 853—54. Berlin. 5/9. [27/8.].)

Busch.

Ernst Jerusalem, Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure in Organen und tierischen Flüssigkeiten I. Bestimmung der Milchsäure in wässerigen Lösungen. Das Verf. beruht, wie das von BOAS darauf, daß die Milchsäure zu Acetaldehyd oxydiert, im Wasser adsorbiert und dann (wie bei der Acetonbest. nach MESSINGER als Jodoform) quantitativ bestimmt wird. Um die Oxydation quantitativ zu gestalten, erhitzt man die mit H.SO4 stark angesäuerte Milchsäurelsg. zum Sieden, leitet einen kräftigen Luftstrom hindurch und oxydiert durch tropfenweises Zufließen einer Kaliumpermanganatlsg. von bekanntem Gehalt. Über die Versuchsanordnung zur quantitativen Adsorption des entstandenen Aldehyds cf. Original. Das Verf. gibt selbst bei Ggw. geringer Milchsäuremengen recht genaue  $(92,03-98,4^{\circ})$  Werte. —  $\beta$ -Oxybuttersäure wird viel langsamer oxydiert; sistiert man den Permanganatzufluß in dem Augenblick, wo die Entfärbung des Permanganats zögernd wird, so ist alle Milchsäure, aber nur ein sehr kleiner Bruchteil der β-Oxybuttersäure oxydiert u. verursacht keinen Fehler in der Best. Sonst kommen, abgesehen von kolloiden Substanzen, nur Aceton und Zucker als Fehlerquellen in Betracht. Um diese auszuschalten, wird die zu untersuchende Fl. zuerst stark eingeengt, dann mit A. extrahiert, der äth. Rückstand in W. aufgenommen u. darin die Oxydation ausgeführt. (Biochem. Ztschr. 12. 361-78. 22/8. [16/7.] Wien. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Ernst Jerusalem, Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure in Organen und tierischen Flüssigkeiten. II. Bestimmung der Milchsäure in tierischen Flüssigkeiten. Zur Best. der Milchsäure in tierischen Fll. nach dem Verf. des Vfs. (s. vorstehendes Ref.) wird diese zunächst enteiweißt. Die Eiweißlsg. wird zu diesem Behufe stark verdünnt, dem Vorgange von HOFMEISTER entsprechend mit je 1 g Kalium biphosphoricum auf 100 ccm Fl. versetzt, aufgekocht, abgesaugt, der Eiweißrückstand zweimal mit 1% Kaliumbiphosphoricumlsg. aufgekocht und abgesaugt. Die vereinigten Filtrate werden mit HCl stark angesäuert, mit einem Überschuß von Phosphorwolframsäure ausgefällt, abgesaugt und mit W. nachgewaschen. Das Filtrat wird ammoniakalisch gemacht, erst über freier Flamme stark eingekocht u. schließlich auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ätherextraktion des breifgen, bezw. sirupösen Rückstandes erfolgt in einem vom Vf. genau beschriebenen Extraktionsapparat (cf. Original). Wie die Verss. an Harn, Blut, Milch, Magensaft und Autolysengemischen zeigen, ist das Verf. durchaus verläßlich und wird in seiner Genauigkeit von keiner der bisher bekannten normalen und pathologischen Bestandteile des tierischen Organismus beeinflußt. (Biochem. Ztschr. 12. 379-89. 22/8. [16/7.] Wien. Physiol. Inst. d. Univ.)

Henri Rousset, Über die Normalröhren für polarimetrische Untersuchungen. (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 397; C. 1908. I. 300.) Die Verschlüsse der früher beschriebenen Röhren sind zum Unterschiede von den bisherigen Konstruktionen halbkugelig abgerundet, was eine leichtere Reinigung ermöglicht (Abbildungen siehe Original). — Die Einwände von Pellet (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 513; C. 1908. I. 677) gegen die Einführung der neuen Normalröhren sind nicht stichhaltig. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 72—76. Juli-August.)

- J. Pieraerts, Zum Nachweis der Pentosen mit Orcin und Salzsäure. (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 830; C. 1908. I. 1854.) Zur Ausführung der Orcinreaktion auf Pentosen eignet sich folgende Vorschrift: Zu 5 ccm der 1-5% ig. Zuckerleg, gibt man 3 Tropfen einer frischen Leg, von 1 g Orein in 200 ccm A. und darauf 5 ccm konz. Salzsäure und erwärmt 1/2 Stde. im Wasserbade. Bei Ggw. von Pentosen tritt bald blaugrüne Färbung, manchmal begleitet von einem blauen Nd., ein, die beim Ausschütteln mit etwas Amylalkohol mit schön azurblauer Farbe in diesen übergeht. Die Rk. ist selbst in 0,01% ig. Lsgg. von Xylose noch deutlich. Glucose u. Galaktose geben unter gleichen Bedingungen uur gelbe bis braune Färbung, Lävulose braune Färbung mit Nd. Die Ggw. von Glucose und Galaktose neben Xylose stört die Rk. in keiner Weise; dagegen tritt, wenn gleichzeitig Xylose und Lävulose in der Lsg. vorhanden sind, bei der Behandlung mit dem Reagens nur Braunfärbung ein. Die charakteristische Rk. der Xylose wird also verdeckt; sie kommt wieder zum Vorschein, wenn man vor Anstellung der Probe die Lävulose durch Vergärung mit Hefe zerstört. Die von BIAL vorgeschlagene Ausführungsform der Orcinprobe gibt die gleichen Resultate, weniger eignen sich die Modifikationen von BERTRAND und TOLLENS. - Im obigen Reagens läßt sich die HCl nicht durch Essigsäure, wohl aber durch Phosphorsäure ersetzen. Von allen untersuchten Zuckerarten erwiesen sich nur die Lävulose liefernden als störend. (Bull, de l'Assoc, des Chim, de Sucr. et Dist. 26. 46-62. Juli-August. Univ. Löwen.) MEISENHEIMER.
- J. A. Mandel und C. Neuberg, Naphthoresorcin als Reagens auf einige Aldehydund Ketosäuren. Die von Tollens (S. 447 u. 448) beschriebene Rk. der Glucuronsäure mit Naphthoresorcin und Salzsäure (Violett- bis Blaufärbung, die beim Aus-XII. 2.

schütteln in Ä. geht; Bande an der D-Linie im Spektrum) geben außerdem auch zahlreiche andere Aldehyd- und Ketosäuren, z. B. Aldehydschleimsäure, Cetto, die SS. CH<sub>2</sub>OH·(CHOH)<sub>n</sub>·COCOOH von Cs bis C<sub>7</sub>, die Aldehydglycerinsäure, CHO·CHOH·COOH, ferner Glyoxalsäure, Brenztraubensäure und Mesoxalsäure, Allantoin und viele andere kompliziertere Verbb. — Mit Furfurol entsteht zwar ebenfalls eine fuchsinrote, später violette Fällung, doch löst sich diese gelbbraun bis gelbgrün in Ä. (Biochem. Ztschr. 13. 148-51. 7/9. Berlin. Chem. Abteil. des Patholog. Inst. der Univ.)

J. Robart, Über die Bestimmung des Zuckers in zuckerhaltigen Produkten und insbesondere in den getrockneten Zuckerrübenschwänzen und -schnitzeln. Das Verf. stützt sich darauf, daß ein in einen Meßkolben von gewissem Inhalt (200 ccm) eingeführter fester Körper (4 ccm) die Polarisation des gel. Normalgewichts Zucker scheinbar erhöht, z. B. in dem Verhältnis: 100-200: (200 - 4) = 102,04 statt 100°. - Das halbe Normalgewicht Rübenschnitzel wird in einen 200 ccm-Kolben eingewogen. In einen zweiten Kolben gibt man dasselbe, außerdem aber noch das Normalgewicht reinen Zuckers. Man versetzt mit Bleiessig und bringt in üblicher Weise durch Erwärmen u. Schütteln in Lsg. Aus der durch Substraktion bei der Polarisation sich ergebenden Drehung des Normalgewichts reinen Zuckers läßt sich das durch Mark u. Bleiniederschlag eingenommene Volumen nach obigem annähernd berechnen. Berücksichtigt man diese Zahl in oben angegebener Weise, so erhält man für den Zuckergehalt der Rübenschnitzel Werte, die mit nach anderen Verff. gewonnenen Resultaten aufs beste übereinstimmen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de MEISENHEIMER. Sucr. et Dist. 26. 65-67. Juli-Aug.)

Jos. Broili, Über die Beurteilung der Sortenreinheit einer Gerstenprobe. Vf. weist darauf hin, daß bei der Bonitierung von Gersten wohl zu unterscheiden ist, oh die Gerste als Saatgut oder als Braugerste Verwendung finden soll, da für die Güte beider Handelswaren verschiedene Gesichtspunkte maßgebend sind. (Wehschr. f. Brauerei 25. 535—36. 12/9. München.)

Rusche, Über neuere Schnellmethoden zur Fettbestimmung in Rahm. Sehr eingehende kritische Besprechung, zum Teil auf Grund eigener Verss., der verschiedenen Schnellverff. u. gewichtsanalytischen Verff. zur Fettbest. in Rahm, insbesondere Auseinandersetzung mit Siegfeld über die Zulässigkeit des Faktors 1,03 bei Berechnung der nach dem Verdünnungsverf. erhaltenen Werte. Während Siegfeld (Molkerei-Ztg. Hildesheim 1907. Nr. 30) die Zulässigkeit dieses Faktors neuerdings bezweifelt, tritt Vf. unbedingt dafür ein. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 385—409. September. Kleinhof-Tapiau. Vers.-Stat. u. Lehranst. f. Molkereiwesen.)

Heinrich Güth, Über Schmelzpunktbestimmungen. Vf. hat nach der von Polenske (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 444; C. 1907. II. 1120) angegebenen Methode den F. einer Reihe von offizinellen Fetten und Ölen bestimmt. Aus der Gegenüberstellung ergibt sich, daß die Best. des F. nach Polenske von den vom D. A.-B. festgelegten Grenzen erheblich abweicht; die Fixierung nach Polenske geht aber von ganz anderen Voraussetzungen aus, als das D. A.-B., und es muß daher erst ein Übereinkommen getroffen werden, bevor man das Polenskesche Verf. als allgemein gültig ins Auge faßt, für letzteres spricht der Umstand, daß dabei völlige Klarheit (im Schmelzen) verlangt wird. Auch scheinen die Grenzzahlen im D. A.-B., besonders bei Schweineschmalz, Kakaobutter, Muskatnußöl, Paraffin erneuerungsbedürftig zu sein. Bei der Ausführung des Vergleiches der Bestst. hat Vf. von der Vorbehandlung der Fette nach Polenske abgesehen, doch

hält er dieselbe für durchaus notwendig bei Fetten, die ohnedies ein Trocknen erfordern (Butter, Margarine). (Pharm. Zentralhalle 49. 739-41. 10/9.) HEIDUSCHKA.

Alfred Lübeck, Zum Nachweis von Saponin mittels der Vamvakasschen Methode (s. nachfolgendes Ref.). Nach Ansicht des Vf. darf es in dem MERCKschen Reagenzienbuch nicht heißen, nicht aufgekochte Lsg. liefert mit NESSLERS Reagens sofort einen grauen Nd., sondern "nicht abgekühlte Lsg.". Der Nd. aus kalten Lsgg. ist mehrere Tage hellgelb. Bei einem Vergleiche von Brauselimonadensirupen, bestehend aus je 500 g Zuckersirup, je 5 g Weinsäurelsg. (1 + 1) und einer wss. Lsg. von 0,5 g Saponin (STHAMER), bezw. 2 g Succ. liquir. (HELFENBERG) ergaben beide Filtrate, die nach der Behandlung der Pb-Verbb. der Schaummitttel mit H.S erhalten wurden (auf 200 ccm aufgefüllt) folgende Rkk, mit NESSLERS Reagens: Je 10 ccm Filtrat I. zum Kochen erhitzt, dazu 5 ccm Reagens - sofortiges Ausfallen eines grauen Nd. II. auf 40° abgekühlt - gelbe Färbung, allmählicher orangegelber Nd., der beim Stehen über Grüngrau eselgrau wird. III. kalt = Gelbfärbung, allmählich gelber Nd. IV. Konz. Weinsäurelsg. verhindert sämtliche Ndd. Hieraus geht hervor, daß der Vamvakassche Nachweis von Saponin verfänglich ist. -Glycurrhicinsäure und ihre Verbb. ergeben genau wie Saponin mit konz. H. SO. erst gelbe, dann rote Färbungen. (Pharmaz. Ztg. 53. 682. 29/8. Magdeburg.) HEIDUSCHKA.

Otto Rammstedt, Brauselimonaden und Saponin. Vf. polemisiert gegen die Ausführungen von EDUARD u. Alfred Lübeck (vgl. S. 971 und vorst. Ref.) und zitiert eine Reihe von Autoren, die sich gegen eine Anwendung von Saponin bei Brauselimonaden aussprechen. Zum Nachweis des Saponins empfiehlt er das von Rühle (S. 985) modifizierte Brunnersche Verf. (Pharmaz. Ztg. 53. 723—24. 12/9.)

Heiduschka.

Henry Kraemer und Harry E. Sindall, Die mikroskropische und chemische Prüfung von Handelsingwer (vgl. Amer. Journ. Pharm. 86. 1; C. 1908. I. 1096). Vff. besprechen die verschiedenen Sorten des Ingwers, seine Verfälschungen und mikroskopische Unters. und teilen die Resultate einer Reihe chemischer Ingweranalysen mit. Sie heben folgende Punkte für die Beurteilung hervor: 1. Das Pulver soll gleichmäßig sein und den charakteristischen Geruch u. Geschmack besitzen. 2. Bei der Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färben sich die Ingwerteilchen rotbraun, diese Farbe geht schnell in Dunkelbraun u. endlich in Purpurbraun über. 3. Mit Phloroglucin und HCl dürfen sich nur wenige oder keine Bruchstücke kirschrot färben. 4. Die Gesamtasche- und die Rohfaserbestst. sind wichtig, die letztere besonders auch für die mikroskopische Unters. mittels Phloroglucin. 5. Der flüchtige Ä.-Extrakt soll mindestens 3% betragen. Die folgenden Werte wurden bei Proben von bekannter Reinheit erhalten:

	Asche	Ascheunl. in 10 % ig. HCl	Kalt- wasser- extrakt	Flüch- tiger A Extrakt		AEx- trakt	Roh- faser	Stärke	CaO
Afrika . Kalkutta Calicut . Cochin . Jamaica . Japan .	5,74	1,15	12,62	7,17	8,49	7,20	2,62	55,07	0,12
	7,47	2,02	14,20	3,06	6,50	6,40	5,46	47,89	0,13
	5,64	0,55	13,08	4,62	6,42	7,76	1,64	48,77	0,33
	6,43	0,85	14,30	7,03	6,68	8,04	3,06	52,00	0,58
	3,88	0,45	15,54	3,23	7,30	5,80	1,44	58,97	0,17
	6,16	0,69	14,40	7,39	7,01	10,48	1,60	55,97	1,68

(Amer Journ. Pharm. 80. 303-21. Juli.)

技

'n

×

Siz.

2

Ħ

8

12

ы

È

à

Š

1 1 10

B

四 四 四

HEIDUSCHKA.

N. H. Cohen, Studium über die Alkaloidbestimmung in der Chinarinde nach Florence. Die Prüfung der von Florence (Bull. d. Sciences Pharmacol. 13. 365; C. 1907. I. 130) angegebenen Methode zur annähernden Best. der Gesamtalkaloide und des Chinins in der Chinarinde hat ergeben, daß dieselbe für die Ermittlung des Chiningehalts unbrauchbar ist. Für die Best. des Gesamtalkaloidgehalts empfiehlt sich folgende Modifikation der Methode: Man übergießt 5 g fein pulverisierte Rinde mit 125 g Å., schüttelt durch, fügt 5 ccm 15% ig. NaOH hinzu und wägt; man schüttelt 1 Stde. lang kräftig durch, kocht ½ Stde. am Rückflußkühler, läßt erkalten, füllt mit Ä. zum ursprünglichen Gewicht auf, setzt 5 ccm W. hinzu, schüttelt u. bringt die äth. Schicht in einen zweiten Kolben von ca. 250 ccm Inhalt. Man fügt 20 ccm Kalkwasser hinzu, schüttelt, filtriert 100 g der äth. Schicht durch Watte in einen tarierten Kolben, destilliert den Ä. ab, trocknet die Alkaloide 1½ Stdn. bei 100° und wägt. Die gefundene Zahl in Grammen, multipliziert mit 25, ergibt den Gesamtalkaloidgehalt in Prozenten. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1089—98. 12/9. Haarlem. Lab. des Kolonialmuseums.)

Jan Jedlička, Einige Bemerkungen zur Analyse des Eichenholzextraktes nach der neuen offiziellen Methode. II. (Vgl. Collegium 1908. 14; C. 1908. I. 560.)

1. Chromgehalt des verwendeten Hautpulvers (vgl. Procter, Collegium 1908. 51; C. 1908. I. 991). Vergleichende Verss. mit Hautpulver von 0,1, 0,2, 0,4, 0,5, 0,8 und 1% Cr-Gehalt ergaben, daß bei den einzelnen Chromierungsstufen für sich betrachtet die Unterschiede im Gehalte an Nichtgerbstoffen bei Parallelanalysen nicht über 0,5% (nur in einem Falle 0,6%), meist nur 0,3% betragen, daß aber mit steigendem Cr-Gehalte die Nichtgerbstoffmenge geringer, also die Absorption vollkommener wird. Die Unterschiede hierin lagen bei Hautpulver mit 0,1 bis 0,4% (im Mittel 1,2%). Unchromiertes, vorgewaschenes Hautpulver u. solches mit 0,1% Cr wies einen Unterschied von 0,5% auf. Es empfiehlt sich deshalb, die Grenze für den Cr-Gehalt sehr eng zu ziehen (etwa nur um 0,1% Cr schwankend), wenn man unter 1% Cr bleiben will; geeigneter ist aber ein Cr-Gehalt von 1—2%, da dann die Unterschiede in den Nichtgerbstoffen ganz geringe werden.

2. Löslichkeit des chromierten Hautpulvers. Das Lösliche chromierten Hautpulvers wurde, je nach der Temp., zu 8-15 mg gefunden, nie wurde die erlaubte Grenze von 5 mg in 100 ccm W. erreicht. Da 8-15 mg Lösliches bei einer Einwage von 16 g Extrakt auf 1 l ein Mehr an Nichtgerbstoffen von 0,6-1,20, ausmachen, empfiehlt Vf. wiederholt, das Lösliche durch einen blinden Vers. zu bestimmen und, wenn es mehr als 5 mg beträgt, in Abzug zu bringen. Auffallend war die stete Ggw. von Cl (2-4 mg in 100 ccm), von dem die stärker chromierten Hautpulver mehr im Löslichen abgeben als die schwächer chromierten. Cr wurde darin nie gefunden. Vf. bestimmte die Asche des Löslichen zu 21% davon; 70% dieser waren wasserlöslich (zumeist NaCl [85%], neben Ns2SO4 und Spuren CaO),  $30^{\circ}/_{o}$  wasserunl. (außer CO<sub>2</sub> viel CaO, etwas P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, wenig SO<sub>8</sub>, Spuren Fe). — 3. Als Ursache der Abnahme der Nichtgerbstoffe mit steigendem Cr-Gehalte des Hautpulvers betrachtet Vf. einen grünlichgelben Farbstoff des Eichenholzextraktes, der mit Gelatine nicht ausfällt und Baumwolle nur mit Beizen färbt u. von der Haut erst nach Aufnahme des Gerbstoffs aufgenommen wird. Vielleicht bildet er einen Chromlack, der in den schwächer chromierten Hautpulvern zu wenig Cr für seine B. findet. (Collegium 1908. 331-32. 29/8. 334-37. 5/9. [10/8.] Mitrovitz. Lab. d. Eichenholzextraktfabrik. 30/7.) RÜHLE.

Utz, Die Farbenreaktionen zum Nachweise von Gurjunbalsam in Copaivabalsam. (Vgl. Vf., Chem. Rev. Fett- u. Harz. Ind. 14. 295; C. 1908. I. 417.) Jeder Copaiva-

balsam ist zu verwerfen, der zwar die Anforderungen des D. Arzneibuches IV erfüllt, aber anerkannt einwandfreie Rkk. auf Gurjunbalsam gibt. Von diesen Rkk. versagt die FLÜCKIGERsche Probe sowie die von WEIGEL (Pharm. Zentralballe 47. 773; C. 1906. II. 1426) in Gemischen besonders bei Ggw. nicht allzu großer Mengen von Gurjunbalsam. Mit der Probe von Dodge und Olcott (Americ. Druggist 1895. 5. Juli) kann man noch bis zu 5% Gurjunbalsam in Gemischen mit Copaivabalsam nachweisen; vorteilhaft verwendet man dazu das aus der betreffenden Probe abdestillierte äth. Öl, besonders die Anteile, Kp. über 200°. Bezüglich der Vorschrift der amerikanischen Pharmakopoe stimmt Vf. dem Urteil Turners (Pharm. Zentralhalle 48. 424; C. 1907. II. 193) bei, dagegen findet er entgegen TURNER in der Abänderung der Rk. durch VANDERKLEED keinen Vorteil. Ebenso besitzt die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Rk nach ENELL (Pharm. Zentralhalle 36, 460) nur geringen Wert. Bei HIRSCHSOHNS Rk. auf Gurjunbalsam im Copaivabalsam verwendet Vf. unter Weglassung des A. offizinelle Zinnchlorürlsg., wobei ein Erhitzen der Mischung zweckmäßig zu vermeiden ist. In Gemischen sind so noch 5% Gurjunbalsam sicher nachzuweisen (vgl. Vf., Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 183; C. 1907. II. 851). Die Rk. von ROSENTHALER (Pharmaz. Ztg. 50. 379) versagt nach Vf. bei Gemischen, während die in Pharm. Zentralhalle 46. 231 beschriebene Rk. ganz un brauchbar ist. Dagegen ist die von TURNER (l. c.) angegebene neue Rk. -Behandlung des in Eg. gel. Balsams mit 10% ig. NaNO2-Lsg. und Schichten über konz. H<sub>9</sub>SO<sub>4</sub> — einfach auszuführen und einwandfrei. Die Empfindlichkeit der Rk. läßt sich noch steigern, wenn man dazu das aus dem Balsam abdestillierte Öl, besonders die höher sd. Anteile benutzt. Vf. empfiehlt die Rk. von TURNER als die beste qualitative Rk. auf Gurjunbalsam. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. ROTH-Cöthen. 218-20. Sept. München.)

- Albert C. Crawford, Bemerkungen über physiologische Wertbestimmung. Vf. behandelt die Anwendung von Tierverss. bei der Prüfung von Drogen und Chemikalien, insbesondere beschreibt er die Unters. von Präparaten der Nebenniere, des Mutterkorns, von Canabis indica und von Digitalis. (Amer. Journ. Pharm. 80. 321—35. Juli. [21/5.] Washington. Bureau of Plant Industry, U.S. Dep. of Agric.)
- F. Willy Hinrichsen und S. Taczak, Über die Koksausbeute von Steinkohlen. Zur Best. der Koksausbeute von Steinkohlen empfiehlt sich folgendes Verf., welches mit den in der Praxis erzielten Koksausbeuten gut übereinstimmende Resultate liefert. Man wägt 4—5 g fein gepulverte Kohle im Roseschen Tiegel ab, leitet 10 Min. H durch den Tiegel hindurch, erhitzt im H-Strom, bis die gelbe Flamme der im Tiegel sich entwickelnden Gase verschwindet, glüht noch einige Zeit, läßt im H-Strom erkalten und wägt. (Stahl u. Eisen 28. 1277—79. 2/9. Groß-Lichterfelde.)

## Technische Chemie.

- George W. Stone, Die Gewinnung von Phosphor. Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der verschiedenen Darstellungs- u. Reinigungsverf. von Phosphor und Angaben über die Weltproduktion desselben. (Nach dem vom Bergamt in Washington herausgegebenen Bericht über die Produktion von Phosphat u. Phosphor im Jahre 1906. Chem.-Ztg. 32. 839-40. 2/9.)
- F. Janda, Zur Abbindungs- und Erhärtungstheorie der Portland- und Romanzemente. Vf. bespricht die auch für das Berg- und Hüttenwesen immer mehr von

Bedeutung werdenden hydraulischen Mörtel, nämlich den künstlichen und natürlichen Portlandzement, die natürlichen hydraulischen Kalke, den eigentlichen hydraulischen Kalk, den Romanzement, den Dolomit. Portlandzemente u. Romanzemente werden nach den festgesetzten österreichischen und russischen Normen definiert, ihr Feinheitsgrad wird erörtert, die Abbindefähigkeit mit W. und dessen erforderliche Menge, die Temp. der Luft, die Einw. der Zus. auf die Hydratationsgeschwindigkeit und die Wrkg. von Zusätzen auf Erhärtung u. Festigkeit. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 56. 431-35. 29/8.)

E. Silz, Zuckerhaltige Stoffe. Die wichtigsten im Handel vorkommenden Zuckerarten und -präparate (Rohrzucker, Glucose, Honig, Konfitüren etc.) werden kurz besprochen und die an diese Handelswaren zu stellenden Anforderungen präzisiert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 40—45. Juli-Aug.) MEISENHEIMEE.

Lucien Lévy, Über die Verwendung von Harz in der Zuckerrübenbrennerei. (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 221; C. 1907. II. 1994.) Bei Zusatz von Harz zu den gärenden Maischen kann man die S. bis auf 0,7 g pro l einschränken, besonders wenn 2 g NaF pro l zugesetzt werden; dadurch wird die Gärdauer etwa auf die Hälfte vermindert und die Apparate mehr geschont. Die Alkoholausbeute steigt; die Qualität der Rüben ist ohne Einfluß auf die Gärung. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 69—72. Juli-Aug.) МЕІЗЕННЕІМЕВ.

- F. M. Feldhaus, Über Sapo, Lauge und Seife unserer Altvorderen. Vf. teilt die Ergebnisse seiner Arbeiten über die Geschichte der Seife mit. (Chem.-Ztg. 32. 837—38. 2/9. Friedenau.)

  Busch.
- J. Vosseler, Eierkonservierung und Eierkonserven in den Tropen. Zur Konservierung ganzer Eier eignet sich 1. Einlegung in trockene Substanzen (Häcksel, Salz, Asche, gelöschter Kalkl, 2. Einlegen in konservierende Fll. (Kalkwasser, Wasserglas, Lsgg. von KMnO4 oder Salicylsäure) u. 3. Überziehen mit luftabschließenden oder keimtötenden Mitteln. Nach 1. behandelt, werden die Eier leicht dumpfig und erhalten Beigeschmack. Von den Verff. 2. und 3. eignet sich am besten Einlegen in Wasserglas oder Überziehen damit. Vorteilhaft scheint auch eine Lsg. von 1 Tl. Glycerin, 5 Tln. starkem A. und 15 Tln. W. zu sein, in der Salicylsäure bis zur Sättigung damit aufgelöst wurde. Zu beachten ist, daß die Erhaltungsdauer nur etwa die Hälfte der Zeit, wie sie in Deutschland erreicht werden kann, beträgt (6-7 Monate). Wesentlich für den Erfolg ist, daß die einzulegenden Eier nicht älter als 10 Tage sind, daß alle angebrüteten und verdorbenen ausgeschlossen und alle Unreinlichkeiten, die an der Schale haften, entfernt werden. Sogenannte Eiermehle, d. h. getrockneter Eiinhalt, oder getrocknetes Eiweiß oder Eigelb für sich, sind bei Mangel an Eiern gut als Ersatz dafür zu benutzen. - Während Eier europäischer Hühner im Mittel 50 g wiegen, wiegen die der deutsch-ostafrikanischen Rassen (Schenzieier) im Mittel nur 35 g. (Der Pflanzer 4, 129-36, 27/6.)

Franz Erban, Versuche über die Anwendung der neueren Oxydationsmittel für Anilinschwarzerzeugung. Alkaliperoxyde eignen sich nach Beltzer (Färber-Ztg. 1903. 51) nicht zur Anilinschwarzerzeugung. Persulfate erscheinen als Zusätze zu Beizen und Farben für Hänge- oder Dampfschwarz ebenso ausgeschlossen wie Dichromate, da selbst kalte Anilinsalzlsgg. ohne Ggw. eines Sauerstoffüberträgers sich bei Zusatz von NH<sub>4</sub>- oder Na-Persulfat sofort dunkelgrün färben und Ausscheidungen bilden, auch wenn man die Anilinsalzlsg. vorher durch Zusatz von Anilinöl basisch gemacht hat. Vf. prüft dann das Verhalten von Perboraten.

Gemische aus Anilinsalz und Natriumperborat weisen genügende Löslichkeit und Haltbarkeit auf; Verss. mit Klotzbädern verschiedener Zus. ergaben jedoch, daß von der Verwendung eines Perboratzusatzes zu Anilinoxydations- u. Dampfschwarz unter den gegebenen Bedingung ein praktischer Vorteil nicht zu erwarten ist. — Dagegen dürften sich die obigen Oxydationsmittel zur Oxydation anderer Basen eignen, die zum Färben von Fellen, Pelzen und Haaren verwendet werden. p-Phenylendiamin wird in schwach essigsaurer Lsg. durch Ammoniumpersulfat rasch sehwarzbraun, durch Perborat in k. Lsg. dunkeloliv, h. dunkelbraun gefällt. Aminodiphenylamin wird unter denselben Bedingungen mit Persulfat k. erst violett, dann dunkelrotbraun gefällt, während mit Perborat langsam eine blauschwarze Trübung entsteht. (Chem.-Ztg. 32. 829—30. 29,8. Wien. Lab. f. chem. Technol. organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.)

A. Eichengrün, Der nichtbrennbare Cellit-Kinematographenfilm. Nach Überwindung einer Reihe technischer Schwierigkeiten ist es jetzt gelungen, aus der essigesterlöslichen Acetylcellulose Kinematographenfilms herzustellen, welche die guten Eigenschaften des Celluloidfilms, aber nicht deren Entzündlichkeit aufweisen. Cellitfilms sind in Berührung mit einer Flamme kaum, im Kinematographenapp. selbst überhaupt nicht brennbar. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1729—31. 14/8. [22/7.] Vortrag auf d. Hauptvers. d. Ver. Deutscher Chemiker in Jena. 12/6.)

Francis J. G. Beltzer, Der gegenwärtige Stand der Kunstseideindustrie. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1731—44. 14/8. [29/4.]. — C. 1908. I. 1340.) Höhn.

Richard Kissling, Die Erdölindustrie im Jahre 1907. Zusammenfassender Bericht. (Chem.-Ztg. 32. 849—50. 5/9. 867—68. 9/9. 879—80. 12/9.) BUSCH.

Ferd. Schulz, Petrolsäuren oder Naphthensäuren? Erwiderung an ASCHAN, S. 993. Die natürlichen Petrolsäuren lösen sich in der zur Raffination verwendeten 94% jegen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> glatt auf. — Die oxydierende Wrkg. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei der Raffination wird durch das Auftreten erheblicher Mengen von SO<sub>2</sub> im Agitator genügend erwiesen. Diese entsprechen reichlich der Menge der gebildeten organischen SS. und auch anderer Oxydationsprodd. Die natürlichen Petrolsäuren werden durch NaOH abgeschieden und als Natronseifen abgelassen. — Wegen der Bezeichnung wäre es für die technische Literatur von Wichtigkeit, die natürlichen Petrolsäuren von denjenigen zu unterscheiden, welche erst während der Raffination entstehen. (Chem.-Ztg. 32. 772. 12/8. [1/8.] Kolin.)

Ed. Graefe, Braunkohlenteerindustrie. Bericht über den Stand im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. 32. 885-86. 16/9. 903-4. 19/9. Webau.)

BLOCH.

ú

F. Bößner, Beiträge zur trockenen Gasreinigung. Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Gase. (Vgl. MERZ, Journ. f. Gasbeleuchtung 46. 221; C. 1903. I. 1054.) Für die Gasreinigung kommt in erster Linie das Verhältnis zwischen Gas- und Massenmenge in Betracht. Die Geschwindigkeit spielt nur insofern eine Rolle, als sie die Druckverhältnisse ungünstig beeinflussen kann. Diesem Übelstand abzuhelfen, genügt das Hollwecksche Rohr, resp. Teilung des Gasstromes. Der freien Angriffsfläche ist, wenn überhaupt, höchstens ein sehr untergeordneter Wert zuzusprechen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 777—79. 22/8. Städt. Gaswerke Wien.)

F. Lux, Raseneiseners und Luxsche Reinigungsmasse. Bemerkung zu BECKER, S. 651. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 858. 12/9. Ludwigshafen a. Rb.) BLOCH.

J. Becker, Raseneisenerz und Luxsche Reinigungsmasse. Erwiderung an Lux (vgl. das vorstehende Referat). (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 859. 12/9.) BLOCH.

Drehschmidt, Über Versuche mit Münchener Kammeröfen und Vertikalöfen. Von den Berliner Gaswerken ausgeführte Verss. über Vertikalöfen und Münchener Kammeröfen (vgl. Ries, Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 717; C. 1907. II. 1125) haben folgendes ergeben. Der Kammerofen gibt mehr Gas als der Vertikalofen; die Koksausbeute ist bei beiden Öfen gleich, aber der Koks des Kammerofens ist besser. Die Ausbeute an Gaswasser ist bei beiden Öfen die gleiche. Absatz von dickem Teer und Steigrohrverstopfungen finden bei beiden Öfen statt, auch tritt B. von Graphit bei beiden ein, doch ist dieser beim Kammerofen leichter zu entfernen als beim Vertikalofen. Der Kammerofen wird alle 24 Stunden, der Vertikalofen alle 11 Stdn. beschickt; ersterer erfordert daher weniger Arbeitskräfte und setzt die Arbeiter weniger Belästigungen durch Rauch aus. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 813—15. 5/9. Berlin.)

W. Eminger, Die Magnetitbogenlampe. Vf. beschreibt die Verss., welche den Ersatz der Kohleelektroden in Bogenlampen durch Magnetit anstreben. LADOFF benutzte Ti-haltigen Magnetit, der besonders ruhiges Licht liefert, und vermengte Magnetit mit Rutil, worauf die Mischung in Kohle reduziert wurde. Auch Gemenge von Hämatit und Magnetit wurden benutzt. Jones hatte früher schon Roteisenstein mit Magnesia gemischt verwendet. (DINGLERS Polytechn. Journ. 1907. 11—14. 26—29; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 13—14. 25/8. Ref. SOMMERFELDT.) ETZOLD.

Edmund Stiasny, Zur Chemie der Chromgerbung. I. Einbad-Gerbung, Die Basicität des aufgenommenen Cr-Salzes, richtiger, das Verhältnis des aufgenommenen Cr zu aufgenommenem Säurerest, ist im Anfange der Gerbung ein anderes als im weiteren Verlaufe und verschiebt sich allmählich zu ungunsten der Säurerestaufnahme; die Basicität der Gerbbrühe nimmt anfangs rasch zu und dann allmählich wieder ab. Diese durch geeignete Verss, gestützte Anschauung wird von vornherein durch die Arbeit DENHAMS (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 361; C. 1908. I. 1669) wahrscheinlich gemacht; die bei der Hydrolyse der gerbenden Chromisalze freiwerdende H, SO4 dringt rasch in die Faser ein u. wird von dieser bis zur Erreichung eines bestimmten Gleichgewichtes reversibel adsorbiert; andererseits schreitet die Adsorption des basischen Anteils, der in kolloide Komplexe überzugehen strebt, nur allmählich fort und kompliziert sich durch den Übergang des adsorbierten Stoffes in die Gelform, wodurch die Irreversibilität des Vorganges bedingt wird. Infolge der Entfernung der beiden Hydrolyseprodd, aus der Lsg. findet ein Fortschreiten der hydrolytischen Spaltung statt, so daß auch während des Gerbyorganges der saure Anteil noch Aufnahme finden kann.

Vf. hat mit Burger diese Verhältnisse durch Gerbverss. mit Blößenwürfeln und verschieden basischen Chromisulfatlsgg., durch Best. der nach gewissen Zeiträumen in der Gerbbrühe verbliebenen und von der Blöße aufgenommenen Anteile Cr und SO<sub>4</sub>, experimentell bestätigt. Z. B. betrug die Basicität (d. h. das Verhältnis Cr: SO<sub>4</sub>) der von der Blöße aufgenommenen Anteile bei der Gerbung mit Cr(OH)SO<sub>4</sub> nach 15 Min. Gerbdauer: 52,1 Cr: 208 SO<sub>4</sub>, nach 1 Stde.: 52,1: 92,4, nach 24 Stdn.: 52,1: 89,4; die Basicität der ursprünglichen Gerbbrühe war: 52,1: 105,5.

Weitere mit Matsuo angestellte Verss. haben ergeben, daß die Verdünnung der Chrombrühe auf die Basicität des aufgenommenen Anteiles von Einfluß ist, derart, daß aus einer verd. Brühe ein basischerer Anteil, aus einer konz. ein sauererer Anteil, im Verhältnis zur Basicität der ursprünglichen Brühe, aufgenommen wird.

Salze und Kolloidstoffe üben nach mit Schnabel und Bachorz ausgeführten Verss, keine merkliche Beeinflussung des aufgenommenen Anteiles aus.

II. Zweibad-Gerbung. Zusammen mit Matsuo ausgeführte Verss. zeigten, daß im ersten Bade die Aufnahme des Dichromats durch Ggw. anderer Elektrolyte erniedrigt wird, und daß die Art des Kations hierbei von geringem, die des Anions von ausschlaggebendem Einflusse zu sein scheint.

Zusatz von HCl erhöht die Aufnahme von Dichromat wesentlich; sehr günstig sind 5% des letzteren u. 2,5% der ersteren. Diese Wrkg. beruht auf der leichteren Adsorbierbarkeit der freien Chromsäure im Vergleich zu Dichromat.

Die Reduktion des Dichromats im zweiten Bade mittels Natriumthiosulfat geht zumeist unter Zusatz von HCl vor sich, trotzdem werden, wie Vf. früher mit Löwy zeigte, nur basische Sulfate des Chroms adsorbiert. Gleichzeitig scheidet sich weniger S aus als der Gleichung:

1. 
$$K_2Cr_9O_7 + 6HCl + 3Na_9S_9O_8 = 2KCl + 4NaCl + Na_9SO_4 + 2Cr(OH)SO_4 + 2H_9O + 3S$$

entsprechen würde; die Reduktionsvorgänge sind offenbar komplizierter Art u. nicht durch eine Gleichung auszudrücken. Je nach den Bedingungen, unter denen die Reduktion stattfindet, ändert sich die S-Abscheidung, in gewissen Fällen tritt sie überhaupt nicht ein.

Durch gemeinsam mit Bachorz ausgeführte Verss. fand Vf., daß bei tropfenweisem Zusatz der Thiosulfatlsg. (27%) zur sd. h. Mischung von Dichromat (10%) und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%) eine geringste Menge Thiosulfat zur Reduktion verbraucht wurde ohne gleichzeitige S-Abscheidung. Dichromat, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Thiosulfat standen hierbei im Verhältnis 3:7:4 und der Rk. entsprach die Gleichung:

2. 
$$3K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 4Na_2S_2O_3 = 3K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6 + 3H_2O + basische Chromsulfate der mittleren Zus.  $Cr_6(OH)_8(SO_4)_5$ .$$

Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß bei jedem unter Abscheidung von S verlaufenden Reduktionsvorgange zwischen Dichromat, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Thiosulfat die den Gleichungen 1. (Ersatz der HCl durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) u. 2. entsprechenden Vorgänge nebeneinander stattfinden. Bei Verwendung von HCl ist Gleichung 2. zu schreiben:

3. 
$$3 \text{ K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7 + 16 \text{ HCl} + 4 \text{ Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_8 = 6 \text{ KCl} + 6 \text{ NaCl} + \text{Na}_2 \text{S}_4 \text{O}_8 + 4 \text{Cr}(\text{OH}) \text{SO}_4 + 2 \text{Cr}(\text{OH}) \text{Cl}_2 + 5 \text{H}_2 \text{O}.$$

Trotzdem wird es nicht zur B. basischen Chromchlorids kommen, da das nach Gleichung 1. entstehende Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> zur B. schwerer l. Chromsulfats führen wird (vgl. Vf. S. 458 u. 651; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 257; C. 1908. I. 1587; Chem.-Ztg. 32. 383; C. 1908. I. 1809; Collegium 1908. 117; C. 1908. I. 2214). (Collegium 1908. 337—48. 5/9. [21/8.].)

RÜHLE.

Ø,

ø

3

b

#### Patente.

#### Kl. 12d. Nr. 202166 vom 7/11. 1905. [25/9. 1908].

Hans Wislicenus, Tharandt b. Dresden und Hans Bucherer, Dresden-A., Verfahren zum Reinigen von Flüssigkeiten, die durch färbende oder übelriechende organische Bestandteile, Zersetzungsprodukte oder Mikroorganismen verunreinigt sind. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die zuerst von H. WISLICENUS (C. 1905. I. 1055 und 1908. I. 1580) beschriebene u. zur Analyse der Gerbmaterialien benutzte

"gewachsene Tonerde" auch noch benutzt werden kann zum Reinigen von Fll., die durch färbende oder übelriechende organische Bestandteile, Zersetzungsprodd. oder Mikroorganismen verunreinigt sind (W., Petroleum, Fll. von ölartiger Beschaffenheit, wie Glycerin), indem man diese Fll. mit "gewachsener Tonerde" behandelt. So wird schwarzes, dickflüssiges Rohpetroleum, zur Verflüssigung mit etwas leichtsiedendem PAe. verd., ohne Dest. völlig entfärbt und desodorisiert; desgl. gelbgefärbte, übelriechende Petroleumdestillate. Dabei übt die gewachsene Tonerde auch eine sterilisierende Wrkg. auf die Fll. aus, indem die von der Tonerde absorbierten Keime nach verhältnismäßig kurzer Zeit ihre Virulenz einbüßen.

Kl. 120. Nr. 201230 vom 11/1. 1906. [25/9. 1908].

Deutsche Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft, Hamburg, Verfahren zur Herstellung von Monochlorhydrin durch Einwirkung von gechlortem Schwefel auf Glycerin. Das Verf. zur Herst. von Monochlorhydrin durch Einw. von gechlortem Schwefel auf Glycerin ist dadurch gekennzeichnet, daß Glycerin bei gewöhnlicher Temp. mit der berechneten Menge Chlorechwefel gemischt und die Rk. so geleitet wird, daß die Umsetzung zwischen 50 und 70° vor sich geht. Bei dieser Arbeitsweise bleibt die B. von Dichlorhydrin auf  $1-2^{\circ}/_{\circ}$  beschränkt, und man gewinnt  $85-90^{\circ}/_{\circ}$  der Glycerinmenge als Monochlorhydrin; der Rest besteht aus unverändertem Glycerin. Von dem Schwefel wird abgepreßt u. das Chlorierungsgut im Vakuum konz. Bei kurzem Erhitzen im Vakuum auf  $60-70^{\circ}$  wird das bei der Rk. entstandene W. entfernt. Die fraktionierte Dest. zur Trennung von Monochlorhydrin u. Glycerin kann unterbleiben, wenn man das Chlorierungsgut zu Sprengstoffzwecken verwenden will. Es läßt sich ohne weiteres nitrieren, und das entstandene Nitrierprod. kann ebenso wie Nitroglycerin stabilisiert werden.

Kl. 12<sub>0</sub>. Nr. 201542 vom 21/2. 1907. [16/9. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Anthranol und dessen Kernsubstitutionsprodukten aus Anthrachinon und den entsprechenden substituierten Anthrachinonen durch Reduktion mit Metall und Säure. Es wurde gefunden, daß sich Anthranol und seine Derivate äußerst glatt u. in technisch sehr vorteilhafter Weise herstellen lassen, wenn man Anthrachinon u. seine Derivate in schwefelsaurer Lsg. mit Metallen, z. B. Kupfer, Aluminium etc., behandelt. Man erhält so das Anthranol, bezw. seine Derivate in großer Reinheit. Die Einw. der genannten Agenzien auf Anthrachinon und dessen Derivate führt unter Umständen zu Farbstoffen. Das vorliegende Verf. beruht auf der Erkenntnis, daß bei dieser Farbstoffdarst. sich intermediär zuerst Anthranol, bezw. dessen Derivate bilden. Zwecks Gewinnung dieser Körper ist es erforderlich, die Rk. zu unterbrechen, sobald die Anthranolbildung erfolgt ist. Zweckmäßig arbeitet man zur Gewinnung des Anthranols etc. bei niedrigen Tempp. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Anthranol; &-Aminoanthranol (Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbbraun, in Eg. hellgelb); \(\beta\text{-Aminoanthranol}\) (Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbbraun, in Eg. schwach braungelb, in Pyridin braungelb), \(\beta\)-Methylanthranol (Lsgg.: braungelb, schwach gelb, orangegelb); a-Methylaminoanthranol (Lsgg.: schmutzigbraun, braunrot, braunrot); 1,5-Dichloranthranol (Lagg.: schwach gelb, fast farblos, schwach gelb) u. I-Amino-2,4-dibromanthranol (Lsgg.: in Schwefelsäure schmutzigbraun, in Eg. und in Pyridin braungelb).

Kl. 12<sub>0</sub>. Nr. 201623 vom 10/6. 1906. [26/9. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von aromatischen Mononitrokohlenwasserstoffen. Das Verf. zur Darst. von aromatischen Mononitrokohlenwasserstoffen besteht darin, daß

man KW-stoff und Nitriermittel gleichzeitig und kontinuierlich der Nitriervorrichtung zuführt, innig vermischt und das Reaktionsprod. und die Abfallsäure getrennt abfließen läßt. Die hierbei benutzte Vorrichtung besteht aus einem langgestreckten oder mehreren hintereinander geschalteten, mit Schnellrührern und streckenweise angeordneter Kühl- und Heizvorrichtung versehenen Gefäßen, welche mit Behältern verbunden sind, aus denen kontinuierlich KW-stoff und Nitriermittel zugeführt werden, und einem Entmischer, welcher oben und unten mit Auslaufvorrichtungen versehen ist. In der Patentschrift ist die Darst. von Nitrobenzol ausführlich erläutert. Für die Nitrierung des Naphthalins ist es zweckmäßig, den KW-stoff zu schmelzen, weil auf diese Weise die Dosierung von Naphthalin und Nitriersäure ebenso leicht erfolgen kann, als z. B. beim Nitrobenzolprozeß. Die Naphthalinnitrierung kann nach dem neuen Verf. aber auch in der Weise geschehen, daß man gepulvertes Naphthalin und gepulverten Salpeter in innigster Mischung gleichzeitig mit der nötigen Menge starker Schwefelsäure dem App. zuführt.

Kl. 12q. Nr. 202167 vom 16/8. 1906. [24/9. 1908].

Les Etablissements Poulenc Frères, Chemische Fabrik und Ernest Fourneau, Paris, Verfahren zur Darstellung der Acidylderivate von Oxyaminosäureestern. Die im Pat. 198306 (vgl. C. 1908. I. 1956) beschriebenen Oxyaminosäureester können leicht acidyliert werden, genau wie die Aminoalkohole der Patt. 169746, 169819, sowie 189481 (vgl. C. 1906. I. 1584. 1586 und C. 1907. II. 2003), und zwar unter Benutzung ein und derselben Methoden. Die betreffenden Acidylderivate können vielfache technische Verwendung, beispielsweise in der Heilkunde, finden, denn sie weisen im allgemeinen dieselben Eigenschaften auf wie die Aminoalkoholester, die im Pat. 169787, sowie in den Patt. 181175 und 194051 (vgl. C. 1906. I. 1682; 1907. I. 1001 u. 1908. I. 1222) beschrieben sind, u. zwar richten sich diese Eigenschaften nach der S., die zur Ek. benutzt wurde. Im allgemeinen werden die betreffenden Körper am besten in der Weise dargestellt, daß man molekulare Mengen der Base (des Aminosäureesters) und des Säurechlorids, je in wasserfreiem Bzl. aufgelöst, miteinander vermischt. Das Gemisch, welches zunächst wasserhell bleibt, erhitzt sich sehr stark, und nach einigen Minuten fällt dann das Chlorhydrat, z. B. des Benzoylderivats, aus, u. zwar fast immer in krystallisiertem u. reinem Zustande. Man kann im übrigen zur Rk. andere allgemeine Methoden benutzen, beispielsweise kann man den Aminosäureester mit Benzoe- oder Essigsäureanhydrid kochen; oder es kann auch hierzu irgendein anderes Säureanhydrid bei Ggw. von Bzl. verwendet werden. Man kann auch den Aminosäureester zusammen mit einem Säurechlorid u. Natriumcarbonat oder Pyridin schütteln. Natürlich muß man dabei die Ggw. starker Alkalien, um eine Verseifung der Estergruppe zu verhindern, vermeiden. Dimethylaminobenzoyloxyisobuttersäureäthylester, CH<sub>3</sub>·CH<sub>4</sub>  $[N(CH_3)_*] \cdot C \cdot (O \cdot OC \cdot C_*H_5) \cdot CO_3(C_2H_5);$  Chlorhydrat durch bloßes Vermischen der Benzollsgg. von Dimethylaminooxyisobuttersäureäthylester und Benzoylchlorid, aus A.-A. sehr feine Nadeln, F. 137°, ll. in A. und Aceton, stark anätherisierend bei geringer Toxizität. Die freie Base ist fl., sirupös, unl. in W., Kp. 210°. - Dimethylaminobenzoyloxyisobuttersäuremethylester,  $CH_3 \cdot CH_2[N(CH_3)_3] \cdot C(O \cdot OC \cdot C_6H_5)$ . CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>); das durch Sieden des Aminosäureesters mit Benzoesäureanhydrid u. Bzl. und Behandeln der erhaltenen freien Base in alkoh. Lsg. mit gasförmiger Salzsäure erhaltene Chlorhydrat krystallisiert, aus einem Gemisch von absol. A. u. A. umkrystallisiert, in feinen Nadeln, F. 149-150°, sonstige Eigenschaften wie die des Athylderivats. Die freie Base ist fl., sirupös, unl. in W., Kp.75 220°. - Dimethylaminobenzoyloxyisobuttersäureisoamylester,  $CH_3 \cdot CH_2[N(CH_3)_2] \cdot C(O \cdot OC \cdot C_6H_5) \cdot CO_3(C_5H_{11})$ ; Chlorhydrat aus Bzl. feine Nadeln, F. 134°, ll. in A. sowie Aceton, wl. in k., ll. in ed. Bzl. Die freie Base ist fl., Kp. 27 213°. — Dimethylaminoisovaleryloxyisobutter-

säureäthylester, CHa·CHa·(CHa)al·C[O·OC·CHa·CH(CHa)al·COa(CaHa); Chlorhydrat, roh schöne Blättchen, aus Acetonäthergemisch, in Blättchen gruppierte Nadeln, F. 132°, hygroskopisch. Die freie Base Kp. 17 138°. - Dimethylamino-β-bromiso $valery lowy is obutter s\"{a}ure \"{a}thy lester \,, \quad CH_{8} \cdot CH_{9}[N(CH_{8})_{2}] \cdot C[O \cdot OC \cdot CH_{2} \cdot C(Br)(CH_{8})_{2}] \cdot$ CO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), unter Benutzung von \(\beta\)-Bromisovalerylchlorid; da das Chlorhydrat sll. in Bzl. ist, krystallisiert es aus dem Reaktionsgemisch erst nach Zusatz von Ä. aus; aus A.-A. glänzende, nicht hygroskopische Nadeln, F. 134-135°, Il. in W. und in A., von bitterem, stechendem Geschmack. Die freie Base ist fl. und läßt sich nicht unzers, destillieren. — Dimethylamino-α-bromnormalcaproyloxyisobuttersäureäthylester, CH. · CH. [N(CH.).] · C[O · OC · CH(Br) · (CH.). · CH.] · CO. (C. H.), aus Aminosäureester u. α-Bromnormalcaproylchlorid in äth. Lsg. durch Erhitzen, aus Ä.-A. feine Nadeln, zll, in Bzl., F. 99-100°. Die freie Base ist fl. und läßt sich nicht ohne Zersetzen destillieren. - Dimethylamino-p-nitrobenzoyloxyisobuttersäureäthylesterchlorhydrat,  $CH_3 \cdot CH_9[N(CH_9)_2]HCl \cdot C[O \cdot OC \cdot C_6H_4(NO_9)] \cdot CO_8(C_9H_5)$ , aus dem Aminoester und p-Nitrobenzovichlorid, aus absol. A. gelbliche Nadeln, F. (unter Zers.) 100°, wl. in A. Die freie Base ist fl. und läßt sich nicht unzers. destillieren. - Diäthylamino- $\alpha$ -bromisovaleryloxyisobuttersäureäthylesterchlorhydrat,  $CH_2 \cdot CH_2[N(C_2H_5)_2]HCl \cdot C[O \cdot CH_2]$ OC·CH(Br)CH(CH<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]·CO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), aus Diäthylaminooxyisobuttersäureäthylester und α-Bromisovalerylchlorid, aus einem Gemisch von Aceton u. wasserfreiem A. umfangreiche, glänzende, hygroskopische Blättchen von bitterem u. brennendem Geschmack, F. (unvollkommen) 540. Die freie Base ist fl. und kann ohne Zers, nicht destilliert werden. — Dimethylaminovaleryloxyisobuttersäurepropylesterchlorhydrat, CH<sub>3</sub> · CH<sub>2</sub> [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]HCl·C[O·OC·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CO<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), durch Vermischen der Benzollsgg. des Dimethylaminooxyisobuttersäurepropylesters (Pat. 198306) u. des Isovalerylchlorids, aus Acetonäther feine, hygroskopische Nadeln, F. 119-120°. Das Bromhydrat, unter Verwendung von Isovalerylbromid, aus Aceton schöne, nicht hygroskopische Blättchen, F. 116°, besitzt ausgeprägte seditative Eigenschaften. Die freie Base ist fl, unl. in W., von schwachem Geruch, der an den der Valeriansäure erinnert, Kp. 145°.

Kl. 12q. Nr. 202168 vom 12/7. 1907. [23/9. 1908].

Jul. Obermiller, Stuttgart, Verfahren zur Trennung eines Gemenges der o- und p-Phenolsulfosäure. Dieses Trennungsverf. beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Monobariumsalze, sowie der Mono- u. Dimagnesiumsalze der beiden genannten Phenolsulfosäuren. Unter Benutzung des ersteren Umstandes versetzt man die Lsg. der freien SS. so lange mit Bariumcarbonat, bis die blaue Rk. auf Kongopapier eben verschwunden ist, zum Zeichen, daß jetzt die Sulfoxylgruppe abgesättigt ist. Hierauf wird soweit eingedampft, bis sich beim Erkalten neben den körnig-warzigen Krystallkrusten des Orthosalzes eben die feinen, filzigen, zum Gelatinieren neigenden Nadeln des Parasalzes auszukrystallisieren beginnen, was einem D. von etwa 20-25° Bé. der Mutterlauge entspricht. Nachdem durch vorsichtigen Zusatz von k. W. diese Parakrystalle wieder gel. sind, wird das ausgeschiedene Salz der Orthosäure von der Mutterlauge getrennt. Letztere wird mit Magnesiumsulfat umgesetzt, nach Trennung von Gips eingedampft, bis das D. in k. Zustande etwa 25-30° Bé. beträgt, worauf sich das Monomagnesiumsalz der Parasäure in großen, durchsichtigen, oft mehrere cm langen Krystallen abscheidet; etwaige abgeschiedene schleimige Krystalle sind durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder in Lsg. zu bringen. Aus der zum Schluß resultierenden Mutterlauge, welche übrigens neben den Verunreinigungen des Phenols auch eine kleine Menge Metasäure zu enthalten scheint, läßt sich unter Verwendung von Magnesia auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Mono- u. Dimagnesiumsalze noch ein kleiner Teil Ortho- u. Parasäure gewinnen. Unter Benutzung des letzteren Umstandes geschieht die Trennung in der Weise, daß das Säuregemisch nun wie bei der Trennung über die Bariumsalze zunächst mit Magnesia oder Magnesiumcarbonat neutralisiert wird, so daß sich nach dem Eindampfen bis zum D. 25-30° Bé der kalten Mutterlauge das Monomagnesiumsalz der Parasäure abscheidet. Nach deren Abtrennung verd. man die übrigbleibende Mutterlauge mit etwa der doppelten Menge W. und setzt h. so viel Magnesia zu, als noch etwa davon in Leg. geht, worauf man die filtrierte Leg. etwa bis zum ursprünglichen Volumen dieser Mutterlauge wieder eindampft, bezw. so weit, daß die k. Mutterlauge etwa 30° Bé. wiegt. In Gestalt des Dimagnesiumsalzes ist jetzt die Orthosäure in körnigen Krystallen abgeschieden und wird durch Filtration getrennt. Durch so viel Säurezusatz, daß die Fl. eben noch keine blaue Rk. auf Kongopapier zeigt, u. entsprechendes Eindampfen kann nochmals eine kleine Menge des Monomagnesiumsalzes der Parasäure zur Abscheidung gebracht werden, ebenso wie sich dann aus dieser letzten Mutterlauge durch erneuten Zusatz von Magnesia ebenfalls noch etwas Dimagnesiumsalz der Orthosäure gewinnen läßt. - Das Monobariumsalz der Orthosäure bildet kleine, derbe, blättrige Nadeln des rhombischen Systems, welche warzenförmig sich vereinigen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten. - Das Dimagnesiumsalz der Orthosäure stellt derbe, zu Krusten vereinigte Körner dar. Diese enthalten stets geringe Mengen Magnesia, welche durch Hydrolyse eines Teils des Salzes entstanden sind. - Das Monomagnesiumsalz der Parasäure krystallisiert in großen, oft mehrere Zentimeter langen, flachen, rhombischen Säulen und Platten, welche sehr zerbrechlich sind. Sie enthalten 8 Mol. Krystallwasser u. zeigen meist deutliche Schichtung. Diese Salze nehmen an der Luft allmählich eine rötliche Färbung an. Die Lackmusrk. der Monosalze ist schwach rot, die des Disalzes dagegen stark blau. Mit Eisenchlorid in neutraler Lsg. geben beide Sulfosäuren eine violette Färbung, doch ist diese im Falle der Orthosäure etwa achtmal intensiver. Die D.D. ihrer k. gesättigten wss. Lagg. sind erheblich verschieden. - Das Dimagnesiumsalz der Parasäure läßt sich unter den angegebenen Bedingungen wegen zu starker Hydrolyse nicht zur Krystallisation bringen. Bei sehr starkem Eindampfen krystallisiert schließlich das Monomagnesiumsalz dieser Parasäure aus.

Kl. 12q. Nr. 202169 vom 21/9. 1907. [23/9. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung des salzsauren Salzes von o-Dioxyphenyläthanolmethylamin in krystallisierter Form. Das bisher nur in Leg. erhältliche salzsaure, im Handel als Suprarenin oder Adrenalin befindliche o-Dioxyphenyläthanolmethylamin wird nun in schönen Krystallen und in guter Ausbeute erhalten, wenn man synthetisch dargestelltes o-Dioxyphenyläthanolmethylamin (vgl. Pat. 157300, Beispiel 1; C. 1905. I. 315) mit alkoholischer Salzsäure behandelt u. auskrystallisieren läßt. Das mit Ä. gewaschene, aus A. umkrystallisierte Salz ist farblos, Il. mit neutraler Rk. in W., wl. in absol. A., F. 157°.

1

dd

0/1

Kl. 12<sub>q</sub>. Nr. 202170 vom 7/12. 1907. [24/9. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von p-Phenylendiamin. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß das als Abfallprod. in großen Mengen vorhandene p-Dichlorbenzol beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck bei Ggw. von Kupferverbb. (Kupfervitriol) leicht und glatt in p-Phenylendiamin übergeht.

Kl. 12q. Nr. 202244 vom 15/1. 1908. [25/9. 1908].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges. Radebeul bei Dresden, Verfahren zur Herstellung einer Wismuttanninverbindung, die in ihrer Zusammensetzung dem

Wismutditannat nahekommt. Die nach Pat. 172933 (vgl. C. 1906. II. 930) durch Umsetzen von normalen Wismutsalzen mit Tanninsalzen bei gewöhnlicher Temp. erhältliche Wismuttanninverb., die in ihrer Zus. dem Wismutditannat, (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·BiOH, nahekommt und ca. 22,9°/<sub>0</sub> Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält, wird nun auch erhalten, wenn man eine wss. Lsg. von Tannin mit einer Lsg. von Wismutnitrat, z. B. in Essigsäure fällt. Die Menge des gel. Tannins verhält sich dabei zu der Menge des Wismutnitrats ungefähr so wie 2 Mol. Tannin zu 1 Mol. Wismutnitrat. Das erhaltenene Prod. stellt in trockenem Zustande ein leichtes Pulver von hellgelber Farbe und schwach adstringierendem Geschmack dar, das in W. so gut wie unl. ist. Der k., wss. Auszug reagiert sehr schwach sauer und gibt mit Eisenchlorid nur eine schwache Tanninrk. In Natronlauge und verd. Salzsäure ist das Prod. l., ebenso in nicht zu sehr verd. Essigsäure.

#### Ki. 18b. Nr. 201708 vom 25/8. 1906. [26/9. 1908].

James Churchward, New-York, Selbsthärtende Eisen- oder Stahllegierung. Diese selbsthärtende Eisen- oder Stahllegierung besteht aus 84—90°/, Eisen oder Stahl von 0,2—1°/, Kohlenstoffgehalt, 4—6°/, Nickel, 2,5—5°/, Chrom, 0,35 bis 2°/, Mangan, 0,25—1°/, Vanadium und gegebenenfalls 0,5—1,5°/, Wolfram. In gewissen Fällen kann der Nickelgehalt auf 0,04—0,06°/, vermindert werden, und wenn Zähigkeit der Härte vorgezogen wird, so kann das Wolfram ganz weggelassen werden. Die Bestandteile der Legierung sind so miteinander verbunden, daß das Wolfram, das Chrom und das Mangan den Stahl zu erhärten vermögen, während das Vanadium die Brüchigkeit der Legierung vermeidet und ihr Zähigkeit verleiht, ohne sie weich zu machen. Es können Eisenverbb. sämtlicher der mit Eisen zu legierenden Metalle anstatt reine Metalle angewendet werden.

Kl. 21b. Nr. 203024 vom 28/3. 1906. [26/9. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der franz. Patentanmeldung vom 27/3. 1905 gewährt.)

Lucien Basset, Epinay (Seine, Frankreich), Verfahren zur Erzeugung von Elektrizität mittels eines aus Kupfer und Kohle in bromhaltiger Schwefelsäure bestehenden Elements. Dieses Verf., welches bezweckt die Elektrizitätserzeugung im wesentlichen durch Aufwand von Kohle zu bewirken, besteht darin, daß man das Element nach seiner Erschöpfung auf elektrolytischem Wege wieder regeneriert unter Einleiten von schwefliger S., die man durch Erwärmen des erschöpften Elektrolyten neben Brom gewinnt, während das Brom im arbeitenden Element als Depolarisator wieder Verwendung findet.

#### Kl. 21c. Nr. 202900 vom 20/11. 1906. [22/9. 1908].

Erich von Seemen, Paris, Verfahren zur Herstellung elektrischer Leiter durch Zusammenschmelzen von unbeständigen Metalloxyden mit Oxyden der Erd- und Erdalkalimetalle. Um bei der Herst. elektrischer Leiter durch Zusammenschmelzen von unbeständigen Metalloxyden mit Oxyden der Erd- und Erdalkalimetalle jede Verunreinigung der fertigen Leiter durch reduziertes Metall oder Kohlenstoff (Carbid) zu vermeiden, wird nun die Schmelzung der unbeständigen Metalloxyde in dem Schmelzfluß der beständigen unter Zuführung von Sauerstoff, sei es direkt oder durch Zusatz von Sauerstoffträgern, z. B. Salpeter, vorgenommen. Nur die auf diese Weise hergestellten Prodd. zeigen die hervorragenden Eigenschaften des Korunds, des Spinells, der Magnesiasilikate, der Tonerdesilikate etc. in ungeschwächtem Maße. An Stelle der reinen beständigen Oxyde, wie Tonerde, Magnesia etc., kann man der Einfachheit halber auch ihre natürlich vorkommenden Verbb., wie Bauxit, Magnesit u. a., benutzen, indem man auf diese Weise die Herst. des Korundes, der

Magnesiasilikate etc. mit ihrer Umwandlung in leitende Körper direkt vereinigt. Dabei kann zugleich die im Bauxit, im Magnesit etc. enthaltene Menge an unbeständigen Metalloxyden, z. B. des Eisens, Titans, zur Hervorbringung des Leitungsvermögens im Endprodukt herangezogen werden.

Kl. 21g. Nr. 201771 vom 24/9. 1907. [25/9. 1908].

Polyphos Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., München, Lichtelektrische Zelle. Um bei Lichtelektrischen Zellen das Niederschlagen von lichtelektrisch wirksamen Teilchen auf der Anode zu verhindern, bezw. die Anode von solchen auf ihr niedergeschlagenen Teilchen zu befreien, ist die Anode mit einer Heizvorrichtung versehen, indem z. B. die zu erwärmende Anode aus einem Platindraht besteht, welcher durch einen elektrischen Strom erhitzt wird, so daß die Anode selbst als Wärmevorrichtung dient. Bei lichtelektrischen Zellen, deren Elektroden sich in einem mit verd. Gas gefüllten Raum befinden, kann so beispielsweise die Kathode aus Rubidium und die Anode aus einem Platindraht bestehen, welch letzterer an zwei Stellen in die Glaswand eingeschmolzen ist, so daß durch den Platindraht ein Heizstrom geleitet werden kann, welcher die Erwärmung besorgt.

Kl. 21g. Nr. 202574 vom 13/6. 1907. [25/9. 1908].

Friedrich Paschen, Tübingen, Verfahren zur Regelung bezw. selbsttätigen Aufrechterhaltung des Härtegrades von Röntgenröhren mittels Holz- oder Kokosnußkohle. Man hat bereits zur Regelung, bezw. selbsttätigen Aufrechterhaltung des Härtegrades von Röntgenröhren Holz- oder "Kokosnußkohle, welche sich in nach dem Innern der Röntgenröhre zu offenen Rohransätzen der Röhre befindet, benutzt; dies soll nun in der Weise vervollständigt werden, daß ein solcher Kohle enthaltender Rohransatz auf einer bestimmten Temp., z. B. durch Eintauchen in einen Behälter mit W. von bestimmter Temp. gehalten wird. Dabei kann man zur Erhöhung der Konstanz bezw. der möglichen Strombelastung der Röhre entweder die Menge Kohle durch weitere Kohlebehälter vermehren oder aber ein zweiter Kohlebehälter wird in flüssige Luft eingetaucht.

Kl. 22a. Nr. 202016 vom 19/6. 1907. [21/9. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, Verfahren zur Darstellung gelber Monoazofarbstoffe. Zu Monoazofarbstoffen gelangt man nun, wenn man die Diazoverbb. der Mono-, Di- und Trichloraniline mit der 1,3-Phenylendiamin-2,5-disulfosäure, sowie der 1,3-Phenylendiamin-4,6-disulfosäure kombiniert. Erstere S. erhält man aus der 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol-5-sulfosäure durch Umsetzung mit Natriumsulfit und Reduktion der entstandenen 1,3-Dinitro-2,5-disulfosäure, letztere durch Sulfonation des m-Phenylendiamins (Pat. 78834; vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. R. 310). Die so erhältlichen Farbstoffe ergeben auf Wolle in saurem Bade gelbe bis rötlichgelbe Färbungen von guter Lichtechtheit, Säure- und Alkaliechtheit.

Kl. 22a. Nr. 202017 vom 8/8. 1907. [22/9. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, Verfahren zur Herstellung roter Disazofarbstoffe. Wertvoll rote Disazofarbstoffe entstehen, wenn man die Tetrazoverb. der Disulfosäuren des o,p-Diaminophenyläthers mit  $\beta$ -Naphthol kombiniert. Solche o,p-Diaminophenylätherdisulfosäuren lassen sich erhalten durch Sulfurierung des o,p-Diaminophenyläthers oder aber entweder durch Einw. von o-Nitrochlorbenzolsulfosäure auf p-Nitrophenolnatrium, Reduktion der Nitrogruppen und Sulfurierung der entstandenen o,p-Diaminophenyläthermonosulfosäure oder durch Umsetzung von o-Nitrochlorbenzolsulfosäure mit p-Nitrophenolsulfosäure und darauffolgender Reduktion.

Kl. 22a. Nr. 202018 vom 10/9. 1907. [21/9. 1908].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o Oxymonoazofarbstoffe. Während die aus gewöhnlichen diazotierten, aromatischen Aminen und Aminosulfosäuren oder aus diazotierten Aminoazoverbb. durch Vereinigung mit Aryl-1:6- und -1:7-naphthylaminsulfosäuren gewinnbaren Monoazofarbstoffe, bezw. sekundären Disazofarbstoffe sowohl wegen ihrer trüben, unschönen Nuancen, wie wegen ihrer Säureunechtheit keinen Wert besitzen, sind nun die durch Kombination der Diazoverbb. aus o-Aminophenol und dessen Derivaten mit Aryl-1:6- und -1:7-naphthylaminsulfosäuren oder dem Gemisch, das man durch Arylierung des technischen Gemisches der beiden SS. erhält, entstehenden o-Oxyazofarbstoffe von großem Wert. Die mit diesen o-Oxyazofarbstoffen auf Wolle im sauren Bad erzeugten roten bis violetten Töne gehen durch Nachchromieren in tiefe, von Braun über Violett bis Schwarz sich erstreckende Töne von großer Walk-, Potting-, Dekatur- und Lichtechtheit über.

Von Aryl. 1:6- und -1:7-naphthylaminsulfosäuren wurden verwendet: Phenyl. 1:6- und -1:7-naphthylaminsulfosäure, p-Tolyl-1:6- und -1:7-naphthylaminsulfosäure, o-Anisyl-1:6- und -1:7-naphthylaminsulfosäure und die Xylyl-1:6- und -1:7-naphthylaminsulfosäure (aus Rohxylidin); außer o-Aminophenol, Chloraminophenol, Cl: NH2; OH = 4:2:1, Nitroaminophenol (NO2: NH2: OH = 4:2:1), Pikraminsäure, Chloraminophenolsulfosäure, Cl: NH2: OH: SO3H = 4:2:1:6, Nitroaminophenol, NO2: NH2: OH = 5:2:1, Acetamino-o-aminophenol, NHCOCH3: NH2: OH = 4:2:1, Dichloraminophenol, Cl: Cl: NH2: OH = 4:6:2:1, Nitrochloraminophenol, NO2: Cl: NH2: OH = 6:4·2:1, Nitroaminophenol, Cl: Cl: NH2: OH = 4:6:2:1, Nitrochloraminophenol, NO3: Cl: NH3: OH = 6:4·2:1, Nitroaminophenol, NH2: OH: CH3 = 3:4:1 und Nitroaminokresol, NO3: NH3: OH: CH3 = 5:3:4:1.

K1. 22 a. Nr. 202116 vom 28/6. 1907. [23/9. 1908]. (Zus.-Pat. zu Nr. 198102 vom 11/12. 1906; vgl. C. 1908. I. 1864.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man bei dem Verf. des Pat. 199175, Zusatz zum Pat. 198102 (vgl. S. 214), an Stelle der Schwefligsäureester mit Vorteil die Arylsulfosäureester des 1,8-Aminonaphthols und seiner Sulfosäuren, z. B. den p-Tolylsulfosäureester der 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure verwenden kann. Die Kupplungen verlaufen in diesem Fall noch leichter und glatter als bei der Anwendung der Schwefligsäureester. Die bisher unbekannten Arylsulfosäureester erhält man leicht bei Einw. von Arylsulfochloriden auf eine bis zum Schluß der Rk. ätzalkal. gehaltene Lsg. des Aminonaphthols, bezw. seiner Sulfosäuren.

Kl. 22a. Nr. 202117 vom 30/6. 1907. [24/9. 1908]. (Zus.-Pat. zu Nr. 198102 vom 11/12. 1906; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen. Das Verf. des Hauptpat. u. seiner Zusätze 199175, 200115 und 200116 (vgl. S. 214, 362 und vorstehend) wird nun dahin abgeändert, daß man hier zwecks Darst. von Trisazofarbstoffen die aus diazotiertem peri-Aminonaphthol, bezw. seinen Sulfosäuren oder den entsprechenden Acidylestern u. weiter diazotierbaren Mittelkomponenten erhältlichen Aminoazoverbb. vor der Kuppelung mit 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure oder 2,5-Aminonaphthol-1,7-disulfosäuren oder ihren Derivaten mit einem zweiten Mol. einer der weiter diazotierbaren Mittelkomponenten vereinigt, wodurch wider Erwarten die Klarheit der Farbstoffe nicht leidet.