

Apparate.

O. K. Schmatolla, Platte Reagiergläser. Die Vorteile der platten Gläser, die vorläufig in drei Größen: 4×14 , 5×16 und 7×17 mm Lumen u. ca. 15, 16 und 17,5 cm Länge geliefert werden, sind die, daß man mit geringeren Mengen arbeiten und die Proben schneller erhitzen kann; sie haben, in ein Wasserbad getaucht, einen viel geringeren Auftrieb u. stehen fest. Vf. empfiehlt sie besonders bei der Best. der FF. von Fetten, Harzen, von Gemengen hoch- und niedrigschmelzender KW-stoffe und dergl. Das platte Rohr gestattet, den genauen Verlauf der Schmelzung zu beobachten; man arbeitet am besten auch mit eingesenktem *Thermometer*, zu welchem Zwecke diese in entsprechend platt gedrückter Form geliefert werden, die in die Röhrchen hineinpassen u. nicht rollen, so daß die Skala stets sichtbar bleibt. (Chem.-Ztg. 32. 880. 12/9.)

BUSCH.

O. Wendler, Neue automatische Abmeßvorrichtungen. Der an Hand von Abbildungen besprochene App. ist als selbsttätig sich füllende *Überlaufpipette* ausgebildet und gestattet, die *Butyrometer*, ohne sie aus dem Stativ herausnehmen zu müssen, mit H_2SO_4 und bei seiner Ausbildung als *Doppelkippsautomat* auch mit Amylalkohol zu beschicken. Zu dem Zwecke ist die Pipette mit dem Vorratsgefäß in einfacher Weise zu einem handlichen, leicht transportierbaren App. verbunden worden, der durch entsprechendes Neigen die selbsttätige Füllung der Pipette ermöglicht. (Milch-Ztg. 37. 434. 12/9. Leipzig. Lab. v. Dr. N. GERBERS Co.) RÜHLE.

A. von Bartal, Vorrichtung zum Verflüssigen und zum Destillieren leicht verdichtbarer Gase und niedrig siedender Flüssigkeiten. Der App. (Fig. 40) besteht aus einem zwischenkligen Kolben und dem Doppelzylindergefäß zur Aufnahme der Kältemischung. Um Gase oder Destillate zu verdichten, leitet man diese durch die engere, mit Hahn versehene Röhre u. schließt die Öffnung des Kolbenhalses mit einem Kork. Bei einer Dest. — die man auch in einem beliebigen Gasstrom vornehmen kann — schließt man den Hahn, setzt an Stelle des Korkes ein Thermometer ein, verbindet die kurze, seitliche Ableitungsröhre mit einem Sammelgefäß oder dergl., nimmt den App. aus der Kältemischung und erwärmt nötigenfalls mit der Hand oder einer entsprechenden Heizquelle. — Der zweite Teil des App. besteht aus einem Glaszylinder, der in einem zweiten, inwendig mit einer Isolierschicht von Asbestpappe vollständig ausgekleideten Zylinder eingeschoben ist. Zu beziehen von Dr. H. GÖCKEL, Berlin, Luisenstr. (Chem.-Ztg. 32. 891. 16/9. Budapest.)

VOLLAND.

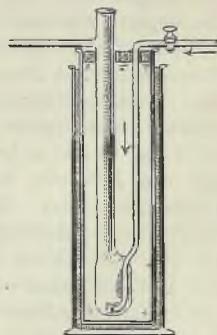


Fig. 40.

J. Lewites, Über ein Filter, welches zum Filtrieren von Lösungen bestimmter XII. 2.

Konzentration dient, deren Temperatur oberhalb oder unterhalb derjenigen der Umgebung liegt. Dieses einfache Filter besteht aus zwei Glasröhrchen von demselben Querschnitt, die folgendermaßen vorbereitet und zusammengesetzt werden. Quer über die Öffnung der einen Glasröhre werden einige dünne Glasfäden angeschmolzen und ein kleines Filterscheibchen angelegt. Auf das Ende der zweiten Glasröhre wird ein kurzes Stück Gummischlauch geschoben und aufgerollt. Hierauf werden die entsprechenden Enden der beiden Glasröhren aneinandergesetzt u. der Gummischlauch teilweise über die erste Glasröhre abgerollt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 623—24. 1/8. Dorpat. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Oskar S. Watkins, Trockenofen. Vf. beschreibt einen von THE WONDER MANUFACTURING CO, Washington C. H., Ohio, in den Handel gebrachten Trockenofen. Das Besondere dieses Trockenofens besteht in einem patentierten Wärmeverteiler aus Eisenblechen, die V-förmig am Boden angeordnet und mit Asbest belegt sind. Diese Vorrichtung bewirkt, daß die Hitze gleichmäßig in den Zwischenwänden des Ofens verteilt wird, so daß die Temperatur im Ofen leicht konstant erhalten werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1240—41. Aug. URBANA. Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Wald, Über die Ableitung stöchiometrischer Gesetze. Erwiderung an DE VRIES (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 308; C. 1908. I. 2123). DE VRIES will nachweisen, daß bei den neueren Ableitungen „stöchiometrische Tatsachen“ zur Deduktion benutzt sind, und daß die neueren Ableitungen nichts von den üblichen voraus haben. Man zieht in der üblichen Ableitung überflüssige Tatsachen zum Beweis der Gesetze heran, wenn man quantitative Analysen dazu verwendet. Die übliche Methode der Ableitung setzt sich über eine Reihe von Umständen hinweg. Der Vf. will, RICHTERS Spuren folgend, alle quantitativen Beziehungen aus qualitativen Feststellungen ableiten, und, was noch wichtiger ist, die *Chemie erkenntnis-kritischen Erwägungen* erschließen. Die Atomtheorie ist mit keiner erkenntnis-kritischen Forschung verträglich u. raubt der Chemie jede Freiheit der Auffassung. Der Begriff der Phase ist der weiteste, der der Verb. ein engerer, der des Elementes der engste, während die Atomtheorie die umgekehrte Reihenfolge postuliert. Der Vf. bezweifelt, daß seine Ableitung der RICHTERSchen Proportion aprioristisch ist. Wenn RICHTERS Proportion kein stöchiometrisches Gesetz sein soll, ist es unklar, was überhaupt unter einem solchen zu verstehen ist. — Ob eine denkbare Verb. existiert, entscheidet nicht die Atomtheorie, sondern das Experiment. Der Vf. wirft DE VRIES mehrfach Widersprüche u. Mißverständnisse vor. Schwierigkeiten mit den λ -Werten treten stets auf, wenn in einer Reaktionsgleichung ein freies Element erscheint. Die Valenzlehre gibt dann den beiden Atomen dieselbe Valenz, aber mit umgekehrten Vorzeichen, so daß Null resultiert. Der einzige Grundsatz bei der Valenzlehre besteht darin, den Valenzwechsel möglichst zu verschleiern. Die λ -Werte haben einen mathematischen Sinn, die Valenzen nicht. Die Angriffe auf die „Valenztheorie“ entziehen sich im Einzelnen der Wiedergabe. Der Vf. tritt den Ausführungen J. BILLITZERS (LIEBEN-Festschrift 394) bei, daß der Kern aller Strukturbilder Konvention und Zweckmäßigkeit sei.

Schon in dem Umstand, daß man qualitative und quantitative Analyse trennen kann, liegt eine merkwürdige stöchiometrische Tatsache, wie des Längeren ausgeführt wird. Der Vf. weist nach, daß man beim konsequenten Weiterentwickeln seiner Gleichungen auf DALTONS Gesetz kommen muß. Er zeigt, daß die Größe

der Indices in einer Formel im Zusammenhange mit der Anzahl abgeleiteter Rkk. steht, die einfacher sind, als sie im allgemeinen sein könnten. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 307—24. 30/6. [2/5] Prag. Böhm. techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Adam Wroczyński, *Bemerkungen über die Theorie der „gegenseitigen Wirkungen der Stoffe in Lösungen auf Grund ihrer Dampfdruckwerte“*. (Vgl. D. KONOWALOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 54. 315; C. 1907. I. 1521; II. 1372.) Nach DUHEM und MARGULES wird das Gleichgewicht zwischen der gasförmigen und fl. Phase eines binären Gemisches durch die Differentialgleichung:

$$\frac{d \log p_1}{d \log x} = \frac{d \log p_2}{d \log (1-x)}$$

geregelt, in welcher p_1 und p_2 die Partialdrücke der einzelnen Komponenten und x die Zus. der fl. Phase in Molenbrüchen bedeutet. Die Einzelwerte der Partialdrücke dieser Gemische lassen sich nach MARGULES durch die Exponentialgleichungen:

$$p_1 = P_1 x^{\alpha_0} e^{\alpha_1 (1-x) + \frac{\alpha_2}{2} (1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3} (1-x)^3 + \dots}$$

$$p_2 = P_2 (1-x)^{\beta_0} e^{\beta_1 x + \frac{\beta_2}{2} x^2 + \frac{\beta_3}{3} x^3 + \dots}$$

ausdrücken, in welchen P_1 und P_2 die Dampfdrucke der reinen Komponenten und α u. β konstante Größen bedeuten. Die Gültigkeit dieser Gleichungen wurde von ZAWIDZKI experimentell bestätigt.

Entwickelt man diese letzteren Ausdrücke in Reihen u. berücksichtigt nur die ersten Glieder derselben, so bekommt man folgende Näherungswerte für p_1 u. p_2 :

$$p_1 = P_1 x + P_2 x(1-x)^2 f(x) \quad \text{und:} \quad p_2 = P_2 (1-x) + P_1 (1-x)x^2 \varphi(x).$$

Vf. zeigt nun, daß diese Gleichungen identisch mit denjenigen sind, die KONOWALOW (l. c.) aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitet hat. KONOWALOW meinte, daß die Exponente der Ausdrücke $P_1 x(1-x)^2$ und $P_2 (1-x)x^2$ die Ordnung der chemischen Wechselwirkung angeben, die zwischen den beiden Komponenten der Lsg. stattfindet. Angesichts dessen aber, daß die letzten Gleichungen nur einen Näherungsausdruck der DUHEM-MARGULESschen Differentialgleichung darstellen, können sie zu keinen Schlußfolgerungen über die Art der gegenseitigen Einw. der Komponenten eines binären Gemisches berechtigen. (Journ. de Chim. physique 6. 500—4. 25/7. Genf. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

L. Pissarszewski und **J. Lewites**, *Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtskonstante*. Vf. hatten den Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf den Betrag der Gleichgewichtskonstante der Rk.:



studiert und fanden diese Konstante in einer 10,5%ig. mannit-wss. Lsg. um das 11-fache u. in einer 23,7%ig. glycerin-wss. Lsg. um das 19-fache kleiner als in W. Der Vergleich der Änderungen der freien Energie dieser Rk. im W. und verschiedenen alkohol-wss. Lsgg. (methylalkohol-wss., äthylalkohol-wss., glykol-wss., glycerin-wss. und erythrit-wss.) von gleichem Molengehalt des betreffenden A. führte zu folgender Abhängigkeit:

$A = A_w - 100 B \cdot \eta$, wo A die Änderung der freien Energie im gegebenen Lösungsmittel, A_w diejenige im W., B die Anzahl Hydroxyle in dem betreffenden A. und η die relative Reibung des Lösungsmittels ausdrücken. In Fällen, wo die Dissoziationsgrade der reagierenden Substanzen in den zu vergleichenden Lösungs-

mitteln dieselben waren, scheint eine einfachere Beziehung: $A \cdot \eta = K$ zu gelten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 611—23. 1/8. [6/4.]; Ztschr. f. physik. Ch. 63. 467—79. Dorpat. Univ.-Lab.)
V. ZAWIDZKI.

W. Kurbatow, *Über den festen Zustand*. Vf. diskutiert zwei Fragen, die sich auf den festen Zustand beziehen, nämlich die Frage nach der Existenz korrespondierender Temp. u. nach dem Associationsgrade der Krystallmolekeln. Ausgehend aus den krystallographischen Theorien kommt er zum Schlusse, daß neben dem absoluten Nullpunkt auch die *Schmelztemperatur unter dem Nulldruck* ebenfalls eine korrespondierende Temp. bildet, da bei derselben die lebendige Kraft der Molekeln im Gleichgewichte mit den Kräften sein muß, welche die B. krystallographischer Gitter bedingen. Sie würde der Gleichgewichtstemp. zwischen dem amorphen und krystalinischen Zustände entsprechen. Da die Schmelztemp. unter dem Atmosphärendruck nur wenig verschieden von derjenigen beim Nulldruck ist, so stellt auch sie eine korrespondierende Temp. krystalinischer Stoffe dar. Dafür spricht außer obigen Erwägungen noch die Tatsache, daß viele physikalische Eigenschaften der Metalle, wie z. B. ihre elektrische Leitfähigkeit, ihre Wärmeleitfähigkeit, ferner das Ionisationsvermögen unter dem Einflusse des ultravioletten Lichtes bei denselben Bruchteilen ihrer Schmelztemp. miteinander vergleichbar sind. Auch das DULONG-PETITSche Gesetz gilt viel strenger, wenn man es auf Metalle bei ihren Schmelztemp. oder den gleichen Bruchteilen derselben anwendet.

Hinsichtlich der zweiten Frage ist Vf. der Meinung, daß die Krystallmolekeln der Metalle einatomig, dagegen diejenigen der Metalloide (ebenso wie im Gaszustande) polyatomig sein müssen. (Journ. de Chim. physique 6. 337—54. 25/7. [14/6.] Petersburg. Univ.-Lab.)
V. ZAWIDZKI.

J. Livingstone B. Morgan und Beston Stevenson, *Das Gewicht fallender Tropfen und die Tateschen Gesetze. Die Bestimmung der Molekulargewichte und kritischen Temperaturen von Flüssigkeiten mit Hilfe der Tropfengewichte*. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 151—70. — C. 1908. I. 1757.)
W. A. ROTH-Greifswald.

J. Livingstone B. Morgan und Eric Higgins, *Das Gewicht fallender Tropfen und die Tateschen Gesetze. Bestimmung von Molekulargewichten und kritischen Temperaturen von Flüssigkeiten mittels der Tropfengewichte. II*. Vgl. MORGAN u. STEVENSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 360; C. 1908. I. 1757. Die Vff. bringen die früher beschriebene Spitze direkt an einer längeren Kapillarbürette von geringerer lichter Weite als früher (1 mm = 0,000046 ccm) an. Die Tropfengewichte werden bei oder nahe bei der Temperatur bestimmt, bei welcher nach der üblichen Methode die Oberflächenspannungen bestimmt waren. Die Tropfenmethode ist weitaus genauer. Der molekulare Temperaturkoeffizient des Tropfengewichtes ist tatsächlich eine universelle Konstante. Doch ist die Methode nicht geeignet eine allgemeine Laboratoriumsmethode zu werden. — Der Thermostat für den nicht sehr kompendiösen App. wird elektrisch geheizt. Die Apparatur und ihre Eichung wird ausführlich beschrieben. Die Wandungen des Tropfgefäßes werden oberhalb der Fl. mit feinem Graphitpulver bestreut, das als Nebelfänger dient. Die Vff. lassen sich mehrere Tropfen nacheinander bilden und finden bei Sättigung der Luft und bei konstanter Temperatur vollkommene Gleichheit der Tropfen. Die D.D. werden neu bestimmt.

Untersucht werden *Benzol* (11,4—68,5°), *Chlorbenzol* (8,2—72,2°), *Tetrachlorkohlenstoff* (24,2—54,0°), *Pyridin* (10,5—74,2°), *Anilin* (29,0—67,1°) u. *Chinolin* (30,7° und 65,0°). Wo es möglich ist, wird der molekulare Temperaturkoeffizient des Tropfengewichtes mit dem von BENARD u. GUYE nach der Kapillaraufstiegsmethode

bestimmten molekularen Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung verglichen. Für ersteren Wert ergibt sich im Mittel $2,5694 \pm 0,0013$ [Maximum (für Chinolin) 2,575, Minimum (Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin) 2,567], während das Mittel für letztere Zahl $2,116 \pm 0,096$ ist (Grenzwert 2,19 und 2,01)! Berechnet man die kritischen Temperaturen nach den Formeln:

$$w \left(\frac{M}{d} \right)^{2/3} = k(\tau - 6) \quad \text{und} \quad \gamma \left(\frac{M}{d} \right)^{2/3} = k'(\tau' - 6),$$

wobei M das Mol.-Gew., d die D., w das Tropfengewicht, γ die Oberflächenspannung, τ und τ' die Differenzen zwischen der kritischen und der Beobachtungstemperatur, k und k' die Temperaturkoeffizienten sind, so ergeben sich folgende Werte für die kritischen Temperaturen:

	aus Tropfengewicht	direkt beobachtet	aus Oberflächenspannung
Benzol	288,4°	ca. 288°	287,7°
Chlorbenzol	359,5°	ca. 360°	357,7°
Tetrachlorkohlenstoff	285,2°	ca. 284°	278,0°
Pyridin	347,0°	ca. 344°	346,2°
Anilin	425,8°	ca. 426°	448,6°
Chinolin	520,4°	< 520°	496,2°

Das Tropfengewicht ist also proportional der wirklichen Oberflächenspannung, aber liefert bessere und übereinstimmendere Werte als die Aufstiegsmethode. Die Vers. und die Methode werden noch eingehender diskutiert (s. Original). (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1055–68. [Juli.]; Ztschr. f. physik. Chem. **64**. 170–86. 4/9. [April.] New-York. City. Lab. f. physik. Chem. HAVEMEYER Lab. Columbia Univ.)

W. A. ROTHE-Greifswald.

Eric Higgins, *Einige neue Formeln für verschiedene Konstanten nichtassoziierter Flüssigkeiten*. Nach KISTIAKOWSKI ist für Fll. Kapillarkonstante u. Mol.-Gew. dem absoluten Kp. proportional. Nach dem vorstehenden Ref. kann man für die Kapillarkonstante das Tropfenvolumen v setzen. In der Tat ist $\frac{vM}{T}$ für Benzol, Pyridin, Chlorbenzol, Anilin und Chinolin gut konstant (67,3 bis 68,8), obwohl die Tropfenvolumina nicht bis zum Kp. verfolgt sind. Die Formel $\frac{Mv}{T} = K_{(Kp-T)}$, wo K eine für die Versuchstemp. bis zum Kp. geltende Konstante ist, gilt für alle korrespondierenden Temp. Die Formel wird benutzt, um aus einem Tropfenvolumen das Mol.-Gew. abzuleiten, wobei die Mittel der aus den Versuchsdaten berechneten Konstanten $K_{(Kp-T)}$ eingesetzt werden. Die Resultate sind gut. Ebenso kann die kritische Temperatur berechnet werden, wenn man den universellen molekularen Temperaturkoeffizienten des Tropfengewichtes (2,5694) einsetzt. Auch für Fll., die der Vf. nicht selbst untersucht hat, ergeben sich gute Werte für die kritischen Temperaturen. Die Formel lautet:

$$\frac{K_{(Kp-T)} T}{M} d \left(\frac{M}{d} \right)^{2/3} = 2,5694 (T - 6),$$

wobei T die Versuchstemp. in absolutem Maße, d die D. und T die kritische Temp. — Beobachtungstemp. ist. Hat man aus dieser Formel die kritische Temp. abgeleitet, so kann man NEBSTS modifizierte VAN DER WAALSsche Gleichung benutzen, um den kritischen Druck, bzw. den Dampfdruck bei einer anderen Temp. zu berechnen. Alsdann ist a und b leicht zu finden, ebenso die latente Ver-

dampfungswärme. Die Werte von K sind für den Kp. 660, für (Kp. -20°) ist $K = 766$, für (Kp. -40°) ist $K = 880$, für (Kp. -30°) ist $K = 824$, für (Kp. -10°) ist $K = 713$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1069–73. Juli. [14/2.] New-York. City. Lab. f. phys. Chem. HAVEMEYER Lab. Columbia-Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

Gervaise Le Bas, *Eine neue Theorie des Molekularvolumens*. Eine einfache additive Theorie hält nicht Stich; es müssen konstitutive Faktoren mit in Betracht gezogen werden. Die Vfn. stellt folgende Sätze auf: Die Molekularvolumina chemischer Verbb. unter vergleichbaren Bedingungen sind durchaus Funktionen ihrer chemischen Zus. und Konstitution; sie sind teils additiv, teils konstitutiv. In der VAN DER WAALSschen Formel $V_k = 3b = 3V_0$ muß eher der Zahlenfaktor 4 stehen statt 3. KOPPs Werte, namentlich die für C und H, müssen korrigiert werden. Die Volumina der Verbb. werden um so kleiner, je mehr die Gestalt der Molekeln sich der Kugelform nähert. Valenzänderungen der Atome, Kompliziertheit der Verbb., die Anordnung der Atome im Molekül müssen sich als konstitutive Einflüsse geltend machen. Assoziation scheint das Molekularvolumen nicht stark zu beeinflussen. Der direkt gefundene Wert für CH_4 schwankt (YOUNG), er ist aber auch nicht der wahre Wert, weil durch das Komplizierterwerden des Moleküls jedes Atomvolumen in gleicher Weise, nicht nur das Molekularvolumen von CH_4 geändert wird. Da das Volumen von C stets gleich dem vierfachen Volumen von H ist, kann man bei den Paraffinen die wahren Volumina des H und des CH_4 durch Division der Molekularvolumina mit einer einfachen arithmetischen Reihe erhalten: Ist W die Anzahl der Valenzen im Molekül, V das Molekularvolumen, so ist $\frac{V}{W}$ das Volumen eines H, $\frac{6V}{W}$ das des CH_4 . Die so

gewonnenen Zahlen für CH_4 beim Kp. u. beim gleichen reduzierten Druck sind weit konstanter als die aus den Differenzen der Molekularvolumina berechneten gewöhnlichen Werte. Für kompliziertere Verbb. machen sich noch Veränderungen bemerkbar, so daß die Vfn. schließt: Obgleich die Volumina derselben Atome in den einzelnen Verbb. gewöhnlich dieselben sind, so können sie doch kleine Schwankungen von Verb. zu Verb. aufweisen; doch bleiben die charakteristischen Beziehungen zwischen der Volumina verschiedener Atome erhalten. In einer geschlossenen Kette sind die Atomvolumina kleiner als in einer offenen. Die gesamte Verminderung, welche für gewisse Klassen von Verbb. charakteristisch ist, hängt nicht nur von der Zahl der Atome im Ring, sondern auch von der Anzahl der Ringe ab. Die Kontraktionen für verschiedene Ringbildungen werden zusammengestellt: Dreigliedriger, einfacher Ring (Epichlorhydrin) $-5,2$; viergliedriger, einfacher Ring (Diamylen) $-10,7$; fünfgliedriger Ring (Thiophen) $-11,5$; sechsgliedriger, einfacher Ring $-15,8$ bis $-16,9$; Doppelring $-27,5$ bis $-30,6$; dreifacher Ring $-48,7$. Für Paraldehyd und Bzl. ist die Kontraktion fast die gleiche. Die Verminderung des Molekularvolumens ist also ein wertvolles Hilfsmittel zur Auffindung von Ringen.

KOPPs Annahme, daß das Atomvolumen von C = 11 u. von H = 5,5 ist, ist unhaltbar, da die Grundlagen seiner Berechnung unwahrscheinlich sind. Für die Paraffine ist unter allen vergleichbaren Bedingungen das Molekularvolumen: die Anzahl der Valenzen eine Konstante; die Konstante ist z. B. beim Kp.₇₆₀ 3,69, bei der kritischen Temperatur 9,68. Diese Konstanten stellen zugleich das Atomvolumen des Wasserstoffs bei der betreffenden Bedingung dar, während der vierfache Wert stets das Atomvolumen des Kohlenstoffs darstellt.

Da die Differenz für CH_4 in allen Fettreihen fast denselben Wert hat, nehmen C u. H in allen aliphatischen Resten den gleichen Raum ein. Bei den hochwertigen Paraffinen gilt die Gleichung: $\text{Vol}_C = 4\text{Vol}_H$ auch für die FF. — Die Volumina der Olefine und Acetylene sind ebenfalls den Valenzzahlen proportional;

auch hier gilt die Beziehung: $\text{Vol}_C = 4 \text{Vol}_H$ (Vol_H beim Kp. = 3,58–3,69). Der Wert ist in gesättigten u. ungesättigten KW stoffketten der gleiche; die Differenzen der Atomvolumina, z. B. zwischen C_6H_{12} , C_5H_{10} und C_8H_8 sind gleich $2 \frac{V}{W}$. Für Vol_C wird durch direkte Differenznahme (z. B. Butan-Amylen) im Mittel 14,9 gefunden.

Als Endwerte für die Atomvolumina bei den Kpp. werden für C 14,8, für H 3,7 angenommen; beim Komplizierterwerden der Verbb. steigen die Einzelwerte ein wenig, doch stets bleibt $\text{Vol}_C = 4 \text{Vol}_H$. Ist W die Anzahl der Valenzen, $S = 3,70$, so sind also die:

$$\begin{aligned} \text{Molekularvolumina der Normalparaffine} &= (6n + 2)S = WS; \\ \text{„ „ Normalolefine} &= 6nS = WS; \\ \text{„ „ Normalacetylene} &= (6n - 2)S = WS. \end{aligned}$$

(Chem. News 98. 85–88. 21/8.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Alfred W. Porter, *Notiz betreffend Trevors Veröffentlichung über osmotischen Druck*. (Vgl. S. 472.) Vf. verteidigt seine, wenn auch lange, so doch leicht verständliche mathematische Ableitung der Abhängigkeit des osmotischen Druckes u. des Dampfdruckes vom hydrostatischen Druck (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 519; C. 1907. II. 1373) gegen den Einwurf von TREVOR (S. 1080) und zeigt, wie genannte Ableitung noch vereinfacht werden kann. (Journ. of Physical Chem. 12. 404–5. Juni. London.)
HENLE.

L. Pissarszewski und E. Karp, *Die Beziehung zwischen der Diffusionskonstante, der inneren Reibung und dem elektrischen Leitvermögen*. Die Ergebnisse ihrer Experimentalunterss. fassen Vff. folgendermaßen zusammen. Bedeuten D = die Diffusionskonstante, M = das Mol.-Gew. des Diffusionskörpers, α = den Dissoziationsgrad des gel. Körpers, η_v = die innere Reibung der Lsg., η = dieselbe des reinen Lösungsmittels, μ_v = das molekulare Leitvermögen der Lsg., und μ_∞ = dasselbe bei unendlicher Verdünnung, so lassen sich folgende Sätze aufstellen: 1. Für einen gegebenen Elektrolyten ist $\frac{D\eta}{\alpha} = K$, d. h. von dem Lösungsmittel unabhängig, u. 2. für alle Elektrolyte in allen Lösungsmitteln ist $\frac{D\eta\sqrt{M}}{\alpha} = K$. Diese beiden Sätze gestatten, aus bekanntem D und η den Dissoziationsgrad α der gel. Stoffe zu berechnen, und aus bekanntem μ_v und η_v auch μ_∞ . Ferner ist für $\alpha = 1$, $D\eta = K$, und da auch $\mu_\infty\eta = K'$ ist, so folgt $D = K\mu_\infty$, d. h. das Verhältnis der Diffusionskonstante eines gegebenen Elektrolyten zu seiner molekularen Leitfähigkeit bei unendlich großer Verdünnung ist eine Konstante, und für verschiedene Lösungsmittel ist $\frac{D}{D'} = \frac{\mu_\infty}{\mu'_\infty}$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 599–611. 1/8. [6/4.]; Ztschr. f. physik. Ch. 63. 257–68. Dorpat. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

L. Lauer und G. Tammann, *Über Verschiebungselastizität bei Flüssigkeiten*. In Gelatine-Gallerte treten, wie verschiedene Forscher gezeigt haben, elastische Kräfte auf. Vff. beweisen, daß auch in wahren Fl. gegenüber schnell auftretenden Deformationen elastische Kräfte entwickelt werden, die sich der Deformation widersetzen. Als solche Fl. werden *Glycerin*, ferner eine unterkühlte Schmelze von *Betol* und schließlich *Wasser* untersucht. W. gab nur negative Resultate; in den

anderen Fl. hingegen kommt ein eintauchender Körper, wenn seine durch einen kurzen Impuls empfangene lebende Kraft aufgezehrt ist, nicht zur Ruhe, sondern wird durch die Elastizität der Fl. auf seiner Bahn zurückgetrieben.

Vf. benutzen folgenden App.: Eine in die Fl. eintauchende Glaskugel ist starr mit 2 magnetischen, sich gegenseitig astasierenden Stahlstäbchen verbunden, denen durch elektrischen Stromstoß der Drehimpuls erteilt wird. Die Rotation des Systems wird mittels Spiegel und Skala gemessen, die Dauer des Impulses mittels eines HELMHOLTZschen Fallpendels. Bei den Verss. wurde die Dauer des Impulses von 0,00000163 bis zu 0,01956 Sekunden variiert, außerdem wurde die Form des bewegten Körpers und die Temp. variiert. Die quantitativen Resultate sind: Während die Wege der ersten Bewegung einfach proportional sind der Zeitdauer des Impulses, wenn die Stärke desselben unverändert bleibt, so scheinen die Wege der rückläufigen Bewegung von dieser Dauer unabhängig zu sein. Bei veränderter Intensität des Impulses wächst die rückläufige Bewegung rascher als die Kraft des Impulses. Was die Temperaturabhängigkeit betrifft, so wird bei gleichen Impulsen die Länge der rückläufigen Bewegung mit steigender Temperatur zunächst größer, nimmt aber dann wieder ab. Diese Maxima in den Temperaturkurven sind zu erwarten, wenn man berücksichtigt, daß die Verschiebungselastizität mit sinkender Temp. wächst, die lebendige Kraft der ersten Bewegung aber (bei gleichen Impulsen) mit sinkender Temp. abnimmt. Wegen dieses starken Temperatureinflusses ist die rückläufige Bewegung auch unter gleichen Verhältnissen kein Maß für die Verschiebungselastizität einer Fl. Doch geht aus den Verss. klar hervor, daß die Temp., bei der die Verschiebungselastizität einer Fl. verschwindet, eine Konstante bildet, die nahezu unabhängig ist von der Zeitdauer oder von der Intensität des Impulses. Bei *Glycerin* liegt diese Temp. bei 63°, also oberhalb des F., bei *Betol* bei 41°, also erheblich stark unter dem F. Diese Temp. kann also je nach der Fl. über oder unter dem F. liegen. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 141—50. 16/6.) BRILL.

J. L. Hoorweg, *Über das allgemeine Gesetz der elektrischen Erregung*. Bemerkungen zu der Arbeit von NERNST (S. 4). Die Verhältnisse sind verwickelter, als NERNST annimmt; eine einkonstantige Formel genügt nicht. Es gibt eine Optimumfrequenz, deren Existenz aus NERNSTs Formel nicht hervorgeht. Die geringere Empfindlichkeit der Gewebe für langsame Schwingungen versucht NERNST durch eine Art „Akkommodation“ zu erklären. Die von NERNST zum Beweise herangezogenen Daten werden kritisiert. Die physikalische Bedeutung des NERNSTschen Satzes, daß jede minimale Erregung immer eine konstante elektrische Energie beansprucht, ist, wie der Vf. die Versuchsdaten interpretiert, unhaltbar. Der Vf. stellt Formeln auf, die bessere Resultate geben als die NERNSTschen Formeln; nur bei der Reizung durch Kondensatorentladungen versagen sie. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 511—25. 15/9.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Guyot, *Theoretische und experimentelle Studie über die Nernstsche Theorie und die Messung der Potentialdifferenzen an der Berührungsfäche zweier Elektrolytlösungen*. (Journ. de Chim. physique 6. 424—91. 15/6. Univ. Clermont. — C. 1907. II. 278.) BLOCH.

John E. Almy, *Minimum-Funkenpotentiale*. (Philos. Magazine [6] 16. 456—62. Sept. — C. 1908. II. 749.) SACKUR.

O. Sackur, *Passivität in saurer Lösung*. (Nach Verss. von J. Alvares.) Die Deckschichtentheorie vermag die Passivität nur dann ohne Schwierigkeiten zu erklären, wenn das Anodenmetall mit dem Anion der Lsg. eine schwerlösliche Verb.

bildet, nicht aber z. B. bei anodischer Auflösung von Nickel in Schwefelsäure. Eine Ni-Anode wurde gegen eine konstante Kupferkathode mit bestimmten Stromstärken polarisiert und die Klemmenspannung abgelesen. Wäre die Anode ebenso wie die Kathode unpolarisierbar, so müßte die Stromspannungskurve linear ansteigen. Tatsächlich sprang dagegen die Spannung in schwefelsaurer Lsg. bei einer bestimmten kritischen Stromstärke plötzlich um etwa 1,5 Volt in die Höhe, u. es trat Sauerstoffentw. ein. Quantitative Verss. über die Gewichtsabnahme der Anode, die an den Arm einer MOHR'schen Wage gehängt wurde, zeigten, daß das Ni oberhalb des Spannungssprunges fast gar nicht in Lsg. geht. Der Wert der kritischen Stromstärke wächst nahezu linear mit dem H-Gehalt der Lsg. und mit der Oberflächengröße der Elektrode. Bei Zusatz von aktivierendem Halogensalz tritt die Passivität erst bei höheren Stromdichten ein und bleibt schließlich ganz aus. Ebenso erhöht eine Temperaturerhöhung den Wert der kritischen Stromstärke beträchtlich.

Auf Grund der Deckschichtentheorie müßte man annehmen, daß infolge des Stromdurchganges die Anodenlsg. an H-Ionen verarmt u. eine Ausfällung von Ni-Hydroxyd oder basischem Salz eintritt. Mit Hilfe einer Formel, die der NERNST'schen Reststromgleichung nachgebildet ist, kann man jedoch berechnen, daß hierzu eine polarisierende Stromstärke von etwa 10^{10} Amp. notwendig wäre. Die Oxydtheorie in ihrer einfachen Form ist daher zur Erklärung der Passivität in saurer Lsg. sicher nicht anwendbar, vielmehr sprechen die Erscheinungen dafür, daß die Passivität im Sinne der vom Vf. früher entwickelten Anschauungen auf die langsame Rk. des Anodenmetalls mit den entladene Anionen zurückzuführen ist (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 637; C. 1906. II. 1034) (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 607—13. 11/9. [30/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. der Deutschen Bunsengesellsch. Wien-Breslau.)

SACKUR.

Jean Billitzer, *Studien über die elektrische Doppelschicht*. Der Vf. hatte die HELMHOLTZ'sche Theorie der elektrischen Doppelschicht dahin modifiziert, daß diese als teilweise dissoziiert aufzufassen sei, daß also freie, an Ionen gebundene Ladungen im Metall wie in der Lsg. enthalten seien (Ann. der Physik [4] 11. 930). Dann liegt das Maximum der Oberflächenspannung des Quecksilbers nicht an dem Punkte, an dem zwischen Metall und Lsg. das absolute Potential Null herrscht. Dieser Punkt war früher zu $-0,3$ Volt (nach neuer Zählung) gefunden worden, während der Vf. den absoluten Nullpunkt nach anderen Methoden zu $+0,4$ Volt gefunden hatte (Ztschr. f. physik. Ch. 45. 327; 48. 513. 542; C. 1903. II. 1101; 1904. II. 492. 493). Durch Verkleinerung u. Vergrößerung von Quecksilberoberflächen findet er nunmehr, daß sich dieses unterhalb $-0,3$ Volt positiv auflädt, wenn man seine Oberfläche vergrößert, und negativ, wenn man sie verkleinert. Zwischen $-0,3$ und $+0,4$ Volt tritt ein umgekehrtes Verhalten ein.

Zu einem ähnlichen Umkehrpunkt führen Verss., die KROUCKOLL zuerst angestellt (Ann. Chim. et Phys. [6] 17. 129. 1889), und der Vf. nachgeprüft hat, bei denen die durch Dehnung von Metalldrähten entstehenden Potentialdifferenzen beobachtet wurden. Die Ladung des gedehnten Drahtes ändert bei allen Metallen ihr Vorzeichen an demselben Potential, bei dem die kathodische Polarisation dieser Metalle zur Wasserstoffentw. führt. Es muß also zwischen diesem Umkehrpunkte und der Überspannung ein Zusammenhang bestehen.

Der Vf. wird daher zu folgender Anschauung geführt: Die Überspannung beruht auf der Ausbildung einer Gas-haut, die das Metall vor der Berührung mit der Lsg. schützt. Daher kommt der Potentialsprung zwischen Metall u. Lsg. gar nicht zur Messung, und die auf der HELMHOLTZ'schen Theorie basierenden Methoden zur Best. des absoluten Potentials sind falsch. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 624—30. 11/9.)

SACKUR.

B. von Hirsch, *Versuche über Gasbildung in Entladungsröhren*. (Cf. Physikal.

Ztschr. 8. 461; C. 1907. II. 662 u. Philos. Magazine [6] 14. 779; C. 1908. I. 436.) Das aus *Na*-haltigen *Al*-Elektroden austretende Gas wird analysiert. Zu dem Zweck wird die Entladungsröhre mit einer Glühlampe verbunden, deren *Ta*-Draht durch einen oxydierten *Cu*-Draht ersetzt wird, der allen Wasserstoff absorbiert. Aus der Druckabnahme ergibt sich, daß ca. 56% des Gases Wasserstoff ist; der Rest scheint CO_2 zu sein. Diesem Gemisch kommt, wie es scheint, ein konstanter p^2V -Wert zu; was bisher nur bei reinen Gasen beobachtet ist. Bestat. der p^2V -Werte ergeben folgendes: Der Wert für reine *Kohlensäure* ist nahezu $\frac{1}{23}$ des H_2 -Wertes; die früher zwischen H_2 und N_2 gefundene Beziehung zum Molekulargewicht tritt hier also wieder auf. Gemische von etwa gleichen Teilen H_2 und CO_2 zeigen in bezug auf ihren p^2V -Wert ein ausgezeichnetes Verhalten, das der Vf. mit dem der eutektischen Gemische vergleicht. Durch Selbstevakuierung verschwindet aus dem Gasgemisch das im Überschuß vorhandene Gas, so daß schließlich immer jenes Gemisch entsteht. Daß *Na*-haltige *Al*-Elektroden, die der Luft ausgesetzt waren, beim Stromdurchgang wechselnde Mengen H_2 und CO_2 entwickeln, bedarf keiner Erklärung. N_2H_4 -Gemische weisen kein ausgezeichnetes Gemisch auf. Dauernde Entladung verschiebt das Mischungsverhältnis stets zu Ungunsten des N_2 . (Physikal. Ztschr. 9. 603—6. 15/9. [Juli.] München.) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Hildebrand, *Einfluß der Temperatur auf die Kapazität des Bleiakкумуляtors*. Die einzelnen Angaben über die Größe des Kapazitätswachses mit der Temp. bei den Bleiakкумуляtoren weichen ziemlich weit voneinander ab. Der Vf. untersucht eine Batterie, die aus einer positiven Groboberflächenplatte von 7,5 mm Dicke u. 6 mm dicken pastierten negativen Platten besteht (Akkumulatorenfabrik, Akt.-Ges.), und eine Batterie mit 6 mm dicken pastierten Platten der Kölner Akkumulatorenwerke (System GOTTF. HAGEN). Aus diesen Platten werden 100×75 mm große Stücke ausgeschnitten und mit S. von den DD.¹⁵ 1,100—1,180 u. 1,250 überschichtet. Die Entladung wird bis zu dem Punkt getrieben, daß die Klemmenspannung um $\frac{1}{10}$ des Anfangswertes (nach ca. 10 Min. Entladungsdauer) gefallen ist. Die Temperaturgrenzen sind 15 und 50°.

Der Vf. findet folgendes: Die Abhängigkeit der Kapazität des Bleiakкумуляtors von der Temperatur ist bei verschiedenen Akkumulatortypen eine stark verschiedene und von dem Alter und der Vorgeschichte des Akkumulators abhängig; sie ist ferner von der Temp. abhängig, bei niedrigen Temp. größer als bei hohen. Die Kapazität von Groboberflächenplatten wird durch Temperaturänderung weniger beeinflußt als die von pastierten Platten. Die ersteren sind gegen wechselnde Beanspruchung empfindlicher als die letzteren. Dauernde Temperaturerhöhung verringert die Kapazität und Lebensdauer; sie darf deshalb nur ausnahmsweise stattfinden, wobei man bei Temp. von ca. 15° auf eine Kapazitätzunahme von mindestens 1% pro Grad Temperaturerhöhung rechnen kann. Kapazitätsgarantien sind daher zweckmäßig auf 15° zu beziehen. (Elektrochem. Ztschr. 15. 119—22. September.)

W. A. ROTH-Greifswald.

F. E. Smith, *Die Variation von Manganinwiderständen mit atmosphärischer Feuchtigkeit*. ROSA u. BABCOCK haben beobachtet (Electrician, 14. Juni 1907), daß Manganinwiderstände sich mit wechselndem Feuchtigkeitsgehalte der Luft verändern, JÄGER u. LINDECK haben diesen Befund nicht bestätigt (ibid. 15. Nov. 1907). Eingehende Versuche des Vfs. bestätigen im allgemeinen die Angaben der ersten Autoren. Eine Widerstandsabnahme tritt ein, wenn die Drähte mit einem Firnis bedeckt sind, der Feuchtigkeit adsorbiert. Da aber bei manchen Widerstandskästen dieser Effekt zu vernachlässigen ist, so beweist dies die Existenz von nicht hygroskopischen Firnissen. (Philos. Magazine [6] 16. 450—56. Sept. National Physical Lab.) SACKUR.

Arthur A. Noyes in Gemeinschaft mit A. C. Melcher, H. C. Cooper, G. W. Eastman und Yogoro Kato, *Die Leitfähigkeit und Ionisation von Salzen, Säuren und Basen in wässrigen Lösungen bei hohen Temperaturen.* (Nachtrag zum Ref. C. 1908. I. 1661.) Das ausgedehnte Tatsachenmaterial, auf Grund dessen die Vff.

Tabelle I.
Äquivalente Leitfähigkeit λ der Neutralsalze.

Elektrolyt	C	18°	25°	50°	75°	100°	128°	156°	218°	281°	306°
KCl . . .	0,0	130,1	(152,1)	(232,5)	(321,5)	414,0	(519,0)	625	825	1005	1120
	2,0	126,3	146,4	—	—	393,0	—	588	779	930	1008
	10,0	122,4	141,5	215,2	295,2	377,0	470,0	560	741	874	910
	80,0	113,5	—	—	—	341,5	—	498	638	723	720
	100,0	112,0	129,0	194,5	264,6	336,0	415,0	489,5	—	—	—
NaCl . . .	0,0	109,0	—	—	—	362,0	—	555	760	970	1080
	2,0	105,6	—	—	—	349,0	—	534	722	895	955
	10,0	102,0	—	—	—	335,5	—	511	685	820	860
	80,0	93,5	—	—	—	301,0	—	450,5	500	674	680
	100,0	92,0	—	—	—	296,0	—	441,5	—	—	—
AgNO ₃ . . .	0,0	115,8	—	—	—	367	—	570	780	965	1065
	2,0	112,2	—	—	—	353	—	539	727	877	935
	10,0	108,0	—	—	—	337	—	507	673	790	818
	20,0	105,1	—	—	—	325,5	—	487,5	639	—	—
	40,0	101,3	—	—	—	311,5	—	462,0	599	680	680
CH ₃ COONa . . .	80,0	96,5	—	—	—	294,0	—	432,0	552	614	604
	100,0	94,6	—	—	—	289,0	—	—	—	—	—
	0,0	78,1	—	—	—	285	—	450	660	—	924
	2,0	74,5	—	—	—	267,6	—	421	578	—	801
	10,0	71,2	—	—	—	253,3	—	396	542	—	702
MgSO ₄ . . .	80,0	63,4	—	—	—	221,0	—	340	452	—	—
	0,0	114,1	—	—	—	(426)	—	(690)	(1080)	—	—
	2,0	94,3	—	—	—	302	—	377	260	—	—
	10,0	76,1	—	—	—	(233,5)	—	241,0	143	—	—
	20,0	67,5	—	—	—	190,0	—	195,0	110,5	—	—
NH ₄ Cl . . .	40,0	59,3	—	—	—	160,0	—	158,0	88,5	—	—
	80,0	52,0	—	—	—	136,0	—	133,0	75,2	—	—
	100,0	49,8	—	—	—	129,5	—	126,0	—	—	—
	200,0	43,1	—	—	—	110,5	—	109,1	—	—	—
	0,0	131,1	152,0	—	—	(415)	—	(628)	(841)	—	(1176)
CH ₃ COONH ₄ . . .	2,0	126,5	146,5	—	—	399	—	601	801	—	1031
	10,0	122,5	141,7	—	—	382	—	573	758	—	925
	30,0	118,1	—	—	—	—	—	—	—	—	828
	0,0	(99,8)	—	—	—	(338)	—	(523)	—	—	—
	10,0	91,7	—	—	—	299,8	—	456	—	—	—
Ba(NO ₃) ₂ . . .	25,0	88,2	—	—	—	286,5	—	426	—	—	—
	0,0	116,9	—	—	—	385	—	600	840	1120	1300
	2,0	109,7	—	—	—	352,0	—	536	715	828	824
	10,0	101,0	—	—	—	322,0	—	481	618	658	615
	40,0	88,7	—	—	—	280,0	—	412	507	503	448
K ₂ SO ₄ . . .	80,0	81,6	—	—	—	257,5	—	372	449	430	—
	100,0	79,1	—	—	—	249,0	—	—	—	—	—
	0,0	132,8	—	—	—	455	—	715	1065	1460	1725
	2,0	124,8	—	—	—	(401,5)	—	605	806	893	867
	10,0	115,7	—	—	—	365,0	—	537	672	687	637
K ₂ SO ₄ . . .	40,0	104,2	—	—	—	320,0	—	455	545	519	466
	80,0	97,2	—	—	—	294,5	—	415	482	448	395,5
	100,0	95,0	—	—	—	286,0	—	—	—	—	—

die bereits besprochenen allgemeinen Schlußfolgerungen gezogen haben wurde ausschließlich den Leitfähigkeitsmessungen wss. Lsgg. einer Anzahl von Salzen, SS.

und Basen in dem weiten Temperaturintervall von 18—306° entnommen, die nach der von A. A. NOYES u. M. D. COOLIDGE (Ztschr. f. physik. Ch. 46. 323; C. 1904. I. 626. 979) ausgearbeiteten Methode bestimmt wurden. Die Einzelheiten dieser für die Elektrochemie grundlegenden Experimentalunterss. stellen sich auszugsweise folgendermaßen dar:

Die Hauptergebnisse der Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit bringen Tabellen I. und II., in denen C die Konzentration der betreffenden Lsgg. ausgedrückt in Milligrammäquivalenten pro Liter der Lsg. (ausgenommen die Lsgg. von KHSO_4 und H_3PO_4 , deren Konzentrationen in Millimolen pro Liter gegeben sind) u. λ die äquivalente Leitfähigkeit, ausgedrückt in reziproken Ohms, bedeuten,

Tabelle II.
Äquivalente Leitfähigkeit λ der Säuren und Basen.

Elektrolyt	C	18°	25°	50°	75°	100°	128°	156°	218°	260°	306°
HCl	0,0	379	—	—	—	850	—	1085	1265	1380	1424
	2,0	373,6	—	—	—	826	—	1048	1217	1332	1337
	60,0	368,1	—	—	—	807	—	1016	1168	1226	1162
	80,0	353,0	—	—	—	762	—	946	1044	1046	862
	100,0	350,6	—	—	—	754	—	928	1006	—	—
HNO ₃	0,0	377	421	570	706	826	945	1047	(1230)	—	(1380)
	2,0	371,2	413,7	559	690	806	919	1012	1166	—	1156
	10,0	365,0	406,0	548	676	786	893	978	—	—	—
	50,0	353,7	393,3	528	649	750	845	917	—	—	—
	100,0	346,4	385,0	516	632	728	817	880	—	—	454
H ₂ SO ₄	0,0	383	(429)	(591)	(746)	891	(1041)	1176	1505	—	(2030)
	2,0	353,9	390,8	501	561	571	551	536	563	—	637
	10,0	309,0	337,0	406	435	446	460	481	533	—	—
	50,0	253,5	273,0	323	356	384	417	448	502	—	—
	100,0	233,3	251,2	300	336	369	404	435	483	—	474
KHSO ₄	2,0	455,3	506	661	754	784	773	754	—	—	—
	50,0	295,5	318,3	374,4	403	422	446	477	—	—	—
	100,0	263,7	283,1	329,1	354	375	402	435	—	—	—
	0,0	398	376	510	631	730	839	930	—	—	—
	2,0	283,1	311,9	401	464	498	508	489	—	—	—
H ₃ PO ₄	10,0	203,0	222,0	273	300	308	298	274	—	—	—
	50,0	122,7	132,6	157,8	168,6	167,8	158	142	—	—	—
	100,0	96,5	104,0	122,7	129,9	128,4	120,2	107,7	—	—	—
	0,0	(347)	—	—	—	(773)	—	(980)	(1165)	—	(1268)
	10,0	14,50	—	—	—	25,10	—	22,15	14,70	—	—
CH ₃ COOH	30,0	8,50	—	—	—	14,70	—	12,95	8,65	—	—
	80,0	5,22	—	—	—	9,05	—	8,00	5,34	—	—
	100,0	4,67	—	—	—	8,10	—	—	4,82	—	1,57
	0,0	216,5	—	—	—	594	—	835	1060	—	—
	2,0	212,1	—	—	—	582	—	814	—	—	—
NaOH	20,0	205,8	—	—	—	559	—	771	930	—	—
	50,0	200,6	—	—	—	540	—	738	873	—	—
	0,0	222	256	389	(520)	645	(760)	847	—	—	—
	2,0	215,0	—	359	—	591	—	—	—	—	—
	10,0	207,0	235,0	342	449	548	660	722	—	—	—
Ba(OH) ₂	50,0	191,1	215,1	308	399	478	549	593	—	—	—
	100,0	180,1	204,2	291	373	443	503	531	—	—	—
	0,0	(238)	(271)	(404)	(526)	(647)	(764)	(908)	(1141)	—	(1406)
	10,0	9,66	—	—	—	23,25	—	22,31	15,56	—	—
	30,0	5,66	—	—	—	13,58	—	12,99	—	—	—
NH ₃	100,0	3,10	3,62	5,35	6,70	7,47	—	7,17	4,82	—	1,33

wobei von der Leitfähigkeit der Lsgg. der SS. u. Basen die Eigenleitfähigkeit des Lösungswassers in Abzug gebracht wurde.

Aus einem Vergleich der Leitfähigkeiten der zweiionigen Salze bei unendlicher Verdünnung derselben (λ_0) mit den entsprechenden λ_0 -Werten der KCl-Lsgg. folgt, daß diese Größen mit steigender Temp. demselben Grenzwerte zustreben. Dies bedeutet, daß auch die Wanderungsgeschwindigkeiten verschiedener Ionen mit steigender Temp. sich demselben konstanten Grenzwerte nähern. Bei der Temp. von 306° ist ein vollständiges Übereinstimmen dieser Werte noch nicht erreicht worden, aber die bestehenden Unterschiede betragen höchstens 5%. Die äquivalente Leitfähigkeit der Lsgg. dreioniger Salze [K_2SO_4 , $Ba(NO_3)_2$] steigt fortwährend mit der Temp. und erreicht bei 306° für K_2SO_4 den 1,5-fachen Wert der Leitfähigkeit des KCl. Diese Tatsache steht im Einklang damit, daß die Wanderungsgeschwindigkeit eines bivalenten Ions bei sonst gleichen Verhältnissen das doppelte der Wanderungsgeschwindigkeit eines monovalenten Ions sein muß.

Die Temperaturkoeffizienten der äquivalenten Leitfähigkeiten $\left(\frac{\Delta\lambda_0}{\Delta t}\right)$ zweiioniger Salze weisen ihre größten Werte in dem Temperaturintervall von 100–156° auf. Dagegen nehmen die Temperaturkoeffizienten der SS. und Basen mit der Temp. stetig ab, und diejenigen der dreionigen Salze stetig zu. Es ist merkwürdig, daß die *Fluidität* des W. (das Reziproke ihrer Viscosität) mit steigender Temp. sich analog der äquivalenten Leitfähigkeit zweiioniger Salze ändert. Dementsprechend stellt auch das Prod. aus der Viscosität η des W. und der äquivalenten Leitfähigkeit zweiioniger Salze eine ziemlich konstante Größe dar, deren Mittelwerte bei 18° —1,19, bei 100° —1,04 und bei 156° —1,01 betragen.

Der funktionelle Zusammenhang der äquivalenten Leitfähigkeit λ mit der Konzentration C der Lsgg. wird für alle untersuchten Salze und außerdem für HCl, HNO_3 und NaOH in dem Konzentrationsintervall von 0,0005–0,1-n. durch die Exponentialgleichung:

$$C(\lambda_0 - \lambda) = K(C \cdot \lambda)^n \dots \dots \quad (1)$$

ausgedrückt, in welcher n einen ziemlich konstanten, zwischen 1,40–1,55 liegenden Wert hat. In dem Temperaturintervall von 18–306° beträgt dieser Wert von n für $AgNO_3$ — 1,52, für $Na(OH)$ u. $Ba(NO_3)_2$ — konstant 1,50, für $NaCl$ u. $Ba(OH)_2$ — ca. 1,48, für KCl und HNO_3 — ca. 1,45, für CH_3COONa , HCl und $MgSO_4$ — ca. 1,43 und für H_2SO_4 — konstant 1,42.

Wurde der Ionisationsgrad γ durch das Verhältnis $\gamma = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ ausgedrückt, so galt auch für ihn eine ähnliche Beziehung:

$$\frac{(C\gamma)^n}{C(1-\gamma)} = \text{konst.}, \dots \dots \quad (2)$$

in welcher dem Exponenten n dieselben konstanten Werte 1,4–1,55 zukommen. Hieraus folgt, daß der funktionelle Zusammenhang des Ionisationsgrades mit der Konzentration der Lsgg. derselbe für verschiedene Salztypen und für verschiedene Temp. ist. Auf die mathematische Form dieses Zusammenhanges hat weder die Zahl der Ionen noch die Änderung der Eigenschaften des Lösungsmittels irgend einen Einfluß. Hieraus würde folgen, daß die chemische Massenwirkung ohne Einfluß auf das Gleichgewicht ist, daß sich in wss. Lsgg. zwischen den Ionen und dem nichtdissoziierten Teil der Salze einstellt. Nach dem Massenwirkungsgesetz müßte der undissoziierte Teil der zweiionigen Salze der 2. Potenz, und bei dreionigen Salzen der 3. Potenz der Konzentration ihrer Ionen proportional sein. In Wirklichkeit ist er aber der $3/2$. Potenz proportional.

Die Leitfähigkeit und der Ionisationsgrad schwach dissoziierter Elektrolyte, wie z. B. der Essigsäure und des Ammoniaks folgt bei 306° dem Massenwirkungsgesetz. Für die mittelstark dissoziierte Phosphorsäure nimmt der Exponent n Werte von 1,8–1,9 an, die zwischen dem theoretischen $n = 2$ und dem empirischen $n = 1,5$ liegen.

In Tabelle III. sind die angenäherten Beträge des Ionisationsgrades verschiedener Elektrolyte für die Konzentrationen 0,01- u. 0,08-n. und für verschiedene Temp. zusammengestellt worden. Diese Zusammenstellung zeigt, daß der Ionisationsgrad aller untersuchten Verb. mit steigender Temp. stetig abnimmt. Eine Ausnahme davon bildet bekanntlich das W. bis zu 270° und einige schwache Basen u. Säuren bis zur Temp. von 40°.

Tabelle III.
Ionisationsgrade in Prozenten:

Elektrolyt:	C	18°	100°	156°	218°	281°	306°
HCl	0,01	97,1	95,0	93,6	92,2	—	82
	0,08	93,2	89,7	87,2	82,5	—	60
HNO ₃	0,01	96,8	95,2	93,4	—	—	—
	0,08	92,6	89,0	85,3	75	—	33
NaOH	0,01	96,2	95,7	94,3	92	—	—
	0,01	94,2	91,1	89,7	89,8	87	81
KCl	0,08	87,3	82,6	79,7	77,3	72	64
	0,01	93,6	92,7	92,1	90,2	84	80
NaCl	0,08	85,7	83,2	81,2	77,7	69	63
	0,01	93,7	92,2	91,2	90,1	—	79
AgNO ₃	0,01	93,3	91,8	88,8	86,3	82	77
	0,08	83,3	80,2	75,8	70,8	64	57
CH ₃ COONH ₄	0,01	91,9	88,7	87,1	—	—	—
	0,01	91,2	88,8	88,0	82,2	—	76
CH ₃ COONa	0,08	81,1	77,6	75,6	68,5	—	—
	0,01	93	85	85	—	—	—
Ba(OH) ₂	0,08	83	70	65	—	—	—
	0,01	87,2	80,3	75	63	47	37
K ₂ SO ₄	0,08	73,2	64,8	58	45	31	23
	0,01	86,7	83,6	80	74	59	47
Ba(NO ₃) ₂	0,08	70,1	66,9	62	53	38	—
	0,01	83	56	49	46	—	—
H ₂ SO ₄	0,08	66	48	45	42	—	35
	0,01	66,7	52,4	35	13	—	—
MgSO ₄	0,08	45,5	31,9	19	7	—	—
	0,01	60	42	29,4	—	—	—
H ₃ PO ₄	0,08	31	19,5	12,5	—	—	—
	0,01	4,17	3,24	2,26	1,26	—	—
CH ₃ COOH	0,08	1,50	1,17	0,82	0,46	—	0,14
	0,01	4,05	3,59	2,46	1,36	—	—
NH ₄ OH	0,08	1,45	—	—	0,47	—	0,11

Tabelle IV.

Salztypus:	Werte von $-\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} \cdot 10^3$				
	18–100°	100–156°	156–218°	218–281°	281–306°
zweiionige	0,32	0,55	0,68	1,09	2,84
dreiionige	0,34	0,94	1,23	2,30	3,20

Der Rückgang des Ionisationsgrades mit der Temp. ist für Salze desselben

Ionentypus ungefähr derselbe. Die prozentische Änderung des Ionisationsgrades pro 10° $\left(-\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} \cdot 10^{\circ}\right)$ und für die Konzentration 0,08-n. ist sehr gering in dem Temperaturintervall von 18–100°, wird aber bedeutend in dem Temperaturintervall von 281–306°, wie aus der Tabelle IV. zu entnehmen ist.

Der Ionisationsgrad der HCl u. HNO₃ nimmt bis zu 156° in demselben Maße, wie derjenige zweilioniger Salze ab.

Weiter berechneten Vf. das Verhältnis der Konzentrationen des undissoziierten Teiles verschiedener Salze für die Temp. 18 u. 100° u. die Gesamtkonzentration 0,08-n. u. fanden, daß dasselbe für zweilionige Salze = 1,22, für dreilionige = 1,21 ist. Es ist somit etwas kleiner als das Verhältnis der DEE. des reinen W. bei denselben Temp., das bekanntlich 1,4 beträgt.

Zuletzt wurde noch eine auffallende Proportionalität zwischen dem Betrage des undissoziierten Teiles der Salze u. dem Produkt der Valenzen ihrer Ionen konstatiert. (Journ. de Chim. physique 6. 505–23. 25/7.; kurzer Bericht nach der ausführlichen Monographie in den Publikationen der „Carnegie Institution“. Washington 1908. SS. 351. Boston. Research Lab. of Physical Chem. of the Mass. Inst. of Technology.)

V. ZAWIDZKI.

Herbert N. Mc Coy, *Die Beziehung zwischen dem Ionisierungsvermögen und den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel*. WALDEN gibt (Ztschr. f. physik. Ch. 54. 133; C. 1906. I. 536) eine einfache quantitative Beziehung zwischen der DEK. und dem Ionisierungsvermögen eines Lösungsmittels, ähnlich wie sie NERNST schon früher qualitativ gefunden hat. Für ein u. denselben Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln sind die Verdünnungen (V u. V_1), denen derselbe Dissoziationsgrad entspricht, mit den DEKK ϵ und ϵ_1 in der Weise verbunden, daß $\epsilon\sqrt[3]{V} = \epsilon_1\sqrt[3]{V_1}$ ist. Nach KOHLRAUSCH (1885) ist $A = A_{\infty} - k\sqrt[3]{C}$, wo C die Konzentration ist. Sind die C einfache Potenzen von 2, so kann man aus dieser Gleichung sehr bequem A_{∞} finden: Ist $C_1 = 8C_2$, so ist $A_{\infty} = 2A_2 - A_1$. Man kann KOHLRAUSCHS Gleichung auch schreiben: $K = (1 - \alpha)\sqrt[3]{V}$, wo $K = \frac{k}{A_{\infty}}$, α der Dissoziationsgrad ist. Die Gleichung wird ausführlich auf NaCl angewendet, die Konstante wird für ca. 30 binäre Alkalisalze berechnet; die mittlere Abweichung zwischen dem berechneten und gefundenen Dissoziationsgrad ist ca. 0,2%. Für Tetraäthylammoniumjodid in 13 nichtwss. Lösungsmitteln ist $K \times$ DEK. eine Konstante, unabhängig vom Dissoziationsgrad.

Die Schwankungen der Werte von $K\epsilon$ betragen ca. 10%. Für KJ ist $K\epsilon$ in W. und A. gleich, für LiNO₃ ergeben sich in W., Methylalkohol u. ihrem Gemisch zu gleichen Teilen dieselben Werte von $K\epsilon$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1074–77. Juli. [17/4.] Chicago. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

K. Olszewski, *Die Verflüssigung der Gase; eine historische Skizze*. Nachdem Vf. die Arbeiten von FARADAY (1823 u. 1845) und CAILLETET (1877 u. 1882) über die Verflüssigung der Gase besprochen u. ihre eminente Bedeutung hervorgehoben hat, schildert er ausführlich den Entwicklungsgang der in Krakau seit 1883 zuerst mit WROBLEWIKI begonnenen und später vom Vf. allein fortgesetzten Unterss., die zur Verflüssigung der permanenten Gase geführt hatten. Hierbei betont er den Umstand, daß die Initiative zu diesen Unterss. von ihm allein ausgegangen war, u. daß die Priorität, den Wasserstoff zuerst verflüssigt zu haben, ihm zukommt (1884). Weiter führt Vf. die von ihm u. ESTREICHER(*) bestimmten Gaskonstanten an, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

Gas	H ₂	N ₂	O ₂	O ₃	Luft	Ar	CO	NO
Krit. Temp. . .	-240,8°	-146°	-118,8°	-109°	-140°	-121°	-139,5°	-93,5°
Krit. Druck . .	13,4—15	35	50,8	—	39	50,6	35,5	71,2
Siede-Temp. . .	(-252,6°)	-194,4°	-182,6°	—	-191,4°	-187°	-190°	-153,6°
Erstarr.-Temp. .	(-258,9°)	-214°	-227° (*)	—	—	-189,6°	-207°	-167°
Jahr	1895—05	1884—5	1885—05	1887	1884	1895	1884	1885

Gas	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₈	C ₂ H ₄	Cl ₂	HCl	HBr
Krit. Temp. . .	-81,8°	+34°	+97°	+10°	—	—	+91,3° (*)
Krit. Druck . .	54,9	50,2	44	51,7	—	—	—
Siede-Temp. . .	-164°	-93°	-45°	-102,5°	—	-83,7° (*)	-64,9° (*)
Erstarr.-Temp. .	-185,8°	—	—	-169°	-102°	-111,1° (*)	-87,9° (*)
Jahr	1885	1889	1889	1884—8	1884	1896	1896

Gas	HJ	HF	H ₃ P	H ₃ As	H ₂ Se	H ₂ S
Krit. Temp. . .	+150,7° (*)	—	—	—	+138°	+100°
Krit. Druck . .	—	—	—	—	91	88,7
Siede-Temp. . .	-34,1° (*)	—	-85°	-55°	-41°	-61,5°
Erstarr.-Temp. .	-50,8° (*)	-92,3°	-132,5°	-113,5°	-68°	-91°
Jahr	1896	1886	1886	1884	1890	1890

Die Abhandlung schließt mit einem chronologischen Verzeichnis von 58 in Krakau über die Verflüssigung der Gase ausgeführten Arbeiten und bringt Abbildungen der vom Vf. konstruierten Verflüssigungsapp. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 375—98 u. 483. 25/7. [4/5.*] Krakau. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

G. Reoul, *Untersuchungen über die electrocapillaren und thermoelektrischen Erscheinungen in Gasen* (vgl. S. 473). Es ist bekannt, daß bei vielen chem. Umsetzungen ein Gasleitvermögen auftritt. Der Vf. führt diese Erscheinung auf die B. einer *elektrischen Doppelschicht an der Berührungsfläche zwischen festen Körpern u. Gasen* zurück. Diese resultiert aus einem dynamischen Gleichgewicht zwischen den positiv u. negativ geladenen u. den neutralen Zentren, wie es das GULDBERG-WAAGESCHE Gesetz fordert. Eine Veränderung dieses Gleichgewichts ist von einer Ausstrahlung von Ladungen begleitet.

Die Existenz dieser Doppelschicht wird experimentell bewiesen. In einem Capillarelektrometer, welches an Stelle des Elektrolyten eine schlecht leitende oder isolierende Fl. oder ein Gas enthält, werden unter dem ionisierenden Einfluß von Röntgenstrahlen deutlich electrocapillare Bewegungen erzeugt. Ebenso nehmen fallende Quecksilbertröpfchen eine Ladung an. Bei Temperatursteigerung von Metallen in Luft werden, wie bekannt, positive Ladungen ausgestoßen, und zwar bei gewöhnlichem Druck ganz ebenso wie bei vermindertem Druck. Der Sättigungsstrom ist, wie sich theoretisch ableiten läßt, mit der Temp. durch eine Exponentialfunktion verknüpft. Die negativen Ionen werden erst bei sehr hohen Temp. bemerkbar; sie sind an Zahl immer geringer als die positiven Teilchen u. gehorchen ebenfalls einem Exponentialgesetz der Temp. Die Ermüdung der *Metalle* ist auf eine Oberflächenveränderung zurückzuführen. Die positiven Ionen, die an erhitzten Metallen entstehen, ähneln denen, die in der Atmosphäre u. in Flammgasen auftreten. (Ann. Chim. et Phys. [8] 14. 433—539. August.) SACKUR.

O. F. Tower, *Die Bestimmung des Dampfdruckes von Lösungen mittels des Morleymanometers*. Vf. beschreibt eine Differentialmethode zur Messung des Dampfdruckes von Lsgg. mit Hilfe des von MORLEY (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 13. 455) beschriebenen empfindlichen Schraubenmanometers. Die Quecksilberniveaus

in zwei Schenkeln eines Rohres, von denen der eine mit einem Gefäß mit dem reinen Lösungsmittel, der andere Schenkel mit einem Gefäß mit der Lsg. kommuniziert, werden mit Hilfe einer Mikrometerschraube auf zwei Platinspitzen eingestellt. Die Einzelheiten des ziemlich komplizierten App. müssen im Original nachgesehen werden.

Es wurden die Dampfdrucke folgender Lsgg. gemessen (c g gelösten Stoffes in 1000 g, $p - p'$ Differenz des Dampfdruckes gegen reines W., m das Mol.-Gew., berechnet nach RAOULTS Formel): *Rohrzucker in Wasser* bei 15° c 66,05, $p - p'$ 0,047 mm, m 330,5; für c 342,22, $p - p'$ 0,234 mm, m 328,1. — *Kaliumjodid in Wasser* bei 0° c 46,23, $p - p'$ 0,0382 mm, m 98,8; für c 245,3, $p - p'$ 0,1463 und m 133,8; für c 1230,8, $p - p'$ 1,107 mm, m 69,5; D.^o der gesättigten Lsg. bei 0° 1,6699. — *Lithiumchlorid in Wasser* (bei 0°) für c 21,62 ist $p - p'$ 0,0649, m 27,1; für c 92,05 ist $p - p'$ 0,328, m 21,5; für c 540,10 ist $p - p'$ 2,545 und m 7,8. — Diese Abnahme von m für *Lithiumchlorid* mit der Konzentration ist wahrscheinlich auf die große Neigung dieses Salzes zur Hydratbildung zurückzuführen. — Von nichtwässerigen Lsgg. wurden Lsgg. in *Methylalkohol* und in *Äthylalkohol* untersucht. Die *Dampfdrucke* bei 0° wurden direkt bestimmt für reinen *Methylalkohol* zu 29,70 mm; für reinen *Äthylalkohol* zu 12,48 mm. Es wurden ferner die Dampfdrucke von verschiedenen konz. Lsgg. von *Tetraäthylammoniumjodid*, *Kaliumjodid* und *Lithiumchlorid* in diesen Lösungsmitteln gemessen.

Die Resultate, besonders die für die nichtwässerigen Lsgg., stimmen untereinander wenig überein, und da der App. kompliziert und schwierig zu handhaben ist, meint Vf., daß im allgemeinen die dynamische Luftdurchleitungsmethode gegenüber der von ihm beschriebenen vorzuziehen sei. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1219—28. August. Cleveland, Ohio, U. S. A. Western Reserve Univ.) BRILL.

F. Schanz, Wirkung ultravioletter Strahlen auf das Auge. Wenn man das Auge eines Versuchstieres in das Bild bringt, das man mit einer Quarzlinse durch den Lichtbogen einer elektrischen Bogenlampe erzeugt, so beobachtet man eine lebhafte Fluoreszenz der Linse, u. besonders wenn man die sichtbaren Strahlen durch ein blaues Uviolglas schwächt. In dem dunkelblau beleuchteten Auge sieht man dann die hellgrün fluoreszierende Linse. Diese Fluoreszenz wird allein durch die ultravioletten Strahlen erzeugt, was man durch Absorption der letzteren mittels eines zwischen Auge und Lichtquelle gebrachten Euphosglases nachweisen kann, u. zwar sind es die Strahlen von 400—300 μ Wellenlänge, die in die Tiefe dringen, die Fluoreszenz der Linse, die beobachteten Trübungen derselben, die Erythroptie u. Farbsinnstörungen veranlassen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 856. 12/9. Dresden. Ophthalmol. Ges. Heidelberg.) PROSKAUER.

Hans Zickendraht, Untersuchungen an fluoreszierenden Natriumdämpfen. Die Versuchsanordnung wird ausführlich beschrieben: evakuierbares, langes Stahlrohr, in der Mitte heizbar, an den Enden gekühlt; durch die Endplatten ragen die meßbar verschiebbaren Elektroden und das Thermolement in die durch Eisenscheiben abgeteilte geheizte Mittelkammer, über die zum Konstanthalten der Temp. ein Schutzzyylinder gestülpt ist. In der Mittelkammer wird Na verdampft. Die grüne Fluoreszenz des Na-Dampfes wird durch Bogenlicht erzeugt und die Temp. im Moment des Auftretens abgelesen. Zu beachten ist, daß das Thermolement im hohen Vakuum zu tief zeigt. Die Verss. zeigen, daß die Fluoreszenz bei $280\text{--}290^{\circ}$ eintritt, bezw. verschwindet. Bei hohem Druck prägt sich der Moment des Eintritts viel stärker aus. Er muß sich elektrisch irgendwie zu erkennen geben. Zeichnet man die Anfangsspannung bei konstantem Druck und konstanter Elektrodenentfernung als Funktion der Temp., so haben die Kurven bei allen Elektrodenabständen

zwei Minima, eines bei 230° , das sich optisch nicht bemerkbar macht, u. ein zweites bei 280° , dem Eintrittsmoment der Fluorescenz.

Es wird untersucht, ob die Ggw. eines anderen Gases als Luft die Verhältnisse ändert. Mit Wasserstoff (Bombenwasserstoff, mit Sauerstoffabsorptionsmitteln gewaschen), Kohlensäure und Stickstoff gelingt es dem Vf. nicht, die Fluorescenz für längere Zeit zum Verschwinden zu bringen. Beim *Wasserstoff* besteht oberhalb 300° stets Fluorescenz; mit 400 Volt Spannung ist es in *Wasserstoff* unter keinen Umständen möglich, einen Strom durch den Dampf zu senden. In einem Kohlensäure-Natriumdampfgemisch ist die Ionisation weit geringer, als wenn Luft dem Dampf beigemischt ist. Auch bei Ggw. von CO_2 fällt das Minimum der Kurve genau mit dem Fluorescenzeintritt zusammen. Stickstoff verhält sich der Luft ähnlich, doch sind hier die geringsten Spannungen nötig. Das Minimum beim Fluorescenzeintritt ist nicht scharf ausgeprägt, schärfer ein Minimum bei ca. 250° .

Die Charakteristiken von Natriumdampf-Luft werden untersucht, doch entziehen sich die Einzelheiten der Wiedergabe. Der Natriumdampf ist in den Dampf-Gasgemischen relativ stark ionisiert. Welche Ionisationsursache in einem bestimmten Fall überwiegt, läßt sich nicht angeben. Der Einfluß des einhüllenden Gases ist ein recht beträchtlicher. Die Reihenfolge der Anfangsspannungen (H_2 , CO_2 , Luft, N_2) ist eine andere als die der Ionenbeweglichkeiten. (Physikal. Ztschr. 9. 593 bis 603. 15/9. [Juli.] Basel. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Voigt und K. Honda, Beobachtungen über natürliche und magnetische Drehung der Polarisations ebene in Krystallen. Das Zahlenmaterial ist bisher spärlich. Während man bisher glaubte, daß die natürliche Drehung pro Schichteneinheit nur von der Farbe abhängt, ist in den letzten Jahren bei Quarz und Rohrzucker nachgewiesen worden, daß auch die Achsenrichtung mitspielt. Es ist nun die Frage, ob sich bei einem zweiachsigen Krystall, dessen beide optische Achsen krystallographisch ungleichwertig sind, Verschiedenheiten zwischen den, den beiden Achsenrichtungen zugeordneten, magnetischen Drehungen nachweisen lassen. Die Elektronentheorie läßt eine solche Verschiedenheit zu, wie W. VOIGT ableitet. Die Messungen sind sehr schwierig, da es gilt, jede Doppelbrechung zu vermeiden. Man muß mit möglichst parallelen Strahlenbündeln arbeiten. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung entziehen sich einer kurzen Beschreibung. Die *natürliche Drehung* für Wellenlängen zwischen 430 und $630 \mu\mu$ wird für rechts- und für linksdrehendes *Natriumchlorat* gemessen; die Werte sind fast gleich (für Na-Licht pro $1 \text{ cm} \pm 31^\circ 42'$). Die Beobachtungen an *Rechtswinsäure* werden durch die starke Doppelbrechung des Materials erschwert (für D-Licht pro $1 \text{ cm} -105^\circ 22'$); für *Rohrzucker* wird nach der Achse $A +16^\circ 43'$, nach der Achse $A' -53^\circ 26'$ gefunden. Die *magnetische Drehung* wird für *Natriumchlorat*, *Dolomit*, *Apophyllit*, *Apatit* und *Rohrzucker* für Wellenlängen zwischen 430 und $630 \mu\mu$ und die reelle Feldstärke $H = 20000$ angegeben. Aus den Messungen scheint hervorzugehen, daß die magnetische Drehung für Rohrzucker nach der Achse A durchweg außerhalb der Versuchsfehler kleiner ist als nach der Achse A' . (Physikal. Ztschr. 9. 585—90. 15/9. [Juli.] Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. P. Jorissen, Die Entwicklung der Vorstellungen auf dem Gebiet der Oxydationserscheinungen. In diesem, am 23. September 1908 als Antrittsvorlesung an der Universität zu Leiden gehaltenen Vortrag werden die Theorien u. Vorstellungen besprochen, welche sich über Oxydation und Verbrennung vom 17. Jahrhundert an im Lauf der Zeit entwickelt haben. Spezieller behandelt werden die in den letzten Jahren ausgeführten Unterss. zwecks Aufklärung der *Sauerstoffaktivierung*. (Chemisch Weekblad 5. 725—44. 26/9.) HENLE.

Anorganische Chemie.

Fritz Weigert, *Über chemische Lichtwirkungen. 3. Ozonzersetzung durch Licht.*

Der Vf. hatte früher nachgewiesen, daß eine Reihe von Gasrkk., die an u. für sich nicht lichtempfindlich sind, durch den Zusatz von Chlor sensibilisiert werden und bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht vor sich gehen (Ann. der Physik [4] 24. 55. 243; C. 1907. II. 1737; 1908. I. 92). Eine von diesen Rkk., die spontane Zers. von Ozon, wird nunmehr genauer untersucht. Zur Verwendung kam Sauerstoff verschiedenen Ursprunges, der bis etwa 4% ozonisiert wurde. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wurde bei Ggw. von Chlor durch Druckmessung verfolgt. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe, deren ultraviolette Strahlen durch Glas abgeblendet wurden. Die Geschwindigkeit des Zerfalls ist bemerkenswerterweise, solange überhaupt noch Ozon da ist, völlig konstant, der Zerfall also eine Rk. nullter Ordnung. Im Dunkeln tritt keine Zers. ein. Bei Vermehrung der Chlorkonzentration steigt die Zerfallsgeschwindigkeit, aber nicht in demselben Maße wie der Chlorgehalt; der Lichtintensität ist sie ungefähr proportional, so daß die Rk. geradezu als zu photometrischen Messungen benutzt werden kann. Durch Einschleichen von Lichtfiltern, enthaltend Chlor u. Ozon, wurde gefunden, daß die Rk. lediglich proportional der vom Chlor absorbierten Lichtmenge stattfindet, daß also eine eigentliche photochemische Extinktion nicht eintritt. Der Temperaturkoeffizient ist zwischen 15 und 25° 1,17, also sehr klein.

Zur Erklärung der Beobachtungen könnte man annehmen, daß sich aus Chlor und Ozon im Lichte ein Zwischenprod. bildet, welches sehr rasch zerfällt. Einfacher erscheint die Deutung mit Hilfe der Hypothese, daß sich im bestrahlten Chlor Reaktionskerne bilden, die die Zers. des Ozons katalytisch beschleunigen. Wenn nun jedem dieser Kerne die Fähigkeit zukommt, nur eine gewisse Zahl von Ozonmolekeln zu zerstören, so muß die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons aus demselben Grunde konstant bleiben, wie z. B. die Stromstärke im Sättigungsstrom. Diese Theorie wird durch einige vorläufige Vers. bestätigt, die einen Einfluß eines elektrischen Feldes (von 1400 Volt) auf die Zersetzungsgeschwindigkeit beweisen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 591—96. 11/9. [30/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Wien. Physical Lab. Manchester. Univ.) SACKUB.

E. Abel, *Jod-Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds.* Jod reagiert in alkal. Lsg. mit H_2O_2 momentan, in saurer Lsg. gar nicht. In einem Gebiet mittlerer Wasserstoffionenkonzentration reagiert es daher mit endlicher Geschwindigkeit nach der Gleichung: $H_2O_2 + J_2 = 2J' + 2H + O_2$ (1). Gleichzeitig tritt aber die Rk. (2) ein: $H_2O_2 + 2J' + 2H = 2H_2O + J_2$. Die Summe von 1 und 2 ist die Rk.: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$, also eine scheinbare Katalyse des Wasserstoffperoxyds durch Jodionen. Durch den Ablauf von Rk. 2 werden die Konzentrationen der Lsg. so verschoben, daß der Ablauf von 1 gefördert wird. Daher nimmt das Verhältnis Sauerstoff mit der Zeit kontinuierlich zu. Verlaufen beide Rkk. gleich schnell, so

Jod verschwindet nur H_2O_2 , u. zwar doppelt so rasch, wie nach Gleichung 1, also nach einer für H_2O_2 monomolekularen Reaktionsgleichung. Diese Forderung der Theorie steht mit der Erfahrung im Einklang (vgl. BREDIG u. WALTON, Ztschr. f. physik. Ch. 47. 186; C. 1904. I. 982). Setzt man zur Lsg. Thiosulfat und fängt daher dauernd das nach Gleichung 2 entstehende Jod fort, so wird 2 stark beschleunigt u. die Sauerstoffentw. nach 1 tritt ganz in den Hintergrund. Der Reaktionsverlauf schließt sich dann ganz der Formel an, die Vf. früher für die Rk. zwischen H_2O_2

und Thiosulfat in saurer Lsg. bei Ggw. von Jodionen abgeleitet hat. (Monatshefte f. Chemie 28. 1239; C. 1908 I. 595.) (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 598—607. 11/9. [30/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. der Deutschen Bunsen-Gesellsch. Wien.) SACKUR.

E. Abel, *Vorlesungsversuch zur Demonstration des Massenwirkungsgesetzes*. In der im vorst. Referat behandelten Arbeit ist ausgeführt worden, daß die Rk. zwischen *Wasserstoffperoxyd* und *Jodwasserstoff* in saurer Lsg. vornehmlich zur B. von Jod, nach Zurückdrängung der H⁺-Konzentration dagegen zur B. von Sauerstoff führt. Nach dem Massenwirkungsgesetz erfolgt eine derartige Verminderung der H⁺-Konzentration beim Zusatz eines gleichionigen Salzes zu einer schwachen S. In zwei Parallelverss. mit Essigsäure und Essigsäure + Na-Acetat kann man diese Erscheinung sehr bequem demonstrieren. In der einen Flaasche tritt bei Ggw. von Stärke starke Blaufärbung, in der anderen dagegen nur schwache Blaufärbung u. deutliche Sauerstoffentw. auf. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 630—31. 11/9. [Juni.] Wien.) SACKUR.

A. von Antropoff, *Argon als Begleiter radioaktiver Zirkonminerale*. Während Helium in allen radioaktiven Mineralien gefunden worden ist, wurde Argon bisher nur in einem einzigen, nämlich einem aktiven Zirkonsilicat aus Norwegen, dem *Malacon*, erhalten. Es lag nahe, einen genetischen Zusammenhang zwischen dem Zirkon und dem Argon anzunehmen. Ist diese Vermutung richtig, so müssen alle radioaktiven Zirkonminerale Argon enthalten. Tatsächlich wurden in einem zweiten aus Brasilien stammenden, schwach aktiven Mineral, ebenfalls deutliche Mengen von Argon nachgewiesen. Die Trennung von Helium erfolgte durch Fraktionieren mit fl. Luft; Neon wurde nicht gefunden. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 585—86. 11/9. [30/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. der Deutschen Bunsen-Gesellsch. Wien-London.) SACKUR.

H. Kamerlingh Onnes, *Die Verflüssigung des Heliums*. (Vgl. S. 1091.) Es handelt sich um einen durch 2 Figg. erläuterten Auszug aus der in den Sitzungsberichten der Akademie zu Amsterdam erschienenen Abhandlung des Vfs., in dem die Arbeitsweise und Apparatur eingehend beschrieben wird. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Chem.-Ztg. 32. 901—3. 19/9.) DÜSTERBEHN.

J. C. Mc Lennan und **W. T. Kennedy**, *Über die Radioaktivität von Kalium und anderen Alkalimetallen*. Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Unters. sind bereits referiert worden (S. 485 u. 757). Nachzutragen ist, daß es auf keine Weise gelang, den radioaktiven Bestandteil der Kaliumsalze von diesen zu trennen. Eines der bekannten radioaktiven Elemente oder eines deren Zerfallsprodd. scheint nicht vorzuliegen. Die Durchdringungsfähigkeit der Kaliumstrahlen ist ähnlich der der Uranium X-Strahlen. (Philos. Magazine [6] 16. 377—95. Sept. [5/8.] Physical Lab. University of Toronto.) SACKUR.

Frederick H. Getman, *Die Viscosität nichtwässeriger Lösungen von Kaliumjodid*. (Vgl. S. 923) KJ verringert in verd. wss. Lsgg. die Zähigkeit des W. bedeutend. Bei 25° werden die *Dichten* und die *Viscositäten* (nach POISEUILLE-OSTWALD) von Lsgg. von KJ in *Methylalkohol*, *Äthylalkohol*, *Glykol*, *Glycerin*, *Furfurol*, *Aceton* und *Pyridin* gemessen. Das Verhältnis der Viscosität der Lsgg. zur Viscosität des Lösungsmittels wird berechnet und graphisch dargestellt. Es ist größer als 1 in Methylalkohol, A., Glykol, Furfurol, Aceton und Pyridin, kleiner als 1 in Glycerin (und W.). Die Kurve für Methylalkohol liegt zwischen denen für W. und A., die Viscositätsänderung und die Dissoziationskraft sind also „antibat“. Die Kurve für W. liegt zwischen der für Glykol und für Glycerin. Aceton und

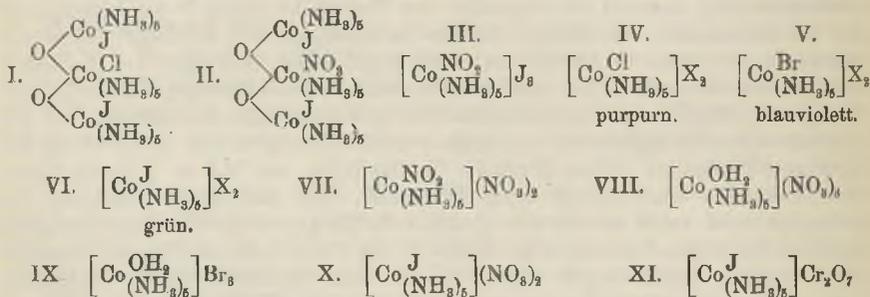
A. sind einander in der Viscositätsänderung und dem Dissoziationsvermögen sehr ähnlich. Alle untersuchten Lösungsmittel (bis auf Pyridin, in dem KJ wl. ist) sind mehr oder weniger assoziiert. Nach DUNSTAN (Ztschr. f. physik. Ch. 51. 732; C. 1905. I. 321) soll Viscosität: Molekularvolumen für nichtassozierte Fl. eine Konstante sein. Doch findet der Vf. an 50 Beispielen, daß die Konstante durch den Eintritt eines schweren Atoms (Br, J, S) stark ansteigt, und daß die Konstante nur für Glieder einer Körperklasse ungefähr konstant ist. Der Eintritt eines Benzolkernes erhöht die Konstante stark. DUNSTANs Regel ist nur eine Näherung, welche nur in sehr engen Grenzen gilt. Bildet man den Quotienten für Glykol und Glycerin, so ergeben sich außerordentlich hohe Werte, die auf Assoziation deuten. Wahrscheinlich ist Glykol weniger, Glycerin stärker assoziiert als W. Die Verringerung der Viscosität von Glycerin durch KJ-Zusatz erklärt sich (wie bei W.) durch die starke Assoziation des Lösungsmittels. Neben der Assoziation verringern die Kationen die Viscosität der Lsgg. gegen die des Lösungsmittels. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1077—84. Juli. [22/4.] New York City. Columbia Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. F. Green, *Die Einwirkung von Ferrisalzen auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Ferrosalzen und auf die katalytische Wirkung der letzteren.* Nachdem die Unterss. von Miss BENSON (Journ. of Physical Chem. 7. 1. 356; C. 1903. I. 433; II. 707) ergeben hatten, daß Ferrisalze verzögernd auf die Oxydation von Ferrosulfat durch Chromsäure einwirken, und daß sie weiterhin auch die katalytische Wrkg. von Ferrosalzen auf die Oxydation von Jodiden durch Chromsäure stark beeinträchtigen, schien es von Interesse, festzustellen, ob auch andere Oxydationsprozesse existieren, welche durch Ferrisalze negativ katalytisch beeinflusst werden. Es wurden deshalb untersucht u. hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit gemessen erstens die Oxydation von Ferrochlorid durch Chlorsäure in Abwesenheit und bei Ggw. von Ferriammoniumsulfat, zweitens die Oxydation von Ferrosulfat durch O bei Anwesenheit und bei Abwesenheit von FeCl_3 , drittens die Oxydation von HJ durch Chlorsäure und durch Bromsäure in Abwesenheit eines Katalysators, bei Ggw. von Ferrosalz, bei Ggw. von Ferrisalz u. bei Ggw. von Ferrosalz und von Ferrisalz. Ein reaktionsverzögernder Einfluß des Ferrisalzes ließ sich in keinem Falle beobachten. Auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Ferrosalzen durch Chlorsäure oder durch O hat die Ggw. von Ferrisalzen keinen Einfluß; die Oxydation von HJ zu J durch Chlor- oder Bromsäure wird sowohl durch Ferrosalze, wie auch durch Ferrisalze beschleunigt, und zwar ist die von gleichen Fe-Mengen ausgeübte Beschleunigung praktisch die gleiche, gleichgültig, ob das Fe als Ferro- oder als Ferrisalz zugegen ist. In Lsgg., welche sowohl Ferri- wie Ferrosalz enthalten, ist die Wrkg. der beiden Salze eine additive. (Journ. of Physical Chem. 12. 389—97. Juni. Toronto. Chem. Univ.-Lab) HENLE.

A. Werner, *Über Jodopentamminkobaltisalze*, $\left[\text{Co}^{\text{J}}(\text{NH}_3)_5\right]\text{X}_2$. Die Formeln (I. und II.) für die von SAND und BÖKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4497; C. 1908. I. 217) beschriebenen neuen Kobaltiakverb. sind als sehr unwahrscheinlich zu bezeichnen. Gleichfalls im Widerspruch mit den Erfahrungen steht die Annahme zweier Nebenvalezen für die Brückensauerstoffe in I. und II. — Vf. hat nun die genannten Verb. näher untersucht und festgestellt, daß sie nicht zu den mehrkernigen Verb. gehören, sondern die bis jetzt unbekannte Jodopentamminkobaltreihe darstellen. — Abgesehen von der Farbe, hat der Cl-Gehalt der — nicht reinen — Substanz zur Täuschung Veranlassung gegeben. Die aus schwarzem Nitrosopentamminkobaltnitrat durch J entstehende Verb. erwies sich als ein Gemisch von viel Jodopentamminnitrat und wenig Xanthonitrat. Eine Trennung gelingt nur

über das fast unl. Dichromat. Bewiesen wurde das Vorliegen der *Jodopentamminsalze* auch durch das aus dem Nitrat mittels AgNO_3 gewonnene Aquopentamminkobaltnitrat. Schließlich gelang es auch, die Jodopentamminkobaltsalze auf einfachere, und für ihre Beziehungen zu anderen Pentamminsalzen charakteristischere Weise darzustellen, nämlich durch Entwässerung von Aquopentamminkobaltjodid (III.), die bei 80° glatt erfolgt. — Die Halogenopentamminkobaltsalze zeigen die in IV., V., VI. angedeutete Farbenabstufung.

Das nach SAND und BÖKMANN durch Einw. von Jod auf Nitrosopentamminkobaltnitrat hergestellte Rohprod. ist ein gelblichgrünes Pulver. Kocht man dieses mit verd. Essigsäure, so entsteht unter Jodentw. eine braunrote Lsg., aus der sich braungelbe Täfelchen u. Blättchen abscheiden. Zur weiteren Reinigung fällt man aus W. mit konz. HNO_3 , befreit durch Waschen mit A. u. Ä. vom letzten anhaftenden Jod und löst aus h., essigsäurehaltigen W. um; glänzende, braungelbe Blättchen, die, gemäß der Analyse, aus *Xanthonitrat* (VII.) bestehen. Das Rohprod. enthält also Xanthosalz. — Zwecks weiterer Unters. verrieb man das Rohprod. 2 mal mit konz. HNO_3 , wusch mit W., A. u. Ä., schüttelte mit k. W. u. filtrierte; der Rückstand auf dem Filter wurde immer von neuem mit k. W. ausgeschüttelt und filtriert und so in 39 Fraktionen zerlegt. Die wss. Lsgg. fällte man mit konz. HNO_3 ; Fraktion 1—4 war rotgelb, 5—13 schmutzig braungelb, 14—39 grün gefärbt. Fraktion 19 besaß, nach der Analyse, ein Atomverhältnis $\text{Co} : \text{N} : \text{J} = 1 : 7,27 : 0,83$. Um die Zahl der in wss. Lsg. in ionogener Bindung vorhandenen Säurereste festzustellen, verarbeitete man das grüne Nitrat auf Chlorid u. Bromid durch Fälln der wss. Lsg. mit HCl , bezw. HBr . Das Chlorid bildet dunkelgrüne Kryställchen aus W. durch HCl ($\text{Co} : \text{N} = 1 : 5,22$); Bromid, gelbstichig grünes, krystallinisches Pulver; wl. in W. ($\text{Co} : \text{N} = 1 : 5,15$). Aus den Atomverhältnissen ist zu schließen, daß im grünen Nitrat 2NO_3 -Reste ionogen gebunden sind.



Digiert man grünes Nitrat mit AgNO_3 und einigen Tropfen Essigsäure und saugt vom AgJ ab, so gibt das Filtrat mit konz. HNO_3 einen ziegelroten Nd.; durch Umfällen aus W. mit konz. HNO_3 erhält man reines *Aquopentamminnitrat* (VIII.). — Bromid (IX.), durch Fälln der wss. Lsg. mit KBr . — Zur Reindarst. der Jodopentamminsalze verreibt man das grüne Nitrat mit Kaliumdichromat und W., wäscht das braungrüne Dichromat mit W. u. führt es mittels NH_4Cl in das Chlorid über, welches dann noch wiederholt in das Dichromat zurückverwandelt wird; schließlich setzt man das Dichromat mit NH_4NO_3 um. Das so erhaltene *Jodopentamminkobaltnitrat* (X.) ist ein feinkrystallinisches, mattgrünes Pulver; swl. in W. — Chlorid, durch Verreiben des Nitrats mit NH_4Cl und W.; mkr., derbe, körnige, dunkelgrüne Krystalle aus W. durch konz. HCl ; am leichtesten l. von den dargestellten Salzen. Die wss. Lsg. wird gefällt durch HNO_3 , HBr , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 und KJ ; keine Fällung tritt ein bei H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KSCN , KCN , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. — Bromid, gelbgrünes, fein krystallinisches Pulver; viel weniger l. in

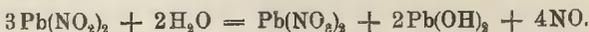
W. als das Chlorid. — Jodid, olivgrün, kleinkrystallinisch; wl. in W. — Dichromat (XI.), braunes, krystallinisches Pulver; prismatische Kryställchen u. Mk.; wl. in W. — Die wss. Lsgg. der Jodopentamminsalze sind rein grün; beim Stehen geht die Farbe langsam in diejenige verd. Aquopentamminsalzlgg über. — Am besten gewinnt man die *Jodopentamminsalze* durch 10-stdg. *Trocknen von Aquopentamminkobaltjodid* bei 60–80°; die entstandene schwarzviolette M. verreibt man (2 mal) mit NH_4NO_3 u. W., saugt ab und wäscht so lange mit W., bis das Filtrat von unverändertem Aquopentamminsalz nicht mehr gelb gefärbt ist. Das gebildete Jodopentamminnitrat ist fast rein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3007–15. 26/9. [11/8.] Zürich. Univ.-Lab.) JOST.

F. Giolitti und G. Tavanti, *Über die Bereitung von Uran*. Für die Darst. dieses Metalls kommt vor allem die Reduktion seiner Oxyde durch Aluminium in Betracht. Die zur Bereitung von U_3O_8 im Handel befindlichen „reinen“ Uranylsalze enthalten immer größere oder geringere Mengen Alkalisalze in Form von Doppelsalzen. So entspricht auch das reine *Uranylacetat* von MERCK oder KAHLBAUM der Formel $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und liefert (ebenso verhalten sich andere Uranylsalze mit flüchtigen SS.) Natriumpyrouranat, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, beim Glühen. Um die Ggw. von Na oder K in dem durch Glühen der Uranylsalze erhaltenen Prodd. zu vermeiden, verfahren Vff.: a) indem sie die das Alkalipyrouranat enthaltende M. im H-Strom glühten und das Reduktionsprod. mit W. extrahierten, u. b) indem sie das das Pyrouranat enthaltende Glühprod. in einer S., am besten in HNO_3 , lösten, und es dann durch eine Reihe von Fällungen mit NH_3 in reines Ammoniumuranat überführten; dieses letztere gibt beim Glühen reines U_3O_8 , während nach Methode a) kein alkalifreies Uranoxyd erhalten werden konnte. Vff. weisen noch kurz auf die Wichtigkeit dieser Beobachtungen für die analytische Best. von Uran hin. — Die von MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 1302; C. 96. II. 234) angegebene Methode unter Verwendung von Aluminium eignet sich nicht zur Darst. von metallurgischem Uran oder von Uranlegierungen; dabei entsteht vielmehr nach den Vff. ein Gemisch von metallurgischem Aluminium, Korund u. Uranoxyd. Dagegen gelang die Darst. von Uran, bzw. seiner Legierungen nach dem von STAIVENHAGEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3065; 35. 909; C. 1900. I. 101; 1902. I. 850) modifizierten, dadurch allerdings seiner Einfachheit beraubten GOLDSCHMIDTSchen Verf. Ein inniges Gemisch von reinem Eisenoxyd mit 10% Uranoxyd wurde mit Aluminiumfeilspänen (mehr als zur völligen Reduktion der beiden Oxyde erforderlich) völlig trocken mittels $\text{BaO}_2 + \text{Al}$ in Rk. gebracht und dabei unter einer Schlackenschicht, die Uran enthielt, eine kompakte Metallmasse erhalten, die aus 97,48% Fe u. 2,39% Si (aus der Tiegelmasse) bestand. (Gaz. chim. ital. 38. II. 239–51. 12/9. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Alberto Chilesotti, *Über die Verbindungen des Bleies mit der salpetrigen Säure*. (Vgl. S. 1013.) Der Vf. will die Konzentration der Pb^{++} -Ionen in *Bleinitritlösungen* aus den EMK. von Konzentrationsketten finden, und zwar werden Pb-Elektroden, die mit Nitrit- und solche, die mit Nitratslgg. umgeben sind, einzeln gegen eine n. Kalomelektrode gemessen unter Zwischenschaltung von NaNO_3 -, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - und $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ -Lsgg. Eine eingehende Diskussion der Versuchsdaten ergibt, daß in einer 0,1-n. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. weniger Ionen vorhanden sind als in einer entsprechenden Nitratslg. und etwa ebensoviel wie in einer gleichnormalen PbCl_2 -Lsg. Daß die Nitritlgg. schlechter leiten als die entsprechenden Chloridlgg., rührt von der anderen Beweglichkeit der komplexen Ionen in den beiden Lsgg. her.

Konzentriert man Bleinitritlgg. bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4 , so entweichen nitrose Gase. Auch 0,06–0,1-n. Lsgg. riechen bei gewöhnlicher Temp.

Lsgg. von mittlerer Verdünnung zeigen ein mit der Zeit schwach ansteigendes Leitvermögen. NO_2' -Ionen verschwinden dabei unter B. von NO_2' , NO und Freiwerden einer negativen Ladung. Der Vf. verfolgt die Zers. des gel. Salzes beim Kochen unter Luftabschluß quantitativ. Die Zers. gehorcht der Formel:



Die entweichenden Gase enthalten nie Wasserstoff; die Lsgg. werden durch die Zers. alkalisch. Gleichgewicht scheint bei 100° etwa dann einzutreten, wenn ca. 13% des NO_2' umgewandelt sind. Bei Luftzutritt geht die Zers. weiter und kompliziert sich.

Folgende *Doppelsalze mit KNO_3* sind bisher dargestellt: $4\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Der Vf. stellt die Salze dar durch Vermischen von h. Bleiacetat- und Kaliumnitritlsgg. Die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Doppelsalze entsprechen fast immer der Formel $2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{KNO}_3$. Der Wassergehalt ist unsicher, da die Analysen zwischen den Werten für ein anhydriertes und ein monohydrisches Salz schwanken. Die Salze enthalten stets etwas PbO und NO_2' . Es scheint eine Verb. $3\text{PbO} \cdot 2\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{KNO}_3$ zu existieren. Das andere einfacher zusammengesetzte Salz erhält der Vf. nicht, nur einmal eines, das nach den Analysen ein Mittelding zwischen beiden sein könnte. Die Pb - K -Nitrite sind instabiler als viele andere Doppelnitrite. (*Atti R. Accad. dei Lincei, Roma* [5] 17. II. 173—83. 16/8.* Turin. Lab. f. Elektroch. am Polyt.) W. A. ROTH-Greifswald.

Stewart J. Lloyd, *Einige Cuproammoniumhalide*. Es wurde untersucht, welche Verbb. innerhalb des Temperaturintervalls von 0—150° zwischen Cuprohaliden und NH_3 existieren, u. es wurden die Temperatur-Druckkurven dieser Verbb. gemessen. Cu_2J_2 , Cu_2Br_2 und Cu_2Cl_2 wurden bei 0° mit NH_3 gesättigt u. der Dampfdruck der Verbb. bei konstanter Temp. beobachtet, wenn ihnen allmählich NH_3 entzogen wurde. Durch Vergleich der Anzahl der zurückbleibenden NH_3 -Moleküle mit dem beobachteten Druck wurden Kurven erhalten, welche Anzahl u. Zus. der gebildeten Verbb. anzeigten. Um die Temperatur-Druckkurve einer bestimmten Verb. zu messen, ließ man weiter bei konstanter Temp. NH_3 entweichen, bis der gewünschte Teil der Kurve erreicht war, variierte alsdann die Temp. und las den entsprechenden Druck ab. — Die folgenden Verbb. wurden erhalten: $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, hellgrün, F. ca. 105°; $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot 3\text{NH}_3$, dunkelbraun, F. ca. 117°; $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, grün, F. ca. 115°; $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot 3\text{NH}_3$, braun, F. ca. 135°; $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, grün, F. ca. 123°; $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$, hellbraun, F. ca. 144°; $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$, dunkelbraun, F. ca. 162°. Die von RITTHAUSEN (*Journ. f. prakt. Ch.* 59. 369 [1853]) beschriebene Verb. $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ konnte nicht erhalten werden. (*Journ. of Physical Chem.* 12. 398—403. Juni.) HENLE.

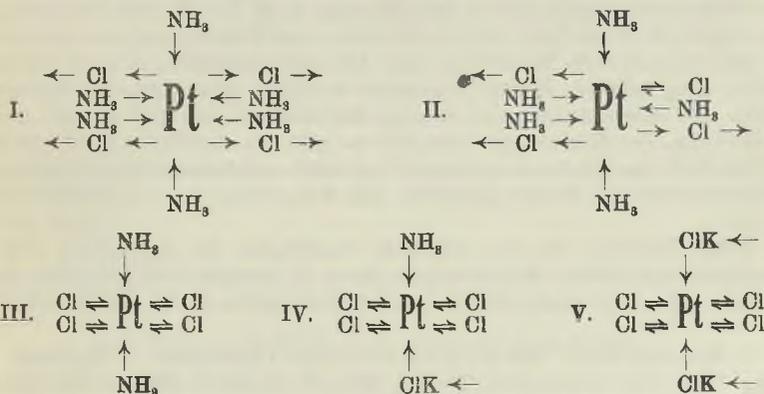
Ernst Cohen, *Physikalisch-chemische Studien am Zinn*. VII. Letzte Arbeit über den Gegenstand *Chemisch Weekblad* 2. 450; C. 1905. II 745. In verschiedenen Büchern über Altertumskunde und Konservierung von Altertümern finden sich Erscheinungen erwähnt, die nichts anderes als die Zinnpest darstellen. Der Vf. bildet „kranke“ Zinnmünzen ab. Das beste Mittel gegen diese „Museumskrankheit“ ist, die Gegenstände stets auf einer oberhalb des Umwandlungspunktes liegenden Temp. zu halten. Der Zerfall hat keinen chemischen Grund; besonders ist ein etwaiger Pb -Gehalt irrelevant. Das „kranke“ Zinn kann nach dem Umschmelzen sofort wieder benutzt werden. — Größere Mengen von grauem Sn (Bankazinn) erlaubten eine genauere Messung der *Umwandlungstemperatur* (Dilatometerflüssigkeit 10%ig. alkoh. Pinksalzlsg.). Die Umwandlungstemp. liegt in unmittelbarer Nähe von +18°. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 63. 625—34. 21/8. [Juni] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Ed. Defacqz und H. Copaux, *Über ein neues Titanjodid, das Titanjodür, TiJ₂*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 899–901. 20/8.–5/9. — C. 1908. II. 673.)

DÜSTERBEHN.

Samuel Henry Clifford Briggs, *Die Konstitution komplexer Verbindungen*. Die Existenz der beiden Verb. $(Pt \cdot 6NH_3)Cl_4$ und $(PtCl_6)K_2$, in denen Pt einmal ein komplexes Kation das andere Mal aber ein ebensolches Anion bildet, führt zu der Annahme, daß Pt und ebenso die anderen Elemente positive und negative Affinitäten besitzen. Bezeichnet man um eine positive Affinität durch einen Pfeil, der von positiv nach negativ gerichtet ist, so läßt sich für $(Pt \cdot 6NH_3)Cl_4$ die Formel I. aufstellen. Durch dieselbe wird zum Ausdruck gebracht, daß, da alle Atome u. Gruppen direkt mit dem Pt verbunden sind, Stellungsisomeren nicht vorkommen können. Die vier Cl besitzen noch je eine ungebundene positive Affinität u. sind daher ionisierbar. Atome u. Gruppen mit freien Valenzen sind auch der Hydrolyse zugänglich, welche dadurch eintritt, daß W. mit seinen freien Affinitäten mit den freien Affinitäten einer Verb. in Rk. tritt. Nun sind die beiden genannten Verb. durch eine Gruppe von Verb. miteinander verknüpft, die aus $(Pt \cdot 6NH_3)Cl_4$ durch schrittweise Abnahme des NH_3 -Gehalts hervorgehen, womit gleichzeitig eine Abnahme des ionisierbaren Cl erfolgt. In den neuen Formeln läßt sich diese Beziehung sehr einfach ausdrücken; denn bei Austritt des mit einer positiven Affinität versehenen NH_3 gewinnt das Pt eine freie negative, durch welche nun eine freie positive Affinität eines Cl gebunden wird, wodurch dieses die Fähigkeit, als Ion aufzutreten, verliert. Demnach erhält die Verb. $(Pt \cdot 5NH_3 \cdot Cl) \cdot Cl_3$ die Formel II., u. die schließlich entstehende indifferentere Verb. $(Pt \cdot 2NH_3 \cdot Cl_2)$ die Formel III. Ein

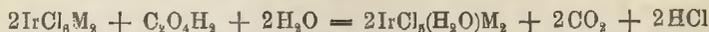


weiteres Herausnehmen von NH_3 aus dieser Verb. kann durch Ersetzung durch ein ionisierbares Chlorid, wie $\rightarrow K \rightarrow Cl \rightarrow$, erfolgen, wodurch die nun entstehende Verb. $(PtNH_3Cl_5)K$ (IV.) ein ionisierbares K mit freier negativer Affinität erhält; analog entsteht $(PtCl_6)K_2$ (V.). In diesen beiden Verb. sind nun die K durch Vermittlung von Cl an Pt gebunden, woraus sich die Möglichkeit von Stellungsisomeren ergibt. Solche bisher nicht zu erklärenden Fälle von *Isomeren in Verb. mit komplexen Anionen* sind von WERNER (Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 189) zusammengestellt worden. (Proceedings Chem. Soc. 24. 94–95. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1564–72. August.)

FRANZ.

Marcel Delépine, *Komplexe Salze. II. Alkalichloroimidate und -chloroimidate*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 291.) Nachzutragen ist folgendes. Das *Kaliumchloroimidat* ist bei 19° in 80 Tln. W., das *Rubidiumchloroimidat* in

1800 Tln. W., das *Caesiumchloroiridat* in 9000 Tln. W., das *Ammoniumchloroiridat* in 130 Tln. W. I., das *Natriumchloroiridat* ist in W. II. — Die *Chloroiridite* des K, Na und NH_4 lassen sich auch direkt durch Reduktion der *Chloroiridate* mittels Oxalsäure, Eindampfen der M. zur Trockne und Umkrystallisieren des Rückstandes im Sinne der Gleichung:



erhalten, jedoch verläuft die Reduktion hier weniger glatt, als in neutraler Lsg. Natriumchloroiridat liefert unter diesen Bedingungen Natriumhexachloroiridit, IrCl_6Na_3 .

Trinatriumhexachloroiridit, $\text{IrCl}_6\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, bildet häufig sehr große, schwarze, an der Luft langsam verwitternde Krystalle, deren Pulver olivgrün ist. Über H_2SO_4 verliert das Salz 10 Mol. W., bei 100° den Rest; das wasserfreie, schmutzig grünlichgelbe Pulver zieht innerhalb 24 Stdn. aus der Luft 10 Mol. W. wieder an. Die Krystalle sind bald Rhomboeder, bald Oktaeder von verschiedener Form. — Das Trikaliumhexachloroiridit, IrCl_6K_3 , scheidet sich in Ggw. von KCl mit 3 Mol. Krystallwasser ab, wird im Trockenschrank wasserfrei und löst sich bei 19° in 12,5 Tln. W. Aus einer gesättigten KCl-Lsg. krystallisiert das Salz in bronzefarbenen, rechtwinkligen oder hexagonalen, flachen Blättchen, die anscheinend 1 Mol. Krystallwasser enthalten. — Das Dikaliumaquopentachloroiridit, $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})\text{K}_2$, löst sich bei 19° in 10,9 Tln. W., das Triammoniumhexachloroiridit, $\text{IrCl}_6(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in 9,5 Tln. W., das Diammoniumaquopentachloroiridit, $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4)_2$, in 6,5 Tln. W., das Trirubidiumhexachloroiridit, $\text{IrCl}_6\text{Rb}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in 110 Tln. W., das Dirubidiumaquopentachloroiridit, $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})\text{Rb}_2$, in 95 Tln. W., das Tricaesiumhexachloroiridit, $\text{IrCl}_6\text{Cs}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in 200 Tln. W., das Dicaesiumaquopentachloroiridit, $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})\text{Cs}_2$, in 120 Tln. W. — Die Dimetallechloroiridite sind in Pulverform dunkler grün gefärbt, als die Trimetallechloroiridite. Die Lsgg. der Chloroiridite sind in verd. Zustände olivgrün, in konz. Zustände rot, aber weit weniger intensiv, als die Lsgg. der Chloroiridate; das Gleiche gilt von der Farbe der Krystalle. — Die für die Trimetallsalze angegebenen Löslichkeitsverhältnisse sind nur annähernde. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 901—10. 20/8.—5/9.) DÜSTERBEHN.

Ernst Rudolf, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und ihren Temperaturkoeffizienten. Erwiderung an Herrn W. Guertler.* (Vgl. S. 389.) Scharfe Polemik. (Physikal. Ztschr. 9. 607—9. 15/9. [6/7.] Gießen.) W. A. ROTH-Greifsw.

A. Ssaposchnikow, *Über die Härte metallischer Legierungen.* 3. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 869. 907; 40. 92. 96; C. 1908. I. 110. 111. 1450.) Legierungen des Antimons mit Wismut. Nach den Unterss. von GOSSELIN und GAUTIER, ebenso wie nach denjenigen von HÜTTNER u. TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 44. 131; C. 1905. I. 1000) besteht das Erstarrungsdiagramm der Legierungen dieser Metalle aus einer einzigen Kurve, die auf B. einer kontinuierlichen Reihe von Mischkrystallen hinweist. Trotzdem hatten HÜTTNER u. TAMMANN die Mikrostruktur der gebildeten Mischkrystalle nicht homogen gefunden, was auf das Ausscheiden aus denselben der Metallkomponenten zurückgeführt wurde. Vf. hatte für die betreffenden Legierungen folgende Härtegrade, ausgedrückt in kg pro qmm, bestimmt:

Gew.-% Bi:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Härtegrad:	26,1	41,1	48,0	49,6	51,3	43,8	40,2	40,2	33,5	23,1	9,7.

Ihr Verlauf bestätigt vollkommen den Befund von HÜTTNER u. TAMMANN von der ziemlich heterogenen Struktur der auftretenden Mischkrystalle.

Legierungen des Aluminiums mit Zinn. In denselben soll nach GAUTIER eine Verb. $AlSn$, nach GUILLET auch eine zweite Al_2Sn auftreten. Dagegen hatte GWYER (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 311; C. 1906. II. 222) die B. dieser Atomverb. wie auch der Mischkrystalle beanstandet. Vf. findet für obige Legierungen folgende Härtegrade:

Gew.-% Sn:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Härtegrad:	21,7	21,0	18,2	15,8	17,7	16,5	15,4	15,0	18,2	16,3	4,4

Der Verlauf dieser Härtegrade weist drei Maxima auf, von denen das absolute Maximum der Zus. $AlSn$ entsprach, was mit den Beobachtungen von GWYER sich kaum vereinbaren läßt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 665—73. 1/8. [20/3.] Petersburg. Artillerie-Akad.)

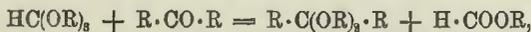
V. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

H. von Wartenberg, *Berichtigung zu meiner Arbeit: Zur Berechnung von Kohlenwasserstoffgleichgewichten* (cf. Ztschr. f. physik. Ch. 61. 370; C. 1908. I. 220). Bei der Berechnung des *Methangleichgewichts* war ein Rechenfehler unterlaufen, den Vf. jetzt korrigiert. Die Berichtigung macht die Abweichung zwischen den nach dem NERNST'schen Wärmetheorem berechneten und den von MAYER und ALTMAYER experimentell bestimmten Zahlen noch größer. Zum Teil wenigstens ist diese Diskrepanz zweifellos darauf zurückzuführen, daß bei der Zers. des Methans mittels Durchleiten durch glühende Röhren kleine Mengen von Äthan und anderen Homologen des Methans entstehen, und daß auch der Bodenkörper nicht reiner Kohlenstoff ist, sondern daß sich wasserstoffhaltige Kohle abscheidet. Der Wasserstoffgehalt von durch Zers. von Methan erhaltener Kohle beträgt nach Verss. des Vfs. bis zu $1\frac{1}{2}\%$, und diese Nebenprodd. sind wohl, wie eine Übersichtsrechnung zeigt, für mehr als die Hälfte der Abweichung der MAYER-ALTMAYER'schen Resultate von den berechneten verantwortlich. Für die restlichen Abweichungen ist nur von erneuten Verss. Aufklärung zu hoffen. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 269—72. 30/6.)

BRILL.

A. Arbusow, *Über die Darstellung von Acetalen nach der Claisenschen Methode*. Bei seinen Unterss. über die Darst. von Acetalen, nach der Gleichung:



kam Verf. zu folgenden Schlüssen: 1. Der chemisch reine, trockene Orthoameisensäureäthylester reagiert nicht mit Ketonen und Aldehyden. — 2. Dagegen reagiert der Ester leicht in Ggw. von A., sowie von starken SS., wie H_2SO_4 , HCl etc. — 3. Schon ganz geringe Mengen der SS. rufen die Rk. hervor, also eine typische katalytische Wrkg. — 4. In Ggw. von SS. bilden sich die Acetale der Fettreihe leicht, die der aromatischen schwerer und die der cyclischen noch schwerer. — 5. Cyclische Ketone, wie Menthon und Pulegon, geben keine Acetale, sondern Zerfallsprodd. — Zur Darst. von *Acetonacetal* wurde zum Gemisch von 320 g Orthoameisensäureäthylester und 100 g absol. A. langsam 125 g Aceton zugegeben und nach 5-tägigem Stehenlassen das Reaktionsprod. fraktioniert. Die Fraktion 82—115° wurde mit geschmolzenem $CaCl_2$ 4 Tage lang getrocknet u. wieder mehrfach fraktioniert. Ausbeute: 195 g, Kp. $73-74$ 43—45°; Kp. 114—115°. — *Acetophenonacetal* aus 100 g Acetophenon, 140 g $HC(OC_2H_5)_3$ und 200 g A. Nach 7 Tagen wurde das Prod. mehrfach fraktioniert. Ausbeute: 150 g, Kp. 17 103,5—104°; D. $^{\circ}$ 0,9266; farbloses Öl, nach Guajacol riechend. — *Acetonacetal* aus 30 g $HC(OC_2H_5)_3$, 11,6 g

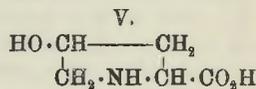
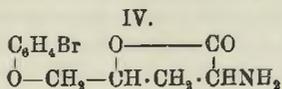
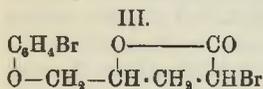
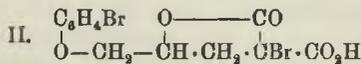
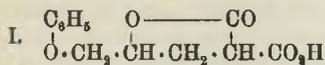
Aceton und 1 Tropfen H_2SO_4 . In 5–10 Min. ist die Rk. unter starker Erwärmung beendet. Ausbeute: 70%, Kp. 114–115°. — *Monochloracetonacetal* aus 28 g Chloraceton, 44,4 g $HC(OC_2H_5)_3$, 35 g A. und $\frac{1}{2}$ Tropfen H_2SO_4 . Nach 24 Stdn. wurde das Prod. mehrfach fraktioniert. Ausbeute: 45 g, Kp. 12, 57°; Kp. 161–162°; D.¹⁷, 1,0002; farbloses, angenehm riechendes Öl.

Bei Anwendung von *Menthon* wurde folgendes beobachtet: 71 g Menthon (Kp.¹¹ 91°), 66,6 g $HC(OC_2H_5)_3$ u. 1 Tropfen H_2SO_4 wurden 24 Stdn. stehen gelassen, mit schwacher Pottaschelsg. und W. gewaschen, getrocknet und fraktioniert; farblose Fl., Kp., 83–84°; D.²⁰, 0,8749, die wohl den *Äthyläther*, $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_2H_5$, des ungesättigten Alkohols, $C_{10}H_{17}OH$, darstellt. — Darst. von *Methylmenthol* nach GRIGNARD: zu Magnesiummethyljodid, aus 19 g Mg, wurde die äth. Lsg. von Menthon zugegeben u. das Prod., wie bekannt, aufgearbeitet. Zur Reinigung von Menthon wurde das erhaltene Rohprod. in 300 g A. gel., mit 15 g Hydroxylaminchlorhydrat und 24 g Soda versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. lang gekocht. Darauf verd. man mit W., hebt das Öl ab, äthert aus, trocknet und fraktioniert. Rohprod. 118 g; Ausbeute: 89%; farbloses, angenehm riechendes Öl, Kp.¹⁷ 103°; Kp.^{17,49,3} 215,6°; D.⁰, 0,9121; D.¹⁹, 0,8970. — 50 g Pulegon (Kp.¹² 104–105°), 50 g $HC(OC_2H_5)_3$ und 1 Tropfen H_2SO_4 wurden 17 Stdn. lang stehen gelassen und fraktioniert. Die Fraktion vom Kp.¹² 97–97,5°, D.²⁰, 0,9047, erwies sich als der *Äthyläther*, $C_{10}H_{15} \cdot O \cdot C_2H_5$, des ungesättigten Alkohols, $C_{10}H_{15} \cdot OH$; eine farblose, nach Pulegon riechende Fl. Mit verd. H_2SO_4 wurde Pulegon und A. erhalten. — Darst. von *Campheracetal*: 60,8 g Campher und 57,2 g $HC(OC_2H_5)_3$ wurden in 207 g A. gel. u. 1 Tropfen H_2SO_4 zugegeben. Nach 9 Tagen wurde das Prod. fraktioniert, wobei die Reinigung von anhaftendem Campher unständig ist. Eine Fraktion vom Kp.^{16,5} 119–120°, D.⁰, 0,9632, D.²⁰, 0,9462, erwies sich als das Acetal, eine angenehm riechende Fl. — Die zweite Fraktion, vom Kp.¹⁵ 82–83°, konnte nicht als eine bestimmte Verb. definiert werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 637 bis 652. 20/5. [24/3.] Nowo-Alexandrien. Chem. Lab. d. Landw. Akad.) LUTZ.

Léon Delange, *Über die Löslichkeit und einige Reaktionen des Pinakolins*. Das Pinakolin ist in W. keineswegs unl., vielmehr löst sich rektifiziertes Pinakolin, Kp. 105,6–106°, in W. von 15° zu 2,32%, völlig reines Pinakolin (s. u.) zu 2,44%. Aceton erhöht die Löslichkeit des Pinakolins in W. beträchtlich; so löst sich Pinakolin bei 15° in 23,8 Tln. einer 20%ig., in 16,5 Tln. einer 33%ig., in 11,0 Tln. einer 50%ig., in 7,0 Tln. einer 60%ig. Acetonlsg. Ferner entzieht überschüssiges Pinakolin einer wss. Acetonlsg. um so mehr Aceton, je konzentrierter die Acetonlsg. ist. — Die Angabe von DENIGÈS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 597; C. 1903. II. 396), daß das Pinakolin mit dem sauren Mercurisulfatreagens (50 g HgO , gel. in einem h. Gemisch von 200 ccm H_2SO_4 und 1000 ccm W.) eine der Acetonverb. analoge Fällung erzeuge, ist unzutreffend; der von DENIGÈS beobachtete Nd. ist auf die Verwendung unreinen Pinakolins zurückzuführen. Man kann vielmehr mehrfach fraktioniertes Pinakolin dadurch völlig reinigen, daß man es 2–3-mal mit dem genannten Reagens unter Druck bei 100° behandelt. Dementsprechend läßt sich das Aceton nach dem Verf. von DENIGÈS auch in Ggw. von Pinakolin bestimmen. — Ebenso erwies sich die Angabe von DENIGÈS, daß das Pinakolin in alkal. Lsg. bei der Einw. von Jod Jodoform bilde, als unzutreffend für reines Pinakolin. Es entsteht vielmehr ein gelblichweißer Nd. vom F. 68° und eine geringe Menge einer außerordentlich stechend riechenden Fl. Dagegen gibt reines Pinakolin in Übereinstimmung mit der Angabe von DENIGÈS die LEGALSche Rk. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 910–15. 20/8.–5/9. Gent. Lab. von DELACRE.) DÜSTERB.

Emil Fischer und Adolf Krämer, *Versuche zur Darstellung der α -Amino- γ , δ -*

dioxyvaleriansäure. Die Vf. suchten eine Dioxyaminosäure zu gewinnen, die zum Oxyprolin in derselben Beziehung stehen würde, wie die α -Amino- δ -oxyvaleriansäure (SÖRENSEN, C. r. des trav. du lab. de Carlsberg 6, 137; C. 1905. II. 398) zum Prolin. Sie wählten dazu einen Weg ähnlich dem von E. FISCHER und BLUMENTHAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 106; C. 1907. I. 713) eingeschlagenen. Aus Phenol und Epichlorhydrin entsteht ein Öl, wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Isomeren, das in erheblicher Menge α -Phenoxy- β -oxy- γ -chlorpropan, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$, enthält. Dieses Chlorid liefert mit Natriummalonester einen Ester, welcher, verseift, eine ölige S. gibt, die bei längerem Stehen eine Verb. $C_{12}H_{12}O_6$ abscheidet, wohl δ -Phenoxy- γ -oxypropylmalonsäurelacton (I), deren Formel allerdings noch weiterer Begründung bedarf. Das Lacton gibt ein Dibromderivat (wohl II), welches die Hälfte des Br im Phenyl, die andere Hälfte wahrscheinlich in der Malonsäuregruppe enthält. Beim Erhitzen auf 140° verliert es CO_2 , u. das hierbei entstehende einfache Lacton, δ -Bromphenoxy- γ -oxy- α -bromvalerolacton (III),



tauscht mit NH_3 das im aliphatischen Complex befindliche Br gegen NH_2 aus. Die so gebildete Aminosäure wurde in Form ihres Lactons, des δ -Bromphenoxy- γ -oxy- α -aminovalerolactons (IV.), isoliert. Aus diesem wird mit HBr (sehr schwierig) Bromphenyl als Bromphenol abgespalten, und es entsteht ein bromhaltiger Körper, der bei mehrstündigem Kochen mit W. hydrolysiert wird. Das Endprod. ist ein Gemisch von Aminosäuren, von denen nach ihrer Trennung über die Cu-Salze die eine als (α -) γ -Oxyprolin (V.) (LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 1937; C. 1905. II. 50) identifiziert wurde, die andere, in schlechter Ausbeute entstehende, die gesuchte α -Amino- γ - δ -dioxyvaleriansäure sein kann.

Experimenteller Teil. Aus 500 g Epichlorhydrin u. 600 g Phenol entsteht bei 40-stdg. Erhitzen im Autoklaven auf 160° eine Fl., von welcher der unter 12 mm Druck bei 152 – 153° übergehende Teil die Zus. $C_6H_{11}O_5Cl$ (Mol.-Gew. 186,53) zeigt; das Prod. ist dickfl., farblos, fühlt sich fettig an, riecht unangenehm ranzig u. schmeckt bitter. — δ -Phenoxy- γ -oxypropylmalonsäurelacton, $C_{12}H_{12}O_6$ (I., 236,09); aus 18 g Na, gel. in 250 ccm absol. A., 172 g Malonester und 100 g des Chlorids $C_6H_{11}O_5Cl$ (Fraktion 135– 155°) unter Umschütteln und Kühlung auf 10° ; der entstehende δ -Phenoxy- γ -oxypropylmalonester (zähflüssiges Öl, $Kp_{0,8}$ gegen 190°) wird mit KOH verseift; feine, zu moosähnlichen Gebilden verwachsene Nadelchen (aus Ä. + PAe), büschelförmig angeordnete Nadeln (aus 5 Tln. heißem Bzl.), sintert bei 93 – 96° (korr.); nachher erfolgt Gasentwicklung; schmilzt beim Erhitzen mit W., wl. darin; sl. in Alkali und k. A., l. in Ä., swl. in PAe. — Ca-Salz der freien Säure; körniger Niederschlag. — Das Lacton oder der bei Zersetzung des Ca-Salzes mit HCl erhaltene Sirup gibt, in Chloroform gelöst, mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Br im Sonnenlicht δ -Bromphenoxy- γ -oxypropylbrommalonsäurelacton, $C_{12}H_{10}O_5Br_2$ (II., 394,00); mkr. Nadeln (aus 10 Tln. Ä. + 30-fache Menge PAe), kugelförmig verwachsene Nadelchen (aus h. Bzl oder aus Ä. + W.), F. gegen 157° (korr.) unter Gasentw., sl. in k. A., zwl. in h. Bzl.; gibt beim Erhitzen unter 15 – 20 mm Druck bei 150° , dann nach Beginn der CO_2 -Entw. bei 140° (3 Stdn.) δ -Bromphenoxy- γ -oxy- α -bromvalerolacton, $C_{11}H_{10}O_5Br_2$ (III., 350,00); mkr. Nadeln oder Stäbchen oder Prismen (aus 10 Tln. h. A.), F. 128° (korr.); zll. in h. A. und k. Bzl., wl. in h. W.; die Lag. in wenig Aceton gibt mit W. nach einiger Zeit saure Rk. auf Lackmus.

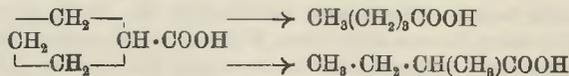
Das Lacton gibt mit fl. NH_3 bei 0° , besser mit der fünffachen Menge von 25%ig. NH_3 bei vierstündigem Erhitzen auf 100° α -Amino- γ -oxy- δ -bromphenoxyvalerolacton, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{NBr}$ (IV., 286,06); mkr., dünne, farblose Blättchen (aus 300 Thn. h. W.), F. unscharf gegen 230° (korr.) unter Zers.; zwl. in h. W., swl. in h. A. — $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{NBr}\cdot\text{HCl}$ (322,6); F. gegen 229° (korr.) unter Zers.; sil. in h. W. — $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{NBr}\cdot\text{HBr}$ (367,03); farblose, meist büschelförmig vereinigte Stäbchen (aus warmer, starker HBr), F. gegen 235° (korr.) unter Zers. — Das Aminolacton löst sich in der Kälte rasch in verd. Alkalien, wahrscheinlich unter B. des Alkalisalzes der Aminosäure. — Das Ag-Salz derselben, $\text{Ag}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{NBr}$ (411,00), fast weißer, mikrokristallinischer Nd., wird am Licht gelb. — Das Lacton löst sich ziemlich leicht in h. wss. NH_3 und bildet Krystalle eines Gemisches von Lacton und Aminosäure. — Wird das Lacton 12 Stdn. bei 100° mit bei 0° gesättigter HBr geschüttelt, aus dem resultierenden Prod. das Bromphenol unter 20 mm Druck abdest., das Br durch Kochen mit W. entfernt, so bildet sich mit gefälltem CuO ein wl. hellblaues Cu -Salz des α,γ -Oxyprolins, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (V., 131,1), und ein leichter l., mit A. ausfallendes, dunkelblaues Cu -Salz, wahrscheinlich das *Cu-Salz einer α -Amino- γ,δ -dioxypalmeriansäure*, $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N})_2$ (359,77), sechseckige, dunkelblaue Blättchen (aus wenig h. W.). Die mit H_2S daraus dargestellte freie Aminosäure, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (149,09), bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver vom F. 160 – 165° ; sil. in W., swl. in A., schmeckt süß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2728–39. 26/8. [25/7.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Gino Pollacci, *Über Azotierung von Calciumcarbid*. Bekanntlich wird die Aufnahme von Stickstoff durch Calciumcarbid unter B. von Calciumcyanamid durch die Ggw. von Calciumchlorid begünstigt (cf. z. B. BREDIG, FRAENKEL u. WILKE, Ztschr. f. Elektrochem. 18. 69; C. 1907. I. 1095). Der Vf. hat gefunden, daß Kaliumcarbonat noch besser wirkt, und zwar am besten, wenn es nur in einer Menge von 4% dem Calciumcarbid zugesetzt wird. Aus diesem Mengenverhältnis folgt, daß das K_2CO_3 nicht eine schmelzende Wrkg. auf die Reaktionsmasse, sondern eine rein katalytische ausübt. Schon bei einem Druck von 2 mm Stickstoff ist die Ausbeute sehr günstig, weitere Druckerhöhung ist zwecklos. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 565 bis 566. 4/9. [29/7.] K. Univ. Pavia.)

SACKUR.

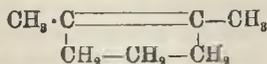
N. Kishner, *Über die Hydrogenisierung der Tetramethylencarbonsäure*. Vf. knüpft an eine ältere Arbeit an (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 516; C. 1905. II. 761) und zeigt, daß bei Reduktion der Tetramethylencarbonsäure mit HJ sich Valeriansäure bildet unter Sprengung des Ringes:



und zwar entsteht die n-Valeriansäure, während die Entstehung der Isovaleriansäure ebenso möglich wäre. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 673–76. 20/5. [13/2.] Tomsk. Org. Lab. d. Technol. Inst.)

LUTZ.

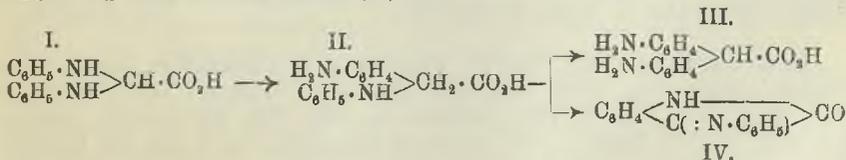
N. Kishner, *Über Umwandlungen des Cyclobutylidimethylcarbinols*. Vf. setzt die frühere Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 507; C. 1905. II. 761) fort und teilt weitere Rkk. einer erhaltenen Verb., C_7H_{12} , mit, deren Struktur voraussichtlich die nebenstehende ist. — 20 g Cyclobutylidimethylcarbinol u. 20 g krystallisierte Oxalsäure werden 20 Stdn. lang gekocht, darauf wird 1 Vol. W. zugegeben und destilliert, wobei 9 g (= 54%) eines Kohlenwasserstoffs über-



gingen (siehe unten). Der nicht flüchtige Rest wurde ausgeäthert und direkt mit 25 g KOH, in 50 cem W. gel., versieft. Der entstandene *Alkohol*, $C_7H_{13}\cdot OH$, wird mit Wasserdampf abgetrieben. Ausbeute: 7 g, Kp_{773} 157°; F. 27—28°; riecht nach Pfefferminzöl. D_{20}^{25} 0,9057; $n_{20}^{25} = 1,4489$. — *Phenylurethan*, $CO\cdot(OCC_6H_5)(NH\cdot C_6H_5)$; lange Nadeln aus Lg. F. 88—89°. — *Essigsäureester*; Fl. vom Kp_{761} 171°; D_{16}^{16} 0,9403; $n_{16}^{16} = 1,4359$. — Bei der Behandlung von 2 g des Alkohols mit 3 g $K_2Cr_2O_7$, 2,5 g H_2SO_4 und 15 cem W. wurde er zu einem Aldehyd oxydiert. Nach der Rk. treibt man das Aldehyd mit Wasserdampf über, wäscht mit Soda, führt ihn in das Semicarbazon über und zers. dieses mit verd. H_2SO_4 ; treibt nochmals mit Wasserdampf über und destilliert. *Verb.*, $C_7H_{13}O$, Kp_{761} 144°. Ausbeute: 1,5 g. Fl. von aldehydartigem Geruch. $D_{18,5}^{18,5}$ 0,9072; D_{20}^{20} 0,8985; $n_{18,5}^{18,5} = 1,4359$. — *Semicarbazon*, $C_6H_{11}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, Rhomben aus Methylalkohol; F. 65°. — Der gleiche Aldehyd konnte auch direkt durch Oxydation des Cyclobutylidimethylcarbinols erhalten werden, wobei der tertiäre A. zuerst in den primären sich umlagert, wohl unter dem Einflusse von H_2SO_4 . — Bei der Behandlung des Alkohols, $C_7H_{13}\cdot OH$, mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr 4 Stdn. lang bei 100° u. nachheriger Dest. des Prod. mit Wasserdampf wurde eine *Verb.*, C_7H_{13} , erhalten. Kp_{757} 103—103,5°; $D_{18,5}^{18,5}$ 0,7992; D_{20}^{20} 0,7923; $n_{18,5}^{18,5} = 1,4447$. Dieser KW-stoff stimmt in seinen Eigenschaften überein mit dem KW-stoff, der bei der Behandlung des Cyclobutylidimethylcarbinols mit Oxalsäure erhalten wurde (siehe oben) u. ist wohl identisch mit dem Heptin von MAQUENNE (Ann. Chim. et Phys. [6] 28. 279; C. 93. I. 469) (das 1,3-Dimethylcyclopentanon?). — Das *Nitroschlorid*, $C_7H_{13}\cdot NOCl$, war auch identisch mit der von MAQUENNE erhaltenen Verb., F. 73 bis 75° (MAQUENNE: F. 92°); äußerst flüchtig, riecht nach Campher. — *Bromid*, $C_7H_{13}Br_2$, gleichfalls von MAQUENNE beobachtet, wurde erhalten durch Zusatz von Br in der Kälte, bis zur bleibenden Färbung, zu einer äth. Lsg. des KW-stoffs. F. 113—114°; leicht zersetzliche Nadeln. — *Bromid*, $C_7H_6Br_3$; große Prismen vom F. 134—135°; leicht zers. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 676—98. 20/5. [20/2.] Tomsk. Org. Lab. d. Techn. Inst.) LUTZ.

E. Orlow, *Über die Oxydation von Kohlenwasserstoffen durch Kontaktsubstanzen.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 855. 1023; C. 1908. I. 114. 1156.) Es wurden diverse Verbb., wie z. B. Leichtbenzin, Benzol, Toluol, Terpentinöl etc., der Kontaktoxydation durch ein Kupferdrahtnetz unterworfen; eine bestimmte Verb. wurde aber nicht isoliert. — Es muß auf das Original verwiesen werden, da der Inhalt in Kürze nicht wiedergegeben werden kann. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 652—58. 20/5. [25/3.] Kostroma. Lab. d. Techn. Schule.) LUTZ.

Iwan Ostromisslensky, *Über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und seine Homologen.* (II. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4973; C. 1908. I. 456.) Die Rk. zwischen Dichloressigsäure und Anilin, bezw. o- oder p-Toluidin verläuft stets in derselben Richtung und zwar im Sinne der B. von Dianilinoessigsäure (I.); die sich dann vollziehende Umlagerung findet entweder doppelseitig (III.) oder nur einmal (II.) statt:



Ob die Umlagerung sich in der o- oder p-Richtung vollzieht, hängt von den

im Mol. der Säure I. vorhandenen freien Stellungen ab. Doch scheinen auch sterische Eigentümlichkeiten von Einfluß zu sein. Bei der Imesatinbildung (IV.) geht neben der o-Umlagerung auch eine o Kondensation vor sich. — In Anlehnung an die Verss. von P. J. MEYER wurde die Umsetzung der Dichloressigsäure mit organischen Basen durch direktes Zusammenbringen der Komponenten ausgeführt. Unter diesen Bedingungen kann sich die HOFMANNsche Umlagerung der Säure I. leicht vollziehen, während die bei den α,α -Dianiliden gewöhnlich stattfindende Abspaltung eines Aniliummoleküls (unter B. der entsprechenden Anhydroverb.) vermieden wird. — Aus Anilin wurde neben wenig Imesatin (IV.) die *p,p*-Diaminodiphenylelessigsäure (III.) erhalten, die in zwei Modifikationen auftrat. — o-Toluidin gab o-Methylaminophenyl-o-toluidoessigsäure. Die bei der Umsetzung von Dichloressigsäure mit Anilin primär entstehende Dianilinoessigsäure (I.) wurde aus Anilin und Glyoxylsäure (s. folgendes Ref.) erhalten und ließ sich beim Erwärmen mit Anilin und einer geringen Menge seines Hydrochlorids in die *p,p*-Diaminodiphenylelessigsäure umlagern.

Dichloressigsäure und Anilin. Das nach dem früher angegebenen Verf. gewonnene Rohprod. wurde in sd. absol. A. gelöst. Nach $1\frac{1}{2}$ stg. Stehen hatte sich die *p,p*-Diaminodiphenylelessigsäure (III.) ausgeschieden, während das Imesatin gelöst blieb. Die S. wurde in seidenweichen, dunkelgefärbten Splintern erhalten, enthält 1 Mol. Krystallalkohol, schm. bei 72–73°, erstarrte sofort wieder zu einer hellgelben M. und schm. dann bei 233–234° unter Zers.; sl. in W., l. in A., Pyridin, Anilin, unl. in Ä., Bzl. etc. Die durch Trocknen bei 97° gewonnene alkoholfreie Säure stellte ein dunkelgelbes Pulver vor, färbte sich bei 110–120° schwarzbraun, bläht sich bei 140° auf und zers. sich bei ca. 215°. — Die aus der Diaminosäure gewonnene Diazoniumsalzlag. gab mit β -Naphthollag. einen scharlachroten Azofarbstoff, der aus A. + Ä. in rotvioletten Nadeln krystallisierte und in W. und A. wl., in Ä. und Aceton ll. war. — Beim Erhitzen mit HCl (D. 1,19) im Rohr auf 180–200° ging die Diaminosäure in das *p,p*-Diaminodiphenylmethan, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, über. — Durch Best. der aktiven Wasserstoffatome nach dem Verf. von ZEREWITINOW wurde festgestellt, daß in dem Reaktionsprod. aus Anilin und Dichloressigsäure die Diaminosäure III. und nicht die Verb. II. vorlag. — Fällt man die alkoh. Lag. der *p,p*-Diaminodiphenylelessigsäure mit Ä., so erhält man eine der ursprünglichen isomeren β -Modifikation in gelben Flocken, die sich an Luft oberflächlich dunkelbraun färben u. dann in klebriges, schwärzlich gefärbtes Öl übergehen. Dieses wandelt sich beim Stehen über H_2SO_4 in die stabile α -Modifikation um.

Dichloressigsäure und o-Toluidin geben nach den früheren Unterss. des Vf. die o-Methylaminophenyl-o-toluidoessigsäure (Formel analog II.). Diese geht beim Erhitzen mit HCl unter CO_2 -Abspaltung in das *m,m*-Dimethyl-*p,p*-diaminodiphenylmethan, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, über. Da das ursprüngliche Reaktionsprod. durch Best. der aktiven Wasserstoffatome als Methylaminophenyltoluidoessigsäure festgestellt worden ist, so muß bei der Einw. der HCl eine Umlagerung dieser Verb. in die isomere Säure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$ angenommen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3019–28. 26/9. [14/7.] Moskau. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Iwan Ostromisslensky, Über die Einwirkung der Glyoxylsäure, bezw. der Diacetylglyoxylsäure auf Anilin und seine Homologen. Während nach BÖTTINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1558; LIEBIGS Ann. 198. 222) und HELLER (LIEBIGS Ann. 332. 277; C. 1904. II. 698) das Einwirkungsprod. von Anilin auf Glyoxylsäure als das Anilinsalz der Anilglyoxylsäure aufzufassen ist, kommt ihm nach dem Vf. die Zus. der Dianilinoessigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH})_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, zu. Sie spaltet leicht

1 Mol. Anilin ab unter B. der *Anilglyoxylsäure*, bezw. ihrer Polymerisations- oder Umwandlungsprodd. u. lagert sich beim Erwärmen mit Anilin u. seinem salzsauren Salz in die *p,p-Diaminodiphenylessigsäure* (s. vorstehendes Ref.) um. — Die *Dianilinoessigsäure* entsteht durch Eintragen von essigsaurem Anilin in eine nach DÖBNER (LIEBIGS Ann. 311. 129; C. 1900. II. 177) dargestellte Lsg. von Diacetylglyoxylsäure. Die hierbei ausgeschiedenen Krystalle färben sich beim Stehen über H_2SO_4 gelb. Nach 5-tägigem Trocknen werden sie mit Ä. extrahiert, wobei die *Anilglyoxylsäure*, $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot CO_2H$, als amorphe, gelbe M. zurückbleibt. Die S. färbt sich beim Stehen orange-gelb, zers. sich beim Erwärmen allmählich und ist wahrscheinlich ein Umlagerungs- oder Polymerisationsprod. Aus der äth. Lsg. scheidet sich die *Dianilinoessigsäure* in farblosen, am Ende zugespitzten Nadeln aus; schm. bei 88–93° unter Anilinabspaltung, erstarrt zum Teil sofort wieder u. schm. schließlich bei 140–160° unter Zers. Die Abspaltung von Anilin kann auch durch Erwärmen mit verd. Essigsäure bewirkt werden.

Bei der Einw. von p-Toluidin auf Glyoxalsäure entsteht nach BÖTTINGER (Arch. der Pharm. 233. 100) neben anderen Prodd. das p-Tolyl-p-methylmesatin. Die B. dieser Verb. beruht auf der Umlagerung der primär entstandenen Di-p-toluidioessigsäure. — *Di-p-toluidioessigsäure*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CO_2H$, erhält man analog der Anilinverb. aus p-Toluidin und Glyoxylsäure, bezw. seinem Diacetat; farblose, krystallinische Körnchen, schm. bei ca. 96° unter Rotfärbung u. Toluidinabspaltung, sll. in A., unl. in Ä., färbt sich beim Stehen rot. — Der *Äthylester*, $C_{16}H_{17}O_2N_2 \cdot C_2H_5$, wird aus der nach TAFEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3187; C. 1904. II. 1108) gewonnenen Lsg. von Glyoxylsäureester und essigsaurem p-Toluidin erhalten; Krystalle aus wss. A.; zers. sich in Lsg. oberhalb 50°; F. 170°. — Der Ester erleidet unter der Einw. von freien Mineralsäuren die HOFMANNsche Umlagerung und geht hierbei in das p-Tolyl-p-methylmesatin, bezw. dessen Zersetzungsprodd., das *p-Methylisatin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \\ < \\ NH \end{matrix} > CO$, über. Letzteres erhält man, wenn man den Ester, mit Sand gemischt, in rauchende, auf 50° erwärmte H_2SO_4 einträgt, die mit H_2SO_4 von 66° Bé. verd. Lsg. auf Eis gießt, nach mehrwöchigem Stehen abfiltriert, das Filtrat mit $Ba(OH)_2$ alkal. macht, nach Entfernung des nicht gebundenen Baryts mittels CO_2 einengt u. mit verd. HCl aufkocht. — Das Methylisatin entsteht auch direkt aus dem obigen Ester bei längerem Kochen mit verd. Mineralsäuren an der Luft. Der F. des p-Methylisatins liegt bei 184°, nicht wie früher angegeben, bei 187°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3029–34. 26/9. [14/7.] Moskau. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

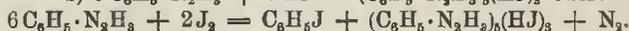
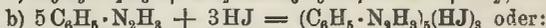
E. Wedekind, *Über quartäre Phenacylammoniumsalze*. 34. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom. (33. Mitteilung s. S. 863.) Phenacylammoniumsalze lassen sich ziemlich leicht gewinnen, wenn man 1 Mol. Tertiärbase auf 1 Mol. ω -Bromacetophenon bei Zimmertemperatur einwirken läßt und dafür sorgt, daß auch beim Auflösen des Bromids in der Base die Temperatur 30–40° nicht überschreitet. Vf. hat speziell die asymmetrischen Phenacylammoniumbasen vom Typus $(R_1)(R_2)(R_3)(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)N \cdot OH$ studiert, in der Hoffnung, sie mittels der üblichen Methoden in die optischen Komponenten zerlegen zu können. Dies ist jedoch bisher nicht gelungen, obwohl sich das betreffende d-Campfersulfonat als wesentlich beständiger erwies, als das Bromid, aus dem es bereitet wurde.

Zur Darst. von *Phenacyldimethylphenylammoniumbromid*, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)(CH_3)_2 \cdot (C_6H_5)N \cdot Br$, löst man unter sehr gelindem Erwärmen ω -Bromacetophenon in Dimethylanilin und läßt 48 Stdn. stehen. Das Salz beginnt zwischen 100 und 110° zu sintern und zers. sich, unter lebhafter Gasentw., zwischen 115 und 125°, je nach Schnelligkeit des Erhitzens; l. in A., Aceton u. lauwarmem W.; beim Kochen der

wss. Lsg. tritt Geruch nach Dimethylanilin auf; durch Schütteln der wss. Lsg. mit Ag_2O erhält man die stark alkal. reagierende Lsg. der Ammoniumbase. — Chloroplatinat, kleine, gelbliche Prismen aus HCl ; das Chloraurat krystallisiert schlecht. — *Phenacylbenzylmethylphenylammoniumbromid* (F. Oberheide), $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ONBr}$, aus Methylbenzylanilin und Phenacylbromid; Nadeln aus A.-Ä.; zers. sich bei 149 bis 150°. — *Phenacyläthylmethylphenylammoniumbromid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ONBr}$ (dargestellt von O. Wedekind), aus Methyläthylanilin und Bromacetophenon; Krystalle aus wenig sd. A.; zers. sich gegen 145°. — *Phenacyläthylmethylphenylammonium-d-camphersulfonat*, $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{NS}$, Kryställchen; zers. sich bei 176°. Die Ergebnisse der erfolglosen Spaltungsverss. in Aceton + Essigester und in Aceton + Ä. sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2802—5. 26/9. [3/8.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) Jost.

G. Lockemann und E. Weiniger, *Über die Einwirkung von Halogenen und Halogenwasserstoffen auf Phenylhydrazin*. Beim Zusammenbringen von Jod und Phenylhydrazin in absol.-äth. Lsg. scheidet sich unter geringer Gasentw. fast momentan *Pentakisphenylhydrazintrisjodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)_3(\text{HJ})_3$, aus; farblose, dünne Krystallblättchen; F. 137°; sl. in W.; zll. in A.; unl. in Ä.; aus der alkoh. Lsg. wird durch Ä. das n. Salz (s. u.) abgeschieden. — Ein im Großen angestellter Vers. gab Aufklärung über die Rk.; nach dem Aufhören der Gasentw. filtrierte man ab, verdampfte den Ä. und unterwarf den öligen Rückstand der fraktionierten Dest. Dabei ergab sich eine kleine Fraktion vom Kp. 62—82° (Benzol) und eine größere vom Kp. 175—200°, die hauptsächlich Jodbenzol enthielt, welches man durch Darst. des p-Nitrojodbenzols identifizierte.

Als Hauptreaktionsprodd. ergeben sich also, neben Pentakisphenylhydrazintrisjodid, Jodbenzol und N_2 :

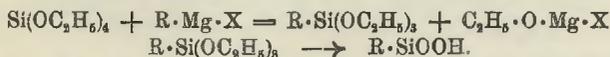


Das entspricht dem durch Titration gefundenen Verhältnis von 3 Phenylhydrazin : 2 Jod. — Die Rk. verläuft in absol.-äth. Lsg. unabhängig von den angewandten Substanzmengen. — Leitet man HJ-Gas (aus Phosphorjodür und W.) in eine gut gekühlte Lsg. von überschüssigem Phenylhydrazin in absol. Ä., so entsteht als hauptsächliches Reaktionsprod. *Monophenylhydrazinmonohydrojodid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3, \text{HJ}$, als weißer Nd.; farblose Blättchen aus A. durch Ä.; F. 165°. Das aus dem Pentakisphenylhydrazintrisjodid durch Umkrystallisieren aus A.-Ä. erhaltene Prod. (s. o.) ist mit diesem identisch. — *Bisphenylhydrazinmonohydrojodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)_2(\text{HJ})$, entsteht, wenn nur etwa $\frac{1}{4}$ der theoretischen Menge HJ in die Phenylhydrazinlsg. eingeleitet wird; farblose Nadelchen durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A.-Ä.; F. 132°. Das n. wie das zweifach-basische Jodhydrat sind in W. sl. — Ein Gemisch des n. Salzes (165°) mit der zweifachen molekularen Menge des basischen Salzes (132°) zeigt ungefähr denselben F. (137°) wie das durch Einw. von J auf Phenylhydrazin entstehende Pentakisphenylhydrazintrisjodid.

Beim langsamen Hinzutropfenlassen von trockenem Brom zu Phenylhydrazin in gekühltem Ä. scheidet sich *Pentakisphenylhydrazintrisjodbromid*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)_3(\text{HBr})_3$, als weißer, krystallinischer Nd. aus; F. 194—197°; sl. in W.; in A. etwas schwerer l. als das Jodprod.; wird aus A. durch Ä. als n. Bromhydrat (218°) gefällt. Letzteres Salz, das *Monophenylhydrazinmonohydrobromid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3, \text{HBr}$, erhält man auch durch Einleiten von überschüssigem HBr in die äth. Lsg. von Phenylhydrazin; farblose Blättchen aus A. durch Ä.; F. 218° (BROCHE: 204°, PONZIO: 212°); sl. in W.; weniger ll. in A. — *Bisphenylhydrazinmonohydrobromid*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)_2(\text{HBr})$;

durch Einw. von HBr auf die 4-fache molekulare Menge Phenylhydrazin; nadel-förmige Krystalle (nicht ganz rein); F. 183° (ALLAIN LE CANU: 195°). — Alle diese Salze geben durch Umkrystallisieren aus A.-Ä. das n. Bromhydrat vom F. 218°. — Bei den Verss., Chlor und HCl auf *Phenylhydrazin* in Ä., Bzl., A., bei Ausschluß und in Ggw. von W., in den verschiedensten Mengenverhältnissen einwirken zu lassen, erhielt man stets das n. *Chlorhydrat*; seidenglänzende Blättchen; F. 243°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3102—8. 26/9. [15/8.] Leipzig. Inst. von E. BECKMANN. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) JOST.

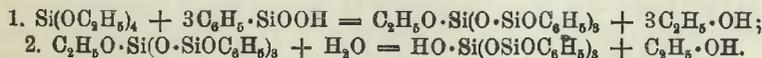
Eugen Khotinsky und Basile Seregenkoff, *Über die Einwirkung der magnesiorganischen Verbindungen auf den Orthokieselsäureäthylester*. Der Orthokieselsäureäthylester verhält sich den Organomagnesiumverb. gegenüber in derselben Weise wie der Orthokohlensäureester; nur eine Äthoxylgruppe wird durch ein organisches Radikal ersetzt, und es bildet sich ein Orthoester, der bei der Verseifung in die entsprechende Säure übergeht:



Auch bei Anwendung eines Überschusses der Mg-Verb. gelingt es nicht, mehr als eine Äthoxylgruppe zu ersetzen. — Gleichzeitig entstehen bei der Rk. Kondensationsprod. aus mehreren Molekülen des Siliciumderivates, besonders, wenn man das Rk.-Prod. vor dem Zerlegen durch W. längere Zeit erwärmt. Unter den Prod. der Behandlung von Phenylmagnesiumbromid mit Orthokieselsäureester fand sich z. B. die POLISSche Trisilicobenzoylkieselsäure. Bei Naphthalin wurden analoge Verb. nicht beobachtet; das Si verliert die Eigenschaft, Kondensationsprodukte zu liefern, wenn der Rest des Moleküls genügend schwer ist.

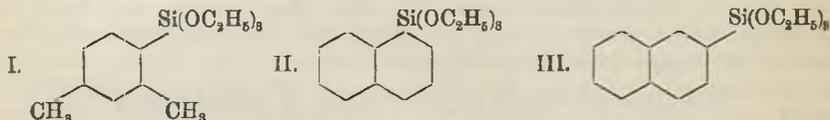
Sämtliche Verss. wurden unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit in einem kontinuierlichen Strome von trockenem H_2 ausgeführt. Die besten Resultate ergeben sich, wenn man die Lsg. des Orthokieselsäureesters in Ä. allmählich zur k. äth. Lsg. der Mg-organischen Verb. zusetzt, 10–15 Min. erwärmt und mit 50%ig. Essigsäure zers. — *Orthosilicobenzoesäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, aus Mg und Brombenzol + wenig Jod in Ä. u. *Orthokieselsäureäthylester* in Ä. (unter Kühlung zugesetzt); Kp. 232–234°. Der Ester ist mit dem von LADENBURG auf anderem Wege gewonnenen identisch; nur dürfte der Geruch nicht als „aromatisch und stechend“, sondern als angenehm ätherisch zu bezeichnen sein. — Durch Verseifung dieses Orthoesters mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) in der Kälte entsteht *Silicobenzoesäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SiOOH}$; man kann sie auch gewinnen aus dem Rk.-Prod. von mehr als einem Mol. Phenylmagnesiumbromid auf 1 Mol. Orthokieselsäureester durch Zers. mit H_2SO_4 . Die (gleichfalls mit der LADENBURGsehen identische) S. schmilzt bei 92°; unl. in W.; l. in A., Ä., Bzl. und wss., sowie alkoh. Alkalien.

Als Rückstand bei der fraktionierten Dest. des Orthosilicobenzoesäureesters bleibt *Trisilicobenzoylkieselsäure*, $\text{HO} \cdot \text{Si}(\text{O} \cdot \text{SiO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$; weißes Pulver aus Ä. beim Verdunsten; weder schmelzbar, noch flüchtig; unl. in Bzl. und Lg.; fast unl. in A.; l. in Alkalien; scheint mit der von POLIS beschriebenen Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{Si}_4$ identisch zu sein. Man erhält die Substanz auch bei längerem Erwärmen des Rk.-Prod. von Phenylmagnesiumbromid und Si-Ester u. Zers. mit H_2SO_4 . Die Bildung wird veranschaulicht durch:



Orthosilicoxylylsäureäthylester (I.), aus Jod-m-xylol, Mg- u. Si-Ester in Ä.; farblose Fl. von angenehmem Geruch; Kp. 268–271°; unl. in W.; ll. in Bzl., Lg., A.

und Ä. — Durch Verseifung mit HJ entsteht *Silicoxylylsäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{SiOOH}$; grauweißes Pulver aus Bzl. durch Lg.; F. 118—121°; ll. in Bzl. und Ä.; wl. in A.; unl. in W. und Lg.; l. in wss. oder alkoh. KOH. — *Trisilicoxylyloxykieselsäure*, $\text{HO}\cdot\text{Si}[\text{O}\cdot\text{SiO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_3$; im Rückstand der Dest. des Orthosilicoxylylsäureesters; grauweißes, unschmelzbares, nicht flüchtiges Pulver; unl. in Bzl., Lg., A., W.; l. in Ä. und in Alkalien. — α -*Orthosiliconaphthoesäureäthylester* (II.) aus α -Bromnaphthalin, Mg- und Si-Ester; Fl. von angenehmem Geruch; Kp. 293—295°; l. in A., Ä.; unl. in W. — α -*Siliconaphthoesäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SiOOH}$; durch Verseifung des Esters mit HJ; grauweißes Pulver aus sd. Benzol durch Lg.; erweicht bei 225°; F. 239°; ll. in Bzl., Ä.; wl. in A.; unl. in W. und Lg.; ll. in konz. Alkalien. — Durch Verseifung des Orthoesters mit konz. H_2SO_4 entsteht das *Sulfoderivat*, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SiO}_2\text{H})\text{SO}_3\text{H}$; F. 88—90°; unl. in W.; ll. in A., Bzl. und in Alkalien. —



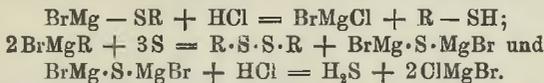
β -*Orthosiliconaphthoesäureäthylester* (III.); schwere Fl. von angenehmem Geruch; Kp. 270—273°; ll. in A., Ä.; unl. in W. — β -*Siliconaphthoesäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SiOOH}$; durch Verseifung mit HJ; grauweißes Pulver; F. 248—250°; unl. in W.; wl. in A.; l. in Bzl., Ä. und in Alkalien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2946—53. 26/9. [5/8.] Jost.

O. Hinsberg, *Darstellung und Konstitution von Disulfiden und Disulfoxyden*. Organische Sulfide lassen sich anscheinend ganz allgemein durch H_2O_2 in Sulfoxyde überführen. Auch Disulfide, $\text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{R}$, nehmen allgemein mit H_2O_2 in der Kälte zwei O-Atome auf. Den Oxydationsprodd., *Disulfoxyden*, von denen Formulierung $\text{R}\cdot\text{SO}\cdot\text{SO}\cdot\text{R}$ (I.) und $\text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{R}$ (II.) zur Diskussion stehen, kommt unzweifelhaft primär Formulierung I. zu, da zweiwertiger S durch H_2O_2 , wenigstens bei Zimmer-temp., nur zur SO-Gruppe (Sulfoxyden), nicht zu Sulfonen oxydiert wird. Diese Gruppe $\text{R}\cdot\text{SO}\cdot\text{SO}\cdot\text{R}$ ist ziemlich stabil, eine Umwandlung in Thioesterverb. II. kann man aber vielleicht beim Kochen derselben mit alkoh. Kali annehmen, wobei Disulfide u. andere Körper entstehen: $\text{R}\cdot\text{SO}\cdot\text{SO}\cdot\text{R} \rightarrow \text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{R} \rightarrow \text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{R}$. — Das *p,p*-*Dithioacetanilid* nimmt mit verd. H_2O_2 nur 1 Atom O auf zu einem Sulfoxydsulfid $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$. — Die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 109; C. 1903. I. 453) gegebene Erklärung der Entstehung von Disulfoxyden beim Kochen von *Sulfensäuren* mit verd. Mineralsäuren dürfte nun folgendermaßen ergänzt werden: $\text{R}\cdot\text{SO}\cdot\text{OH} + \text{BSOH} = \text{R}\cdot\text{SO}\cdot\text{SO}\cdot\text{R} + \text{H}_2\text{O}$.

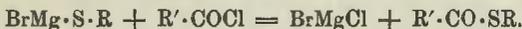
Experimenteller Teil. *Dibenzylsulfoxyd*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{SO}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; aus Benzylsulfid in Eg. und etwas mehr als der berechneten Menge H_2O_2 von 30% bei 12-stdg. Stehen in der Kälte. — *p,p*-*Diacetyldiaminodiphenylsulfoxyd*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$; aus der Acetylverb. des MEBZschen Thioanilins (F. 216°) u. 30%ig. H_2O_2 ; Blättchen (aus verd. A.), F. 278°, zers. sich einige Grade höher unter Gasentw., l. in A. u. Eg., kaum l. in Ä. — *Diphenyldisulfoxyd*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; aus Phenylsulfid, gel. in Eg., u. 2,5 Mol.-Gew. H_2O_2 von 3% beim Stehen, bis alles in Lsg. gegangen ist. — *Dibenzylsulfid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{SO}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; man löst 10 g α -Benzylsulfid in 6—8 Tln. h. Eg., kühlt rasch ab, fügt 30%ig. H_2O_2 (2,3 Mol.-Gew.) zu, läßt 24 Stdn. in Eiswasser, dann bei Zimmer-temp. stehen. Beim Kochen der Verb. mit W. macht sich ein schwach lauchartiger Geruch bemerkbar. Nebenbei entsteht eine niedriger schm. Verb. — *Diacetylaminophenylmercaptan*, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{COCH}_3$, gibt beim Krystallisieren aus

h. W. stets kleine Mengen von *Dithioacetanilid*, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2836–39. 26/9. [12/8.] Freiburg i/B.) BLOCH.

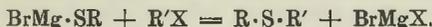
F. Taboury, *Beitrag zum Studium der aromatischen Schwefel- und Selenverbindungen*. Kurze Referate nach Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 761; C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 982; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 646. 1183; [3] 33. 836; [3] 35. 668; Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 741; C. 1903. II. 620; 1904. I. 1413; II. 98; 1905. I. 80; II. 618; 1906. II. 1119; 1907. II. 1160. Zusammenfassend ist bemerkt: Schwefel reagiert auf gemischte aromatische Organomagnesiumverbindungen. Die normale Rk. hierbei ist die folgende: $\text{BrMgR} + \text{S} = \text{BrMgSR}$. Nebenrk. ist (es wird nicht genau 1 Atom S auf 1 Mol. Organomagnesiumverb. verbraucht): Die B. von KW-stoffen $\text{R}-\text{R}$ nach $(\text{R}-\text{X})_2 + \text{Mg} = \text{MgX}_2 + \text{R}-\text{R}$. — Der geschwefelte Komplex gibt: Mit Wasser: *Thiole* und *Disulfide* nach:



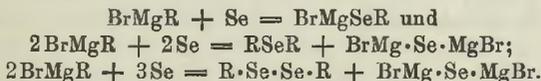
Es ist eine allgemeine Rk. zur Synthese von *Thiolen* und *Disulfiden*. R kann sein: ein einwertiger aromatischer KW-stoffrest und ein solcher, in welchem 1 Atom H durch Cl oder Br oder Alkoxy vertreten ist. Weitere Nebenprodd. können sein: KW-stoff RH, herrührend von der Zers. der Organomagnesiumverb., die nicht mit S reagiert hatte, durch W., weiter geringe Mengen Sulfid $\text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{R}$ (vgl. WUYTS, COSYNS, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 689; C. 1903. II. 564). — Mit Säurechloriden: *Ester der Thiosäuren*, $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{SH}$, nach:



Mit Alkylhalogeniden: Gemischte Sulfide $\text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{R}'$ nach:



Selen reagiert auf *Organomagnesiumverb.* nach:



Die zweite Rk. verläuft beim S in sehr geringem Maße, beim Se tritt sie in manchen Fällen besonders stark auf. — Der selenierte Komplex liefert dann: Mit Wasser: *Selenophenole*, *Selenide* und *Diselenide*:



allgemeine Rk. zur Synthese von Selenophenolen $\text{R}\cdot\text{SeH}$, Seleniden $\text{R}\cdot\text{Se}\cdot\text{R}$ und Diseleniden $\text{R}\cdot\text{Se}\cdot\text{Se}\cdot\text{R}$, worin R wieder ein einwertiger aromatischer KW-stoffrest sein kann und ein solcher, in welchem 1 H-Atom vertreten ist durch Cl, Br oder Alkoxy. Bei alkoxylierten Verb. bildet sich kein Selenid. — Mit Säurechloriden: *Ester der Selenosäuren*, $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{SeH}$. — Mit Alkylhalogeniden: *Gemischte Selenide* $\text{R}\cdot\text{Se}\cdot\text{R}'$.

Thiole und Selenophenole geben mit H_2O_2 oder Bromwasser Disulfide und Diselenide. Durch Elektrolyse in alkal. Lsg. im Anodenraum wird *Thiophenol* zu *Phenyldisulfid*, *Selenophenol* zu *Phenyldiselenid* oxydiert, durch Elektrolyse im Kathodenraum wird Phenyldisulfid zu Thiophenol reduziert, nicht aber Phenyl-diselenid. Disulfide und Diselenide werden durch naszierenden H zu alkalilöslichen Thiophenolen, bezw. Selenophenolen reduziert und können so neben den in Alkalien unl. Sulfiden und Seleniden nachgewiesen werden.

Der Brechungsindex der untersuchten Verbindungen (*Thiophenol*, *p-Methoxy-*

thiophenol, *Methylphenylsulfid*, *Äthylphenylsulfid*, *Benzylphenylsulfid*, *Benzyl-p-chlorphenylsulfid*, *Benzyl-p-xylylsulfid*, *Acetylthiophenol*, *Acetyl-p-chlorthiophenol*, *Acetyl-p-methoxythiophenol*, *Thiobenzoesäurephenylester*) vermindert sich bei ansteigender Temperatur; die Kurve der Indices bei verschiedenen Temperaturen ist eine Gerade; die Dispersion ($N_{H\beta} - N_{H\alpha}$) ist nicht konstant und vermindert sich mit der Temperatur. Die Kurve der Brechungsindices wird beim Übergang über den Erstarrungspunkt und im unterkühlten Zustand nicht geändert. — Die Werte α (Ausdehnungskoeffizienten) bei verschiedenen Temperaturen, studiert am *Methylphenylsulfid*, *Acetylthiophenol* und *Acetyl-p-methoxythiophenol* u. berechnet nach dem GLADSTONE- und DALESchen Gesetz, stimmen mit den aus den Dichten gefundenen überein. Für den gleichen Körper ändert sich α mit der Strahlung; es wird größer, wenn die Wellenlänge kleiner wird. — Für den gleichen Körper (untersucht wurden *Methylphenylsulfid*, *Acetylthiophenol*, *Acetyl-p-methoxythiophenol*) nähern sich die Werte des Ausdrucks $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$ (LORENTZsches Gesetz) der gleichen Zahl für verschiedene Strahlungen und bei verschiedenen Temp. Der Wert dieses Ausdruckes wächst für jede Strahlung mit der Temp. und wächst für die gleiche Temp., wenn die Wellenlänge kleiner wird.

Aus dem experimentellen Teil sei folgendes nachgetragen: Die *Darstellung von Organomagnesiumverb. aus aromatischen, am Kern halogenierten Verb.* wird sehr beschleunigt durch Zusatz von 1 ccm *Brom*. Der Vf. arbeitete in kleinen Portionen und ließ die mittels Br hergestellte Organomagnesiumverb. in Ä. fallen, welcher S in Suspension enthielt. — (Vgl. C. 1903. II. 620.) *Thiophenol*, C_6H_5SH , Kp.₇₆₀ 168—170°; nebenbei entstand etwas Bzl. und Diphenyl. — *o-Thiokresol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SH$ (1,2), klare Fl., Kp.₇₆₀ 194—195°; gibt mit h. H_2SO_4 blaue Färbung. — *p-Thiokresol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SH$ (1,4), glänzende Blättchen von unangenehmem Geruch (aus verd. A.), F. 42—43°; gibt mit h. konz. H_2SO_4 blaue Färbung. (Wird von H_2O_2 oxydiert zu *Di-p-kresylsulfid*, F. 46°.) Nebenprod. der Rk. ist *Di-p-dikresyl*. — *p-Thioxylenol*, $(CH_3)_2^{1,4} \cdot C_6H_3 \cdot SH$ (2), Kp.₇₆₀ 204—205°, mit Wasserdämpfen flüchtig; nebenbei entsteht *p-Xylylsulfid*, $(CH_3)_2 C_6H_3 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3 (CH_3)_2$, Krystalle (aus A.), F. 46—47°. — α -*Thionaphthol*, $C_{10}H_7 \cdot SH$, Kp.₇₆₀ 285°. — *p-Diphenylthiol*, $C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot SH$, Krystalle (aus A.), F. 111—112°, mit Wasserdämpfen flüchtig; nebenbei entsteht *p-Diphenylsulfid*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, weiße Krystalle (aus A.), F. 48—50°. — (Vgl. C. 1904. I. 1413.) Die dort angegebenen Körper: *Bromthiophenol* und *Chlorthiophenol* sind die *p-Verbb.*, *Bromthionaphthol* und *Chlorthionaphthol* die $\alpha_1 \alpha_2$ -Verbb. Nebenprodd. bei den Rkk. sind: *Di-p-bromphenylsulfid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot Br$, schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Lg.), F. 93°; daneben entsteht wenig (mit Wasserdämpfen übergendes) *Brombenzol* und *Dibrombenzol*. — *Di-p-chlorphenylsulfid*, $ClC_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 Cl$, weiße Blättchen (aus A.), F. 70—71°. — *Di-p-bromnaphthylsulfid*, $(1,4) Br \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot Br$ (1,4), schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Bzl.), F. 131—132°. — *Di-p-chlornaphthylsulfid*, $(1,4) Cl \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot Cl$ (1,4), Nadeln (aus Ä.), F. 121—122°. — (C. 1905. II. 618.) *p-Methoxythiophenol*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot SH$; mit Wasserdämpfen flüchtig; D.¹⁷ 1,140; nebenbei entsteht *Di-p-methoxyphenylsulfid*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, weiß, F. 44°. — *p-Äthoxythiophenol*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot SH$; mit Wasserdampf flüchtig; D.¹⁷ 1,107; nebenbei entsteht etwas Phenetol.

(C. 1903. II. 620 u. 1905. II. 618.) *Acetylthiophenol* (*Thioessigsäurephenylester*, *Phenylthioacetat*), $CH_3CO \cdot SC_6H_5$, schwach gelbe Fl., Kp. 228—231°; mit Wasserdampf flüchtig. — *Thiobuttersäurephenylester* (*Butyrylthiophenol*), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$, schwach gelbe Fl. von unangenehmem Geruch, Kp.₃₀ 210—212°; mit Wasserdampf flüchtig. — *Acetylthio- α -naphthol* (*Thioessigsäure- α -naphthylester*),

$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, schwach gelbe Fl., Kp.₂₅ 200—203°. — Die schon beschriebenen Verbb. *Bromphenylthiobenzoat*, *Chlorphenylthiobenzoat*, *Brom-* und *Chlornaphthylthiobenzoat* sind die *p*-, resp. α -Verbb. — *p*-*Chlorphenylthioacetat*, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, Prismen (aus A.), F. 39—40°, Kp.₆₅ 153—154°; mit Wasserdämpfen flüchtig. — (C. 1905. I. 80): *Benzyl-p*-xylylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{1,4}$, weiße Prismen (aus A.), F. 35°, Kp.₁₅ 195—200°.

Selenverbindungen: (C. 1903. II. 620; 1904. I. 413; 1906. II. 1119). *Phenyl-diselenid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Se}\cdot\text{Se}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, gelbe Krystalle, F. 62°; *Phenylselenid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$, Kp.₅₅ 198—200°, D.₂₅ 1,323; *Phenylseleniddibromid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeBr}_2$, orangefarbene Nadeln (aus A.), rubinrote Krystalle (aus Chlf.), F. gegen 140°. — *p*-*Äthoxyphenylselenobenzoat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{Se}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, weiße Nadeln (aus Lg.), F. 97°.

Nachstehende Verbb. sind aus dem betreffenden Thiophenol mit H_2O_2 oder Bromwasser dargestellt: *Di-o-kresylidsulfid*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, Blättchen (aus A.), F. 38—39°. — *Di-p-äthoxyphenyldisulfid*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, Nadeln (aus A.).

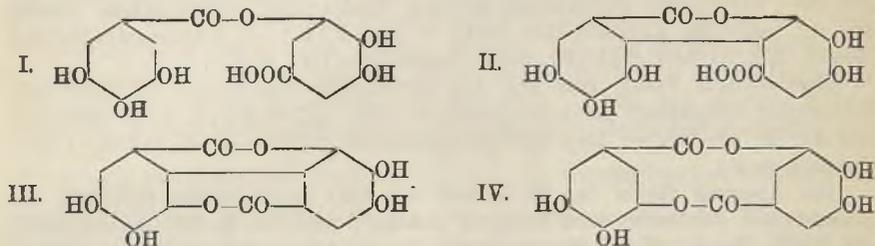
Die Analysen führte der Vf. mittels mit CuO imprägniertem Bimsstein, die Schwefel- und Selenbest. nach PEARSON (Ztschr. f. anal. Ch. 9. 271) mittels HNO_3 und KClO_3 durch. Bei letzteren brachte er die abgewogene Substanz in einen Kolben mit flachem Boden, fügte 100 ccm HNO_3 zu, erhitzte schwach auf dem Sandbad, warf dann sulfatfreies KClO_3 in kleinen Portionen unter Schütteln hinein und kochte noch etwa 20—25 Minuten. Bei Se durfte nicht über 80° gegangen werden. (Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 5—66. September. Lab. de Chimie de la Fac. des Sciences de l'Univ. de Poitiers.) BLOCH.

Heinrich Goldschmidt, *Über Alkylierungsgeschwindigkeiten*. Der Vf. hat sich seit einer Reihe von Jahren mit mehreren Mitarbeitern mit der Frage der Alkylierungsgeschwindigkeiten beschäftigt, z. B. mit der Reaktionskinetik der folgenden Rk. (*Benzaldoxim*): $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNOH} + \text{NaOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CHNOC}_2\text{H}_5 + \text{HJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Das Oxim besitzt schwach sauren Charakter und bildet daher ein Na-Salz, welches seinerseits elektrolytisch dissoziiert ist. Es ist daher nicht ohne weiteres klar, ob das freie Oxim, das ungespaltene Na-Salz oder dessen Anion alkyliert wird. Diese Frage läßt sich jedoch durch Geschwindigkeitsmessungen entscheiden. Durch Variation der reagierenden Bestandteile wurde gefunden, daß das Anion des Na-Salzes als reagierender Bestandteil aufzufassen ist. In gleicher Weise wurde festgestellt, daß nicht etwa ein Spaltstück des Jodmethyls, etwa das Ion C_2H_5^- , mit dem Anion des Oxims zusammentritt, sondern das ganze Molekül $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, daß sich also primär ein komplexes Ion bildet, welches dann in den neutralen Ester und Jodion zerfällt.

Es wurden nunmehr die Alkylierungskonstanten von *Antialdoximen*, *Synaldoximen*, *Ketoximen* und entsprechender Thioverbb. bestimmt. Hierbei ergab sich, daß der Wert der Geschwindigkeitskonstanten nur davon abhängt, ob die Alkylgruppe an ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom tritt, so daß also Antialdoxime und Ketoxime stets mit der gleichen Geschwindigkeit alkyliert werden, während Synaldoxime, die Stickstoffäther liefern, und Thioverbb. andere Geschwindigkeiten zeigen. Drängt man auf geeignete Weise die Alkoholyse der Na-Salze vor der Alkylierung zurück, so wird die Übereinstimmung innerhalb der einzelnen Gruppen noch besser. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 581—85. 11/9. [30/5.*] Votr. Hauptvers. der Deutschen Bunsen-Gesellsch. Wien-Kristiania.) SACKUR.

M. Nierenstein, *Zur Konstitutionsfrage des Tannins. IV.* (III. Abhandlung siehe: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 77; C. 1908. I. 824.) Vf. hat in dem Wasserstoffperoxyd eine Oxydationsmittel gefunden, bei dem eine eventuelle Aufspaltung

des Tannins in Gallussäure, die bekanntlich bei der Oxydation mittels Kaliumpersulfat in Ggw. von konz. H_2SO_4 in essigsaurer Lsg. Ellagsäure liefert, abgeschlossen ist. Die *Oxydation des Tannins* (I.) mittels H_2O_2 verläuft zum Teil bis zur Ellagsäure III., bleibt aber auch zum Teil bei der *Pentaoxybiphenylmethyloildcarbonsäure* II. stehen. Andererseits wurde Acetyltannin nach EINHORN, PFEIFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2951; C. 1901. II. 1002) in Tetraacetyldigallid IV. übergeführt, das seinerseits bei der Oxydation mit H_2O_2 und darauffolgender Behandlung mit Essigsäureanhydrid Tetraacetyl ellagsäure III. bildete.



Experimenteller Teil. Beim 2-stdg. Kochen von Handelstannin in W. mit H_2O_2 am Steigerrohr färbt sich die Lsg. rot, u. es scheidet sich ein rötliches Pulver ab, das aus Pyridin *Ellagsäure*, $C_{14}H_6O_8$ (III.), liefert; die Mutterlauge setzt, zur Hälfte eingengt, nach einigen Tagen die *Pentaoxybiphenylmethyloildcarbonsäure*, $C_{14}H_6O_9$ (II.), ab, für die Vf. den Namen *Luteosäure* vorschlägt; rötlichbraune Nadeln, die aus Pyridin u. Eg. in Rosetten kristallisieren; langsam erhitzt, bräunt sie sich bei 305° u. zers. sich unter Gasentw. bei $338-342^\circ$; sie ist l. zum Unterscheid von der Ellagsäure mit rötlichbrauner Farbe in Alkali und in k., mit CO_2 gesättigter Sodalsg., mit gelber Farbe unter B. von Ellagsäure in konz. H_2SO_4 ; sie gibt die GRIESSMEYERSche Rk. etwas schwächer als die Ellagsäure und geht beim Erwärmen mit 10%ig. Sodalsg. in letztere über. Acetylierungsvers. führten zur Tetraacetyl ellagsäure, resp. Ellagsäure. Die Carboxylgruppe konnte nach FITTIG u. BINDER (LIEBIGS Ann. 195. 137 [1879]) eliminiert werden, indem die in Pyridin gel. Luteosäure mit 10 ccm HJ (D. 1,96) versetzt und dem zerstreuten Tageslicht exponiert wurde; nach 5 Tagen war die Ausscheidung des *Pentaoxybiphenylmethyloilds*, $C_{14}H_6O_7$, beendet; $C_{14}H_6O_7(C_2H_5O)_2$ (vgl. S. 244), F. $259-262^\circ$. — *Tetraacetyldigallid*, $C_{14}H_4O_8(C_2H_5O)_4$ (IV.), B. durch Versetzen von Acetyltannin, gel. in Pyridin, mit phosgenhaltigem Pyridin unter Kühlung, Kochen des Reaktionsprod. in Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler und Füllen mit A.; Nadelchen, aus A. und Essigsäure, F. $130-132^\circ$, die sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe lösen. Bei der Oxydation durch Kochen mit H_2O_2 am Rückflußkühler in A. entsteht Ellagsäure, bei der Verseifung durch Kochen mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 in A. *Gallussäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3015-19. 26/9. [27/7.] Liverpool. Runcorn Research Lab. School of Tropical Medicine.)

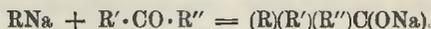
BUSCH.

K. Feist, Über das Tannin. Da Handelstannin nach PELOUZE dargestellt wird unter Verwendung von W., W. jedoch Tannin spaltet, u. letzteres durch Spaltstücke verunreinigt wird, so hat der Vf. Tannin unter Ausschluß von W. hergestellt. Er extrahierte getrocknete und gepulverte türkische Galläpfel nacheinander mit Chlf., Bzl. und Ä. bis zur jedesmaligen Erschöpfung. Der Ä. nahm kleine Mengen eines gelblichen Körpers auf, der beim Verdunsten zurückblieb und aus Aceton u. Chlf. kristallisiert werden konnte. Nahm der Ä. nichts mehr auf, so verwendete der Vf. Chlf. als Lösungsmittel, in welches das Tannin hineinging. Der aus Ä. erhaltene Körper war optisch aktiv, $[\alpha]_D = +10,6^\circ$ in 5%ig. Acetonlsg., hat F. 233° unter

215° auf Tonscherben, so wird das *m*-Chloracetylbenzylcyanid aufgesogen, während die isomere *o*-Verb. krystallinisch zurückbleibt. Die *m*-Verb. wird, wie oben, durch Extrahieren mit Bzl. isoliert. — *p*-Chloracetylbenzylcyanid. Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 93°; ll. in A., Ä., Bzl., weniger in Lg. — *m*-Verb., C₁₀H₈ONCl. Öl, Kp₂₅ 210 bis 215°; ll. in Ä., A., Chlf., Bzl., unl. in Lg. — *o*-Verb., C₁₀H₈ONCl. Nadeln aus W., F. 47°; ll. in Ä., A., Eg.; wl. in W. — Die Ketone geben bei der Oxydation mit alkal. H₂O₂-Lsg. die entsprechenden Phthalsäuren. — Beim Erhitzen von *p*-Chloracetylbenzylcyanid mit rauchender HCl im Rohr auf 120–130° entsteht die *p*-Chloracetylphenyllessigsäure, CH₂Cl·CO·C₆H₄·CH₂·CO₂H. Krystalle aus Bzl., F. 130°, unl. in Lg.; sonst meist ll. — Äthylester, aus der S. in A. durch HCl erhalten. — Erwärmt man das *p*-Chloracetylbenzylcyanid mit rauchender HNO₃ auf 40–50°, so erhält man die Nitro-*p*-chloracetylphenyllessigsäure, CH₂Cl·CO·C₆H₃(NO₂)·CH₂·CO₂H; gelbe Nadeln aus W., F. 149°, unl. in Chlf. und Lg.; l. in A., Ä., Eg., W., Bzl.; ll. in NaOH mit blauer Farbe, die beim Erwärmen in Gelb übergeht; wird durch Permanganat in H₂SO₄-Lsg. zu 2-Nitro-1,4-phthalsäure oxydiert. — Beim Erhitzen von *p*-Chloracetylbenzylcyanid mit rauchender HNO₃ auf 70–100° entsteht die Glyoxylnitrophenyllessigsäure, CO₂H·CO·C₆H₃(NO₂)·CH₂·CO₂H; weißgelbe Nadeln aus Ä., F. 214°; l. in W., A., Ä., Eg., weniger l. in Bzl., fast unl. in Chlf., Lg. u. CS₂, l. in Laugen mit blauer, in NH₃ mit gelber Farbe; wird durch H₂O₂ zu Nitroterephthalsäure oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3046–50. 26/9. [15/8.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

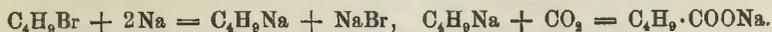
N. Lepeschkin, *Über Isomerisierungserscheinungen bei der Darstellung des Cadinens*. (Vorläufige Mitteilung.) Cadinendichlorhydrat zers. sich beim Erwärmen zu Cadinen vom Kp₂₀ 148–149°; D₂₀⁴ 0,9172, n_D²⁰ = 1,5107, [α]_D = –111,28°; bei längerem Erwärmen auf 180–200° isomerisiert es sich, wobei ein Sesquiterpen vom Kp₂₀ 145–148°, D₂₀⁴ 0,9061, n_D²⁰ = 1,5041, [α]_D = –2,80°, erhalten wurde. — Beim Erwärmen mit Eg. findet gleichfalls Isomerisierung statt. — Zur Darst. von reinem Cadinen empfiehlt es sich, Cadinendichlorhydrat mit Natriumalkoholat zu behandeln; Kp₉₀ 149°; Kp. 271–272°; D₂₀⁴ 0,9183; n_D²⁰ = 1,5073; [α]_D = –110,96°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 698–99. 20/5. [7/3.] Moskau) LUTZ.

Paul Schorigin, *Synthesen mittels Natrium und Halogenalkylen*. Bei Einw. von Na reagieren die Halogenalkyle mit Säureestern und Säurechloriden in derselben Weise wie die komplexen magnesiumorganischen Verbb. (vgl. SCHORIGIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3111; C. 1907. II. 812). Im Anschluß hieran hat Vf. das Verhalten der Ketone gegen Alkylhalogenide + Natrium studiert. — Auch hier verläuft die Rk. so, als ob sich Na-Alkyle intermediär bildeten; es lassen sich tertiäre Alkohole oder deren Anhydratationsprodd. isolieren:

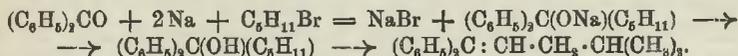


Gleichzeitig verlaufen noch mehrere andere Rkk., z. B. die B. von aliphatischen KW-stoffen im Sinne der WURTZschen Synthese, sowie von Einw.-Prodd. des Na auf die Ketone. In jedem Falle beobachtet man beträchtliche Mengen hochsd. Prodd.; die Ausbeute an tertiärem A. beträgt nur 5–10% der Theorie. — Die Frage über die bei den Synthesen von FITTIG und WURTZ auftretenden blauen Substanzen ist noch unentschieden; zweifellos liegen anorganische Körper vor. Vf. widerlegt die Auffassung von KRAFFT u. GÖTTIG, wonach diese Prodd. als metallorganische Natriumverbb. aufzufassen sind; z. B. spricht die relative Beständigkeit der Verbb. dagegen. Auch die blaue Farbe kann nicht als Stütze der Hypothese dienen, da beispielsweise Natriumphenyl nur hellbraun, und die Doppelverb. von Natriumäthyl und Zinkäthyl farblos ist.

Wären die blauen Körper die wahren metallorganischen Na-Verbb., so müßten sie mit trockener CO_2 unter B. der entsprechenden SS. energisch reagieren; in Wirklichkeit zeigen sie sich aber vollkommen indifferent. — Bei Gelegenheit dieser Verss. wurde in Ggw. von Isobutylbromid die B. geringer Mengen *Isovaleriansäure* beobachtet, die jedoch unabhängig von den blauen Substanzen verläuft:



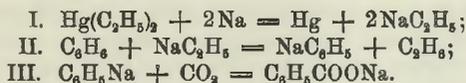
Isoamylbromid lieferte gleichfalls eine mit Wasserdämpfen flüchtige S.; Äthyljodid dagegen keine Spur von Propionsäure. Führt man die Verss. statt in Ä. in Bzl. aus, so erhält man in beiden Fällen kleine Mengen Benzoesäure (vgl. das folgende Ref.); letztere entsteht nicht bei Einw. von CO_2 auf Bzl. + Na. — Durch Einw. von Isoamylbromid auf *Benzophenon* in absol. Ä. bei Ggw. von Na erhält man ein Rk.-Prod., aus welchem sich schließlich durch wiederholte fraktionierte Vakuumdest. *1,1-Diphenyl-4-methylpenten-1* (*Diphenylisobutyläthan*) isolieren läßt:



Es ist eine farblose Fl.; Kp_{16} 178°; D_4° 0,9907; D_{25}^{35} 0,9725; $n_D^{17,5} = 1,57463$; Mol.-Refr. 79,7 (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$) = 7:78).

Diphenyläthylcarbinol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)$, durch Einw. von Äthyljodid auf Benzophenon in trockenem Bzl. bei Ggw. von Na; farblose Krystalle aus A.; F. 94 bis 95°; Kp_{17} 175–180°; die Mol.-Gew.-Best. wurde in Eg. nach der Gefrierpunktmethode ausgeführt. — Läßt man Na auf ein Gemisch von Acetophenon und Isoamyljodid, bezw. -bromid in Bzl. bzw. Ä. einwirken, so bildet sich *Phenylisoamylmethylcarbinol*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$, farblose Fl.; Kp_{18} 135–137°; D_4° 0,9608; D_{20}^{30} 0,9450; $n_D^{19} = 1,50596$; Mol.-Refr. 60,31 (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$) = 3:60,17). — Zum Schluß gibt Vf. eine Beschreibung der Versuche, welche angestellt wurden, um die *Einw. von Kohlensäure auf ein Gemisch von Natrium und Isobutyl-*, bezw. *Isoamylbromid* festzustellen. Die bei Anwendung von Isobutylbromid in Ä. entstehende *Isovaleriansäure* wurde als Ag-Salz, $\text{Ag}\cdot\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$, analysiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2711 bis 2717. 26/9. [1/6.] Moskau. Chem. Lab. d. K. Techn. Hochschule.) JOST.

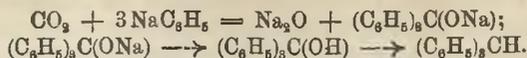
Paul Schorigin, *Neue Synthese aromatischer Carbonsäuren aus den Kohlenwasserstoffen*. Durch Einw. von CO_2 auf ein Gemisch von Natrium- u. Quecksilberalkyl in Ä. entsteht die entsprechende Fettsäure: $\text{HgR}_2 + 2\text{Na} = \text{Hg} + 2\text{NaR}$; $\text{NaR} + \text{CO}_2 = \text{R}\cdot\text{COONa}$ (vgl. das folgende Ref.). Verwendet man jedoch anstatt des Ä. trockenes Bzl. als Lösungsmittel, so bilden sich neben der Fettsäure beträchtliche Mengen Benzoesäure (vgl. vorstehendes Ref.). Das Hg-Diäthyl kann bei dieser Rk. durch Zinkdiäthyl ersetzt werden. Die Rk. verläuft in folgenden Phasen:



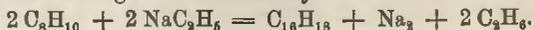
Bei Ausdehnung des Verf. auf andere aromatische KW-stoffe zeigte sich, daß, unter Anwendung von Quecksilberdiäthyl, SS. mit der Carboxylgruppe in der Seitenkette entstehen. Benutzt man Zinkdiäthyl, so bilden sich aus Toluol neben Phenyllessigsäure auch die Toluylsäuren, von denen die p-S. in fast reinem Zustande isoliert wurde; der Eintritt des Carboxyls erfolgt in diesem Falle also auch in den Kern.

Außer den SS. entstehen bei dieser Rk. auch neutrale Prodd.; z. B. erhielt

man bei den Verss. mit Bzl. Triphenylmethan, das durch Triphenylcarbinol verunreinigt war:



Ein bei den Verss. mit Äthylbenzol isolierter KW-stoff $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ entsteht wahrscheinlich unter Mitwirkung von Natriumäthyl:



Verss., die man mit Hexahydrobenzol u. Diisooamyl anstellte, um die Anwendbarkeit der Methode zu prüfen, gaben ein negatives Resultat. — Preßt man Natriumdraht in Bzl., verdrängt die Luft durch CO_2 , gibt Hg-Diäthyl hinzu und erwärmt mehrere Stunden unter stetigem Durchleiten von CO_2 , so bildet sich *Benzoesäure*; Ausbeute 12% der Theorie. Ein anderer in kleiner Menge hierbei entstandener Körper besteht wahrscheinlich aus verunreinigtem *Triphenylmethan*. — Für die Darst. von *Phenylelessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, bringt man Na, Hg-Diäthyl, Toluol u. CO_2 in Rk.; farblose Blättchen; F. 76,5°. — Bei Anwendung von Zinkäthyl läßt sich schließlich durch fraktionierte Krystallisation aus h. W. neben der leichter l. *Phenylelessigsäure* die wl. *p-Toluylessigsäure* isolieren; F. 175—178°. — *m-Toluylessigsäure*, $\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, aus Natrium, Quecksilberdiäthyl u. trockenem *m-Xylol* unter Einleiten von CO_2 ; Krystalle; F. 60,5—61,5°. — Quecksilberdiäthyl, Natrium, Äthylbenzol u. CO_2 liefern *Hydratropasäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$; Kp. 267—273°; erstarrt nicht bei -20°. Analysiert wurde auch das Ag-Salz, $\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$. — Neben dieser S. enthalten die Reaktionsprodd. noch einen *KW-stoff* $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$; farblose Fl. von schwachem, süßlich-aromatischem Geruch; Kp.₁₃ 161—163°; D.₄ 0,9858; D.₂₅ 0,9685. Das Mol.-Gew. wurde in Eg. nach der Gefrierpunktmethode bestimmt. Der KW-stoff ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2723—28. 26/9. [1/6.]) JOST.

Paul Schorigin, *Über die Natriumalkylverbindungen und über die mit ihrer Hilfe ausgeführten Synthesen*. Zwecks weiterer Begründung seiner Ansichten über den Verlauf verschiedener Synthesen mittels Na und Halogenalkylen (vgl. vorsteh. Referat) hat Vf. die verwendeten Natriumalkyle auf anderem Wege als sonst dargestellt, und zwar nach BUCKTON (LIEBIGS Ann. 112. 220) durch Einw. von Na auf Hg-Alkyl: $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{Na} = 2\text{NaC}_6\text{H}_5 + \text{Hg}$. Da die metallorganischen Hg-Verbb. gegen W., CO_2 und Carbonylverb. sich vollkommen indifferent verhalten, so können sie die individuelle Reaktionsfähigkeit der Na-Alkyle nicht beeinträchtigen. Letztere wurden nicht isoliert, sondern im Entstehungszustande in Rk. gebracht; die Ausführung der Verss. geschah in einer Atmosphäre von H_2 oder N_2 . Es zeigte sich, daß ein Gemisch von Na und Hg-Alkylen mit CO_2 , Ketonen, Aldehyden und Säureestern ziemlich energisch reagiert; die Synthesen von tertiären Alkoholen nach dieser Methode verlaufen glatt und mit 25—40% Ausbeute. — Die gewonnenen Resultate beweisen, daß primär tatsächlich Na Alkyle entstehen; andererseits wird die Richtigkeit der Annahme einer intermediären B. von Na-Alkylen bei den Synthesen mittels Na und Halogenalkylen bestätigt.

Zur Darst. von *Diphenyläthylcarbinol*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$, gibt man zu Na in absol. Ä. portionsweise eine äth. Lsg. von Quecksilberdiäthyl u. Benzophenon; die Lsg. färbt sich tiefblau und muß sorgfältig gekühlt werden. Nach beendeter Rk. läßt man 1—2 Tage bei Zimmertemp. in H_2 - oder N_2 -Atmosphäre stehen. Krystalle aus h., verd. A.; F. 94—95°; Kp.₁₄ 172—180°. — Durch mehrstündiges Erwärmen mit Acetanhydrid wird W. aus diesem Carbinol abgespalten, u. es entsteht *1,1-Diphenyläthen-1*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3$; farblose Krystalle; F. 48,5° (nach MASSON 6°; nach KLAGES und HELL, BAUER 52°) — Quecksilberdiäthyl, Natrium und Benzoesäuremethylester in absol. Ä. reagieren ziemlich energisch unter Braunfärbung;

durch fraktionierte Vakuumdest. läßt sich *Phenyl-diäthylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$, isolieren; farblose Fl.; Kp.₁₅ 109°; D.₄^o 0,9986; D.₁₉^o 0,9836. (KLING gibt an Kp.₁₀ 125—127°; GIGNARD Kp.₁₁ 101—102°.) — Sehr energisch verläuft die Rk. zwischen Benzaldehyd, Quecksilberdiäthyl und Natrium in absol. Ä.; destilliert man schließlich das Reaktionsprod. fraktioniert im Vakuum, so erhält man *Phenyl-äthylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$; farblose Fl.; Kp.₁₇ 108—109°; Ausbeute ca. 15% der Theorie.

Ungeachtet der konstanten Zus. dieses Carbinols, schwanken die an ihm beobachteten DD. in ziemlich weiten Grenzen, zwischen D.₄^o 1,017 und D.₄^o 1,020; nach WAGNER besitzt Phenyl-äthylcarbinol die D.^o 1,016. Zur Kontrolle hat Vf. deshalb dieses Carbinol auch durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Benzaldehyd dargestellt; die erhaltene Fl. (Kp.₁₇ 108,5°) zeigte gleichfalls schwankende D., nämlich D.₄^o 1,015 und D.₄^o 1,012. Vf. führt die Schwankungen auf eine Verunreinigung durch Benzylalkohol zurück, der ähnlichen Kp. u. ähnliche procentische Zus. besitzt. Die Identität der beiden Carbinolproben wurde bewiesen durch ihre Oxydation zu Phenyl-äthylketon und Überführung desselben ins *Semicarbazon* (Nädelchen; F. 175° [korr.]). — Bei der Einw. von CO₂ auf ein Gemisch von Na u. Hg-Diäthyl in Ä. entsteht *Propionsäure*, die als Ag-Salz, Ag·C₃H₅O₂, analysiert wurde. — Aus dem Reaktionsprod. von Natrium, Quecksilberdimethyl und CO₂ in Ä. kann man *Essigsäure* isolieren; nachgewiesen durch das Ag-Salz, Ag·C₂H₃O₂. — Verwendet man Quecksilberdiisooamyl, so enthält das Reaktionsprod. eine Capronsäure (identifiziert durch das Ag-Salz); nach der Bildungsweise liegt *Isobutylessigsäure* vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2717—23. 26/9. [1/6.]) JOST.

E. Calle, *Über einige Derivate des Phenyl- α -naphthylketons*. (Vgl. PERRIER und CALLE, S. 600.) Das in der üblichen Weise nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Ek. erhältliche Phenyl-naphthylketon vom F. 54° ist ein Gemisch von Phenyl- α - u. - β -naphthylketon (vgl. PERRIER u. CALLE, C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 769; C. 1908. I. 1928), welches in Benzollsg. mit Hilfe der Pikrate nach der Methode von ROUSSET getrennt wird. Das Pikrat des α -Isomeren ist in Bzl. ll., dasjenige des β -Isomeren swl. Das *Phenyl- α -naphthylketon* vom F. 75° ist diamagnetisch u. wird, wie das β -Isomere, durch konz. H₂SO₄ orangerot gefärbt. — *Phenyl- α -naphthylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_{10}H_7$, durch Reduktion des Ketons mittels Na-Amalgam in alkoh. Lsg. bei 60°, orthorhombische Prismen aus A., F. 85°, unl. in W., l. in A., Ä., Lg., Bzl., CS₂, wird durch konz. H₂SO₄ dunkelviolett gefärbt. *Benzoat*, $C_6H_5 \cdot CHOCOC_6H_5 \cdot C_{10}H_7$, farblose Blättchen aus A., F. 106°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. etc., wird durch H₂SO₄ violett gefärbt. — *Oxim*, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C_{10}H_7$, läßt sich ebenso wie das Phenylhydrazon auf dem gewöhnlichen Wege nicht erhalten. Zur Darst. des Oxims erhitzt man 3 g Keton, gel. in 30 ccm A., mit festem Hydroxylaminchlorhydrat und alkoh. Natronlauge unter Zusatz von 1—2 g fein pulverisiertem ZnCl₂ 5 Min. auf dem Wasserbade; Nadeln aus A., F. 73°, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf. etc., wird durch H₂SO₄ mit orange-gelber Farbe zers. — Zur Darst. des *Phenylhydrazons*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_7$, schm. man 3 g Keton mit einem geringen Überschuß von Phenylhydrazin und 2—3 g ZnCl₂; gelbliche, an der Luft sich rötende M. aus A., F. 189°, unl. in W., wl. in den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von sd. A., wird durch H₂SO₄ schön grün gefärbt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 916—19. 20/8.—5/9. Rennes. Lab. von PERRIER.) DÜSTERBEHN.

John E. Bucher, *Die Konstitution der 1-Phenyl-2,3-naphthalindicarbonsäure*. Ausführlicher, als schon an anderer Stelle (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 70; C. 1908. I. 524) weist Vf. die Behauptung STOBBS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3372; C. 1907. II. 903) zurück, daß durch die früheren Unterss. von MICHAEL u. BUCHER (Amer. Chem. Journ. 20. 89; C. 98. I. 731) die Konstitution der S. nicht voll-

kommen aufgeklärt worden sei, deren Anhydrid sie durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Phenylpropionsäure dargestellt hatten. Daß STOBBE bei der Oxydation des Anhydrids keine *Diphenyltetracarbonsäure* (IV.) erhielt, beruht darauf, daß er auf 1 Tl. des Anhydrids nur 2,5 Tle. und nicht, wie MICHAEL u. BUCHER, 5 Tle. KMnO_4 angewendet hat. Die „sehr vorsichtige“ Oxydation war in Wirklichkeit eine unvollständige Oxydation und die Ursache, daß STOBBE nur „harzige“ SS. erhielt. Die B. der harzigen SS. wird nicht durch „tiefergehende Zers.“ hervorgerufen, sondern es handelt sich zum größten Teil um Zwischenprod. zwischen der ursprünglichen S. u. der Diphenyltetracarbonsäure. Durch stärkere Oxydation solcher harziger Rückstände, die sich im Verlauf der Unterss. angesammelt hatten, stellte Vf. über 200 g Diphenyltetracarbonsäure dar. Wird die Oxydation des Anhydrids mit KMnO_4 in geeigneter Weise ausgeführt, so erhält man gewöhnlich harzfreie Prodd. Die Oxydation mit KMnO_4 ist deshalb, entgegen der Behauptung STOBBS, besonders geeignet, die Konstitution des Anhydrids aufzuklären.

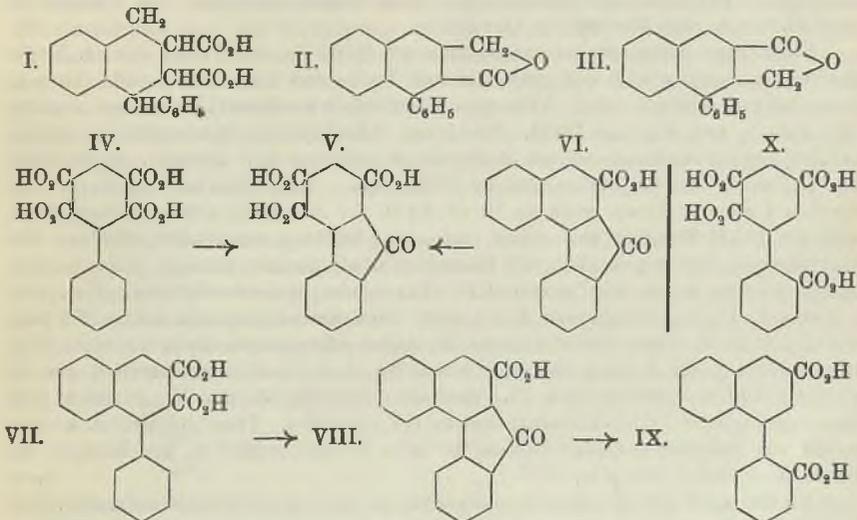
Löst man 50 g l-Phenyl-naphthalindicarbonsäure in h. Alkali, oxydiert mit 150 g KMnO_4 in sd. Lsg. u. trennt die Prodd. mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (s. unten), so erhält man 6 g *Diphenyltetracarbonsäure*, 40 g Ba-Salz der *1-Phenylphenyl-o-glyoxyl-3,5,6-tricarbonsäure*, 45 g Ba-Salz der *1-Phenylphenyl-m-glyoxyl-2,5,6-tricarbonsäure*, 1,5 g NH_4 -Salz der *o-Benzoylbenzoesäure* u. ca. 3 g SS. unbekannter Konstitution, die in wenig W. ll. sind, und sl. Ba-Salze geben. Die Tatsache, daß bei so energischer Oxydation nur 6 g Diphenyltetracarbonsäure, aber eine große Menge der intermediären Ketosäuren entstehen, zeigt, daß von STOBBE unvollständig oxydiert worden ist. Bei zahlreichen Verss., bei denen die auf 1 Tl. der S. angewandte Menge KMnO_4 von 1,5 bis auf 6 Tle. variiert wurde, wurde immer Diphenyltetracarbonsäure erhalten. Bei der Oxydation mit 6 Tln. KMnO_4 beträgt die Ausbeute an Diphenyltetracarbonsäure 15 g aus 50 g. Bei der Oxydation mit 2,5 Tln. KMnO_4 in der Kälte steigt die Menge der partiell oxydierten Prodd., und es wurde eine neue Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$ oder $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ erhalten, die gleichfalls ein Zwischenprod. darstellt, da sie leicht zu Diphenyltetracarbonsäure oxydiert werden kann. Sie schm. bei 195–205° unter Zers. und gibt beim Schmelzen mit KOH viel H. Der Geruch nach Benzaldehyd wurde nie bei der Oxydation von reiner l-Phenyl-naphthalindicarbonsäure, wohl aber zuweilen bei Verwendung unreiner Prodd. beobachtet, u. unter keinerlei Versuchsbedingungen konnten beträchtliche Mengen von Benzoesäure erhalten werden.

Die Trennung der bei der Oxydation entstehenden Säuren beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Ba-Salze und wird in der folgenden Weise ausgeführt. Nachdem 50 g der S. mit 150 g KMnO_4 in sd. Lsg. oxydiert worden sind, filtriert man, konz., säuert an und extrahiert die SS. mit Ä. Aus dem viscösen Ätherextrakt entfernt man die letzten Spuren Ä. dadurch, daß man nach Zusatz des gleichen Gewichts Wasser bei 15 mm kocht, bis der Äthergeruch verschwunden ist. Aus der viscösen Lsg. krystallisiert beim Stehen gewöhnlich etwas Diphenyltetracarbonsäure aus, die abgesaugt wird. Das Filtrat neutralisiert man nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthalein mit k. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg., so daß das Endvolumen ca. 2500 ccm beträgt. Etwas flockigen Nd. filtriert man schnell ab. Nach 1 Stde. beginnt das Ba-Salz der *1-Phenylphenyl-o-glyoxyl-3,5,6-tricarbonsäure* in rhomboedrischen Krystallen sich auszuscheiden. Nach dem Stehen über Nacht filtriert man ab und kocht das Filtrat einige Minuten lang. Nahe beim Kp. trübt sich die Lsg. u. das in W. fast unl. Ba-Salz der Diphenyltetracarbonsäure scheidet sich praktisch quantitativ aus. Das Filtrat wird nun auf ca. 200 g eingedampft u. wieder einige Stunden stehen gelassen. Nun scheidet sich der Rest des wl. Ba-Salzes der *1-Phenylphenyl-o-glyoxyl-3,5,6-tricarbonsäure* aus, der wieder abfiltriert wird. Das Filtrat hiervon dampft man in einem engen Becherglas zu einer dicken Paste ein. Aus dieser scheidet sich das Ba-Salz der *1-Phenylphenyl-m-glyoxyl-*

2,5,6-tricarbonssäure aus, das abgesaugt und vorsichtig mit warmem W. gewaschen wird. Das Filtrat wird noch 2–3-mal von neuem eingedampft. Der aus sl. Ba-Salzen bestehende sirupöse Rückstand wird mit HCl angesäuert, die SS. mit Ä. extrahiert und das viscöse Ätherextrakt mit NH_3 behandelt, wobei sich sofort das wl. NH_4 -Salz der o-Benzoylbenzoesäure ausscheidet. Im Filtrat hinterbleiben nur einige Gramme nicht identifizierter SS., die bei weiterer Oxydation Diphenyltetracarbonssäure geben.

Die beiden intermediären Ketosäuren sind gegen KMnO_4 in alkal. Lsg. sehr beständig, werden aber in saurer Lsg. sofort oxydiert. Es empfiehlt sich deshalb, wenn man an Stelle der Ketosäuren Diphenyltetracarbonssäure erhalten will, abwechselnd in alkal. und saurer Lsg. mit KMnO_4 zu oxydieren. Auf diese Weise wurden aus 5 g der ursprünglichen S. 4 g Diphenyltetracarbonssäure erhalten.

Die beiden als Zwischenprodd. entstehenden isomeren Ketosäuren, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CO}_2\text{H})_2$, geben beide in guter Ausbeute Diphenyl. Beim Schm. mit KOH entstehen dreibasische, in W. sl. Ketosäuren, die der Phthalonsäure sehr ähnlich sind. Bei der Reduktion entsteht aus 1-Phenylphenyl-o-glyoxy-3,5,6-tricarbonssäure unter Abspaltung von CO_2 eine Säure, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6$, die leicht in Fluoren übergeführt werden kann und deshalb den Fluorenring enthalten muß. Die isomere m-Glyoxylsäure gibt unter entsprechenden Bedingungen eine Säure von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_2)(\text{CO}_2\text{H})_2$. Der aus dieser S. entstehende KW-stoff ist ein Öl, das leicht zu m-Phenylbenzoesäure oxydiert werden kann.



Bei der Reduktion des ursprünglichen Anhydrids mit Natriumamalgam erhielt STOBBE in Übereinstimmung mit MICHAEL und BUCHER 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalindicarbonic acid (I), konnte aber das von MICHAEL und BUCHER bei der Reduktion mit Zn und wasserhaltiger Essigsäure erhaltene Lacton $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ nicht isolieren. Weitere Verss. des Vfs. haben nun ergeben, daß gerade bei den Versuchsbedingungen, die STOBBE abweichend von MICHAEL und BUCHER gewählt hat (Zusatz kleiner Mengen verd. H_2SO_4), überhaupt keine Tetrahydrodicarbonic acid, sondern nur Lacton entsteht, und daß die neutralen Reduktionsprodd. wahrscheinlich ein Gemisch der beiden isomeren Ketone II. und III. sind. Das negative Resultat STOBBS ist durch die von ihm gewählte Isolierungsmethode u. dadurch ver-

anlaßt worden, daß er sich bei der Identifizierung nur an den F. (155°) gehalten hat, trotzdem der Unterschied im C-Gehalt bei S. und Lacton 5,3% beträgt.

Die von STOBBE unter dem Namen *Allochrysoketocarbonsäure* (VI.) beschriebene Säure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3383; C. 1907. II. 905) hat Vf. schon 1904 auf einfachere Weise (durch kurzes Erhitzen von 40 g 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure mit 200 ccm konz. H_2SO_4 auf 100°) erhalten. Sie schm. nicht, wie STOBBE angibt, bei 285–286° unter lebhafter Zers., sondern bei 288° ohne Zers., und ihr Na- und K-Salz krystallisiert, wie STOBBE angibt, nicht ohne, sondern mit Krystallwasser. Da alle anderen Eigenschaften, auch die FF. des Hydrazons und des Äthylesters den Angaben STOBBEs entsprechen, und die genau nach den Angaben STOBBEs dargestellte S. sich ebenso verhält, so kann kein Zweifel sein, daß die nach beiden Methoden erhaltenen SS. identisch sind. Beim Erhitzen mit HJ im geschlossenen Rohr geht die Allochrysoketocarbonsäure in ein farbloses, in k. Soda-lsg. unl., in warmem verd. Alkali l. Prod. über. Aus der alkal. Lsg. fällt es beim Ansäuern wieder als in Soda unl. Prod. aus. Es stellt wahrscheinlich ein Lacton dar, das durch partielle Reduktion der Ketogruppe gebildet wird. Beim Erhitzen des K-Salzes mit $Ba(OH)_2$ wird 1-Phenyl-naphthalin gebildet.

Bei der Einw. von H_2SO_4 auf Diphenyltetracarbonsäure (IV.) hat Vf. schon früher eine gelbe, dreibasische Säure erhalten. Daß diese Säure die *Diphenylenketotricarbonsäure* (V.) darstellt, geht daraus hervor, daß sie auch, wie neuere mit A. L. Clafin ausgeführte Verss. ergeben haben, aus der roten Allochrysoketocarbonsäure (VI.) bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ entsteht. Die Formeln V. und VI. zeigen den Verlauf der Oxydation.

Schm. man Allochrysoketocarbonsäure mit KOH bei der Temp. des sd. Naphthalins, so verschwindet sehr bald die rote Farbe und aus der Schmelze kann in quantitativer Ausbeute eine *1-Phenyl-naphthalindicarbonsäure* (IX.) isoliert werden, die jedoch von der zur Darst. der roten Allochrysoketocarbonsäure benutzten 1-Phenyl-naphthalindicarbonsäure durchaus verschieden ist. Diese S. krystallisiert aus Eg. in weißen Krystallen, die bei 288° schm., ohne Wasser abzuspalten. Auch bei höherer Temp. geht die S. nicht in ein Anhydrid über. Hieraus folgt, daß die CO_2H -Gruppen sich nicht mehr in o-Stellung zueinander befinden. Die Überführung der ursprünglichen 1-Phenyl-naphthalindicarbonsäure in die isomere S. entspricht dem durch die Formeln VII.—IX. wiedergegebenen Schema. Eine entsprechende Umwandlung erleidet die gelbe Diphenylenketotricarbonsäure (V.) beim Schm. mit KOH. Es entsteht eine weiße Diphenyltetracarbonsäure, die nicht identisch mit der als Ausgangsmaterial benutzten S. ist und wahrscheinlich die *Diphenyl-2,3,5,6'-tetracarbonsäure* (X.) darstellt. In sehr kleiner Menge wird auch die ursprüngliche 2,3,5,6-Tetracarbonsäure (IV.) gebildet. Diese beiden SS. können scharf von einander getrennt werden, da beim Kochen einer Lsg. der Ba-Salze die Säure X. keinen Nd. gibt.

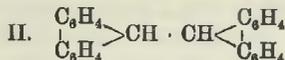
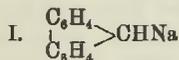
Vf. hat auch das Verhalten einer Anzahl von Substitutionsprodd. der Phenylpropionsäure gegen Essigsäureanhydrid geprüft, um zu ermitteln, ob die zuerst von MICHAEL und BUCHER bei der Phenylpropionsäure beobachtete Rk. eine allgemeine ist. Dargestellt wurden: *Piperonylpropionsäure*, o-, m-, p-Chlor-, o-, p-Brom-, m-, p-Nitro-, p-Jod- und p-Methoxyphenylpropionsäure. Alle diese SS. geben beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Anhydride gesättigter SS. Daß diese Derivate des 1-Phenyl-naphthalins sind, wurde in den meisten Fällen dadurch festgestellt, daß sie in Diphenyltetracarbonsäure umgewandelt oder (wie es auch bei der 1-Phenyl-naphthalindicarbonsäure zur weiteren Bestätigung ihrer Konstitution geschah) zu Benzolpentacarbonsäure oxydiert wurden. Hieraus ergibt sich, daß Phenylpropionsäure und deren Substitutionsprodd. eine starke Tendenz besitzen, sich unter Wanderung eines o-Wasserstoffatoms zu

Phenyl-naphthalinderivaten zu kondensieren. — In allen Fällen werden nahezu quantitativ die Anhydride o-dibasischer SS. und deshalb 1-Phenyl-naphthalinderivate gebildet. Weitere Unterss. sollen zeigen, ob nicht unter anderen Bedingungen SS. gebildet werden können, welche die Phenylgruppe in β -Stellung enthalten, und wie sich Phenylpropionsäure, deren beide o-Stellungen substituiert sind, gegen Essigsäureanhydrid verhält.

Es wird allgemein angenommen, daß *m*- und *p*-Phthalsäure keine Anhydride geben. Mit W. C. Slade ausgeführte Unterss. haben ergeben, daß quantitativ Anhydride von der Formel $[C_6H_4(CO)_2O]_x$ entstehen, wenn man *m*- oder *p*-Phthalsäure mit Essigsäureanhydrid erhitzt u. schließlich bei 200° destilliert. Diese Anhydride sind unl. in Sodalsg., aber sll. in kaustischem Alkali, bei Einw. von HCl werden sie in die reinen Phthalsäuren zurückverwandelt. Im Filtrate befindet sich keine Essigsäure, es können also keine gemischten Anhydride vorliegen. Da sie in den meisten organischen Lösungsmitteln nahezu unl. sind und bei Ggw. von Lösungsmitteln sehr leicht W. aufnehmen, konnten die Molekulargewichte nicht bestimmt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1244—64. August. Providence, R. I., BROWN Univ.) ALEXANDER.

R. Weissgerber, *Über eine Natriumverbindung des Fluorens*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1659; C. 1901. II. 304.) Die Gewinnung der K-Verb. des Fluorens (zwecks Reindarst. des KW-stoffes) bietet gewisse technische Übelstände. Trägt man in Fluoren bei 120° Natriumamid ein, so bildet sich unter lebhafter NH_3 -Entw. Fluorennatrium (I.); zur Beendigung der Rk. wird noch 1 Stde. auf 150° erhitzt. Alsdann kann man das Prod. als krystallinisch erstarrte Schmelze leicht von etwas unangegriffenem KW-stoff trennen. Für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution spricht das Verhalten der Substanz gegen W., durch welches selbst größere Stücke sehr bald in Fluoren u. NaOH zerfallen. — Nicht ganz so leicht wie Natriumamid reagiert Na mit Fluoren, schon unterhalb 200°. Zweckmäßig bewirkt man die Rk. in einem mit Rührwerk versehenen gußeisernen Kessel bei 180—200°; die Operation dauert 2—3 Stdn.

Bei noch tieferer Temp. (150°) gelingt es, das Na mit Fluoren in Rk. zu bringen, wenn man gleichzeitig einen Strom trockenes NH_3 durch die Schmelze leitet. — Bemerkenswert ist, daß bei dieser niederen Temp. nur Spuren hochsd. Kondensationsprod. des Fluorens gebildet werden. Zerlegt man dagegen das nach den beiden erstgenannten Verff. erzeugte Fluorennatrium mit W. und destilliert das erhaltene Fluoren, so hinterbleibt ein hochsd. Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus Toluol *Dibiphenyläthan* (II.) in feinen Nadeln vom F. 246—247° liefert. — Auch



in technischen Gemischen gelingt es leicht, das Fluoren als Na-Verb. von seinen Begleitern zu trennen; Vf. bespricht kurz die technische Gewinnung. Hierbei erhält man einen hochsd. Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus Toluol farblose, glänzende, derbe Prismen vom F. 222—223° einer Verb. $C_{26}H_{16}O$ liefert, welche wahrscheinlich aus Fluoren und Diphenylenoxyd unter Austritt von 2 H-Atomen entstanden ist; sie besitzt neutralen Charakter und geht bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in eine anscheinend chinonartige Verb. über. Diese bildet orange Prismen aus Pyridin; F. 290°; swl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2913—16. 26/9. [12/8.] Duisburg-Meiderich. Lab. d. Ges. f. Teerverwert.) JOST.

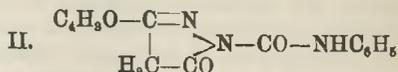
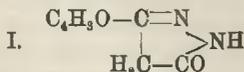
H. Hérissey und L. Bourdier, *Über ein neues, durch Emulsin spaltbares Glucosid, das Erytaurin, erhalten aus der kleinen Flockenblume*. Die Unters. der Krautes

von *Erythraea Centaurium* Pers. nach dem BOURQUELOTSchen Verf. auf die Ggw. von Glucosiden ergab die Anwesenheit eines neuen Glucosids in beträchtlicher Menge. 100 g der trockenen Pflanze bewirkten eine Ablenkung des polarisierten Lichtstrahles nach rechts um $19^{\circ}50'$. Zur Abscheidung des neuen, *Erytaurin* genannten Glucosids verfährt man am besten wie folgt. 1000 g der trocknen, grob gepulverten Pflanze erschöpft man im Perkolator mit k. 80% ig. A., bis 5 l Perkolat durchgelaufen sind, preßt ab, filtriert die abgepreßte Fl., vereinigt das Filtrat mit dem Perkolat, destilliert den A. im Wasserbade ab, filtriert den Rückstand u. engt ihn im Vakuum zum dicken Extrakt ein. Letzteres erschöpft man zehnmal mit je 1000 ccm feuchtem, sd. Essigester, dampft die vereinigten Auszüge zur Trockne, nimmt den Rückstand in 300 ccm W. wieder auf, filtriert, schüttelt das Filtrat so lange mit Ä. aus, bis sich dieser nicht mehr färbt, verd. die wss. Lsg. mit dem gleichen Volumen W., filtriert wiederum und dampft das Filtrat im Vakuum zur Trockne. Den Rückstand erschöpft man 4–5 mal mit je 250 ccm sd., wasserfreiem Essigester, filtriert jeden Auszug sd. in einen besonderen Kolben, gießt nach 24-stdg. Stehen die klare Fl. von der extraktartigen Abscheidung, die sich in den beiden ersten Kolben besonders reichlich gebildet hat, ab und impft sie mit Erytaurinkrystallen. Man gewinnt diese Krystalle in der Weise, daß man die letztgenannten extraktartigen Abscheidungen in einem sd. Gemisch aus gleichen Vol. 95% ig. A. und Chlf. löst, die Lsg. erkalten läßt, nach 24 Stdn. filtriert u. das Filtrat mit dem gleichen Vol. Ä. überschichtet.

Farblose, stark bitter schmeckende Prismen, $[\alpha]_D = -134,4^{\circ}$ (0,1110 g gel. in 11,35 ccm). Die Lsg. des Erytaurins reagiert neutral, wird weder durch Bleizucker, noch durch Bleiessig, wohl aber durch Bleiessig + NH_3 gefällt, ist indifferent gegen FeCl_3 , wird durch Ferricyankalium + FeCl_3 gebläut und reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Siedehitze kaum merklich. Das Erytaurin wird durch Emulsin, wenn auch ziemlich langsam, unter Abscheidung eines gelblichen Nd. und B. von d-Glucose gespalten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 252–55. 16/9. Paris. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

Hans Euler und Ebba Nordenson, *Zur Kenntnis des Möhrencarotens und seiner Begleitsubstanzen*. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 14. 1–12. 27/5. — C. 1908. II. 797.) BLOCH.

Henry A. Torrey und J. E. Zanetti, *Über Furoylessigsäureäthylester*. II. Mitteilung. *3-Furyl-5-pyrazolon*. In entsprechender Weise, wie 1-Phenyl-3-furyl-5-pyrazolon aus Phenylhydrazin u. Furoylessigester (vgl. Amer. Chem. Journ. 36. 539; C. 1907. I. 570) entsteht *3-Furyl-5-pyrazolon* (I.) bei Einw. von Hydrazin auf den Ester. Der F. dieser Verb. (223°) liegt, wie zu erwarten, zwischen dem des 3-Methyl- (215°) und dem des 3-Phenyl-5-pyrazolons (236°). Das Furylpyrazolon gibt ein Mono- und Diacetylderivat und ein Kondensationsprod. mit Benzaldehyd. Bei Einw. von Natriumnitrit und HCl entsteht, wie es nach MICHAELIS (Journ. f. prakt. Chem [2] 50. 515) für 5-Pyrazolone charakteristisch ist, eine rote Nitroverb. Bei der Einw. von Phenylisocyanat wird ein *Kondensationsprod.* gebildet, das wahrscheinlich einen Pyrazolonphenylharnstoff (II.) darstellt.



3-Furyl-5-pyrazolon, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ (I.). B. Eine verd., alkoh. Lsg. von Furoylessigester erhitzt man mit äquimol. Mengen Hydrazinsulfat u. Natriumacetat. Kleine, rechtwinklige Platten (aus verd. Methylalkohol), die sich bei ca. 200° zu zers. be-

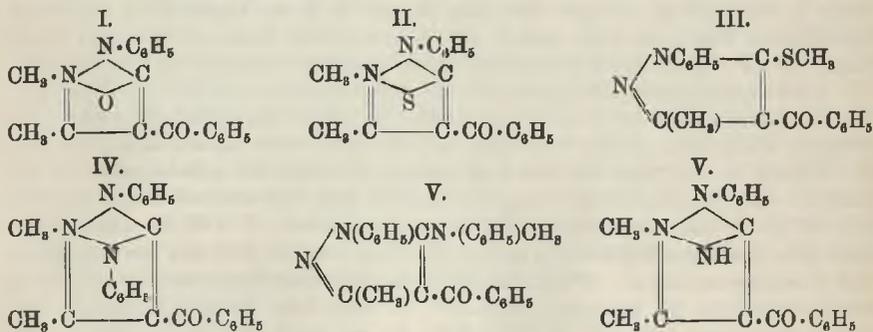
ginnen, dann vollkommen schwärzen und bei 223° schm., l. in A., Eg., wl. in W. u. Ä., ll. in Alkalien u. SS. Die alkoh., mit W. verd. Lsg. reagiert gegen Lackmus sauer. Gold- u. Platinchlorid geben braune Ndd., AgNO₃ in neutralen Lsgg. weißen Nd. — *Pikrat*, C₆H₃O₇N₃·C₇H₅O₂N₃, kleine, hellgelbe Prismen mit abgerundeten Ecken (aus A. + Bzl.), zers. sich vollkommen bei 192°. — *Acetyl-3-furyl-5-pyrazolon*, CH₃CO·C₇H₅O₂N₃, entsteht aus dem Pyrazolon beim Erwärmen mit wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid. Lange, weiße Nadeln (aus A.), F. 153–154°, l. in A., h. Bzl., h. Lg., unl. in Ä., W. — *Diacetyl-3-furyl-5-pyrazolon*, C₇H₄O₂N₃(OCCCH₃)₂, erhält man, wenn man eine Lsg. des Pyrazolons in Pyridin mit Acetylchlorid versetzt und die Lsg. in W. gießt. Weiße Nadeln (aus Lg.), F. 102°, l. in Ä., A., Bzl., unl. in W. — *Kondensationsprod. mit Phenylisocyanat*, C₁₄H₁₁O₃N₃ (II.), entsteht bei Einw. von Phenylisocyanat auf eine Suspension des Pyrazolons in Bzl. Kleine, weiße Nadeln (aus 90%ig. A.), F. 192°, l. in h. Chlf., A., Bzl., unl. in W., Lg. — Erhitzt man eine Lsg. des Pyrazolons in Eg. mit überschüssigem Benzaldehyd, so entsteht *Benzyliden-3-furyl-5-pyrazolon*, C₇H₄O₂N₃:CHC₆H₅, hellbraunes Pulver, das unterhalb 300° nicht schm., unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in Nitrobenzol oder Acetophenon, konz. H₂SO₄ löst mit roter Farbe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1241–44. Aug. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

A. Michaelis und F. Engelhardt, *Über 4-Ketoverbindungen der Pyrine*. (Vgl. MICHAELIS u. SCHLECHT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1954; C. 1906. II. 346.) Vff. haben die 4-Benzoylderivate der Pyrine erhalten, indem sie die entsprechenden 4-Ketopyrazolone, bezw. deren Chlorpyrazole mit Dimethylsulfat behandelten. Die Abhandlung zeigt, daß man nicht nur Derivate des Antipyryns, sondern auch leicht die entsprechenden Abkömmlinge anderer Pyrine darstellen kann. — Da die Darst. des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolons nach NEF (LIEBIGS Ann. 266. 127; C. 92. I. 24) eine schlechte Ausbeute gibt, änderten Vff. dieselbe in der Weise ab, daß sie das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon zunächst in alkal. Lsg. durch Schütteln mit Benzoylchlorid in die 5-Benzoylverb., diese dann, umkristallisiert, durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 240° u. Schütteln mit k. NaOH nach dem Abkühlen auf 100° in das 1-Phenyl-3-methyl-4,5-dibenzoylpyrazolon in einer Ausbeute von ca. 33% überführten, das beim Erhitzen mit alkoh. KOH nach NEF das *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolon* ergibt; dasselbe existiert in zwei isomeren Modifikationen: gelbe, quadratische Säulen, aus 3 Tln. Lg. + 1 Tl. Chlf., F. 86° und asbestartige, weiße Nadeln aus A., F. 118°; löst man erstere in A., so kristallisiert zuerst die unveränderte Verb., dann die vom F. 118° aus; vielleicht liegen in den zwei Modifikationen zwei tautomere Formen des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolons vor.

4-Benzoylantipyryrin, C₁₈H₁₈N₂O₂ (I.), B. durch Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolon (1 Mol.) + Dimethylsulfat (2 $\frac{1}{3}$ Mol.) am Rückfluß; weiße oder farblose, rhombische Säulen (aus verd. A.), F. 148°; ll. in A., wl. in Ä., Lg. und W., leichter in verd. SS.; die wss. Lsg. wird durch FeCl₃ rot gefärbt, während die nicht zu verd. salzsaure Lsg. einen rötlichen Nd. gibt, der sich auf Zusatz von W. oder A. leicht löst. C₁₈H₁₆N₂O₂·HCl, hexagonale Tafeln, F. 218°. — *Phenylhydrazon des 4-Benzoylantipyryrins*, C₂₄H₁₈N₄O; B. durch 3-stünd. Erhitzen des Antipyryns und Phenylhydrazins mit 40%ig. Essigsäure am Rückflußkühler und durch Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 150–160°; es wird beim Übergießen mit Ä. fest, aus A. quadratische Säulen, F. 160°; ll. in A., wl. in Ä., unl. in W., ll. in konz. SS. — *Hydrazon des 4-Benzoylantipyryrins*, C₁₈H₁₈N₄O, B. durch 12-stünd. Erhitzen des Benzoylantipyryns mit 50%ig. wss. Hydrazinlsg. auf 160° im Rohr; hexagonale Prismen, aus A., F. 215°, reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. beim Erhitzen; mit Nitrobenzaldehyd entsteht ein gelber, in den üblichen Lösungsmitteln unl. Körper vom F. 350°. C₁₈H₁₈N₄O·HCl, gelbe, quadratische Säulen mit Pyramiden; F. 202°

unter Abspaltung von HCl; an der Luft leicht veränderlich. — *Oxim des Benzoylantipyrrins*, $C_{18}H_{17}N_3O_3$; B. durch 12-stünd. Erhitzen des Antipyrrins (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin ($1\frac{1}{2}$ Mol.) in alkoh. Lsg. im Rohr auf 110° ; hexagonale Prismen, aus A., F. 197° . — *4- α -Oxybenzylantipyrrin*, $C_{18}H_{18}N_3O_3$, B. durch Reduktion des 4-Benzoylantipyrrins mit $4\frac{1}{2}\%$ ig. Natriumamalgam bei $55-60^\circ$ in absol. A.; weiße, hexagonale Prismen (mit Rhomboeder), aus A., F. 173° ; wl. in W., ll. in A., gibt mit $FeCl_3$ intensive Antipyrrink. — Beim Erwärmen mit verd. HCl tritt eine Spaltung des α -Oxybenzylantipyrrins in Antipyrrin und Benzaldehyd ein, die sich sofort zu *Benzalantipyrrin* kondensieren, wobei die Hälfte des Benzaldehyds übrig bleibt; das salzsaure Salz desselben hat die Zus. $C_{20}H_{20}N_4O_2 \cdot 2HCl + 7H_2O$, Nadeln, F. 147° ; das W. entweicht aus demselben vollständig erst über 130° unter gleichzeitigem Verlust von HCl; wurde das Salz mit NaOH zers., und die abgetrennte Base aus A. umkrystallisiert, so wurde eine Verb. vom F. 202° erhalten, den auch das Benzalantipyrrin besitzt. — Das Benzoylantipyrrin und das α -Oxybenzylantipyrrin zeigen nach Untere. von KOBERT bei innerer Darreichung für Hunde keine auffallenden giftigen Eigenschaften.

Zur Darst. der übrigen 4-Benzoylpyrrine gingen Vff. von dem *Chlor- oder Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazols* aus; letzteres erhielten sie durch Erhitzen des 5-Chlorpyrazols (vgl. MICHAELIS und BENDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 524; C. 1903. I. 640) mit Dimethylsulfat und Versetzen der wss. Lsg. nach dem Abkühlen mit KJ; glänzende, quadratische Tafeln (aus h. Wasser), F. 166° ; beim Versetzen der h., wss. Lsg. mit NaOH, krystallisiert beim Erkalten das 4-Benzoylantipyrrin aus. — *4-Benzoylthiopyrrin*, $C_{18}H_{19}N_2S$ (II.), B. durch Erhitzen des Jodmethylats u. Kaliumsulfhydrats in alkoh. Lsg.; beim Erkalten krystallisieren gelbe, glänzende Blättchen aus; aus A. gereinigt, flache, quadratische Prismen, F. 217° ; *Jodmethylat*, $C_{19}H_{19}N_2OSJ$, hexagonale Prismen, aus A., F. 168° . — *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{23}N_3S$, mkr., glänzende, gelblichweiße Nadeln, aus Eg., F. 280° ; unl. in A., Ä., Chlf. etc.; in konz. HCl l. mit dunkelorange-roter Farbe, die nach Zusatz von konz. HNO_3 in Tiefblau, dann in Grün, zuletzt in Hellorange übergeht. — Durch Erhitzen des oben beschriebenen Jodmethylats u. Krystallisieren des dunkelgelben Rückstandes aus h. A. wird das *4-Benzoylpseudothiopyrrin* (III.) erhalten; hellgelbe, quadratische Säulen mit 4-seitiger Pyramide, F. $77-78^\circ$, ist identisch mit dem *Methylester des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiopyrazolons* (vergl. MICHAELIS, LEHMANN S. 521).



4-Benzoylanilopyrrin, $C_{24}H_{21}N_3O$ (IV.), B. aus obigem Jodmethylat + $2\frac{1}{2}$ Mol. Anilin; dunkelgelbe, rhombische Tafeln, aus A., F. 159° ; die alkoh. Lsg. reagiert stark alkalisch. — *Jodmethylat*, $C_{25}H_{24}N_3OJ$, farblose oder schwach rosa gefärbte, quadratische Tafeln, aus alkoh. Lsg., F. 172° , ll. in W. und A.; beim Erhitzen auf 250° spaltet es Jodmethyl ab und geht über in das *4-Benzoylpseudoanilopyrrin*,

$C_{24}H_{21}N_5O$ (V.), oder *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-methylanilinopyrazol*, hexagonale Säulen, aus A., F. 144,5°. — *Phenylhydrazon des 4-Benzoylanilopyrins*, $C_{30}H_{27}N_5$, B. durch 3-stünd. Erhitzen des Anilopyrins mit überschüssigem Phenylhydrazin bis zum Sieden, nadelförmige, gelblichweiße Krystalle, aus einem A.-Ä.-Gemisch, F. 178°. — Das *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-aminopyrazol* wurde durch Erhitzen mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge CH_3J im Rohr auf 120° in das *Jodmethylat*, $C_{16}H_{20}N_5J$, übergeführt, aus W. quadratische Tafeln, die leicht zur Zwillingsbildung neigen, F. 238°; dieses ist zugleich das jodwasserstoffsäure Benzoyliminopyrin; da es in W. nicht all. ist und deshalb durch NaOH zum Teil unverändert ausgefällt wird, wird es durch Kochen der wss. Lsg. mit überschüssigem AgCl in das Chlormethylat übergeführt, aus absol. A. + Ä. weiße, stark hygroskopische Blättchen; auf Zusatz von NaOH zu der h., wss. Lsg. dieses Salzes scheidet sich das *4-Benzoyliminopyrin*, $C_{18}H_{17}N_5$ (VI.), aus, kleine, gelbe Nadeln (aus A. unter Abschluß der Luft), F. 155°, zieht an der Luft leicht CO_2 an; ll. in W. u. A., wl. in Ä.; die wss. Lsg. reagiert stark alkalisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2668—76. 26/9. [11/7.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Spartein*. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 241—52. 16/9. — C. 1908. I. 139. 264. 472; II. 176. 177.) DÜSTERB.

P. Biginelli, *Die echten Chinintannate*. (Erwiderung auf den Bericht Muraros.) Vf. berichtet einige Ungenauigkeiten, die sich nach seiner Ansicht, besonders in bezug auf die Löslichkeit der echten Tannate, in MURAROS Arbeit (S. 75) befinden, gleichzeitig macht er nähere Angaben über das Verhalten dieser Tannate.

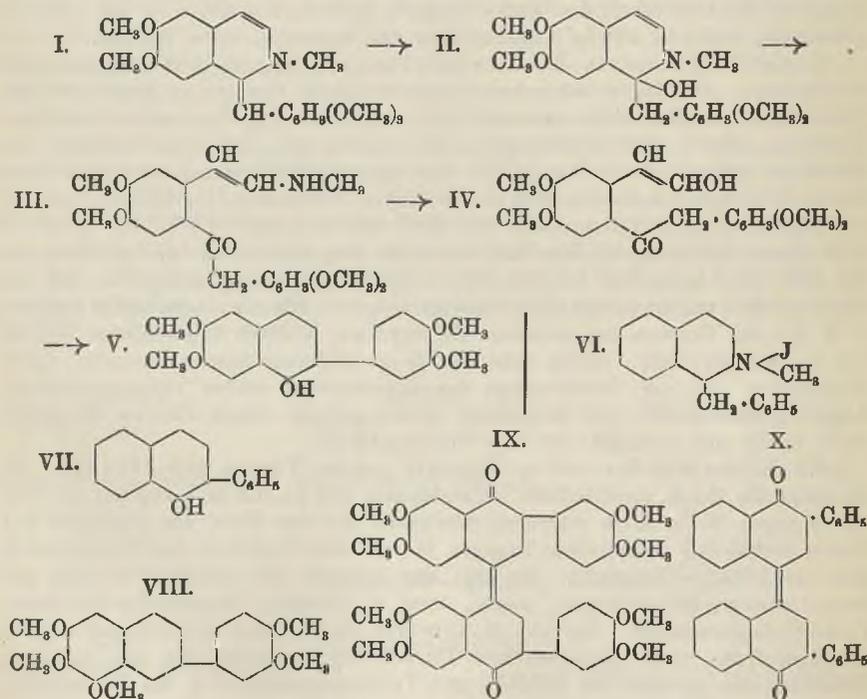
I. und II. Verhalten der echten Tannate gegen HCl (3%₀₀ig.) und Essigsäure. HCl bildet mit echten Tannaten falsche Tannate, es findet erst eine Verdrängung der Gerbsäure statt und dann eine Verb. des Chininsalzes mit dieser Gerbsäure. Dabei sind sowohl der ungel. wie der gel. Teil Pseudotannate, die Natur des ersteren ist unabhängig von dem angewandten echten Tannat, wohl aber die des letzteren. Bei den von MURARO erwähnten 2 Tannaten, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $C_{14}H_{10}O_9$ und $(C_{22}H_{24}N_2O_2)_2(C_{14}H_{10}O_9)_3$, kann man nicht von ca. gleicher Löslichkeit sprechen, dies könnte höchstens bei den sich bildenden ausgeschiedenen falschen Tannaten der Fall sein, keinesfalls bei den als Dichlorhydrat in Lsg. gehenden. Bei der Einw. der HCl auf die echten Chinintannate können 2 Phasen unterschieden werden: I. B. des swl. Derivats des einfachen Chlorhydrats, 2. durch überschüssige HCl B. des ll. Dichlorhydrats, davon entstehen dann wiederum falsche Tannate, deren Konstitution von der Tanninmenge des angewandten echten Tannats abhängt. Lsgg. organischer SS., wie Essigsäure, wirken auf die echten Tannate wie Gerbsäure, indem sich diese SS. mit dem Tannat addieren.

III. Verhalten der echten Tannate gegen Wasser und Alkohol. Vf. bespricht die Herst. verschiedener Chinintannate und kommt in bezug auf ihr Verhalten gegen W. u. A. zu folgenden Schlüssen: Bei der Einw. von Gerbsäure auf Chinin bilden sich verschiedene Tannate, je nach dem Verhältnis der Komponenten und der Arbeitsbedingungen. Bis jetzt sind folgende gut definierte Tannate gefunden worden: Bichininhepta-, penta-, tetra- u. -tritannat, Tetrachininpentatannat, Pentachininpentatannat. Das von MARTINOTTI beschriebene Chinintannat besteht aus Bichinintri- und -tetratannat und Tetrachininpentatannat. Zu den stabilsten Chinintannaten gehören das Bichinin- und Trichinintetratannat u. das Tetrachininpentatannat und deren Mischung.

IV. Echte Chinintannate der Pharm. Nederland. und ihr Nachweis. Das Chinintannat der Pharm. Nederl. besteht aus 4 echten Tannaten: Tetrachininpentatannat, Bichinintri-, -tetra-, -pentatannat. — Benetzt man 0,1—0,2 g eines Chinintannats mit mittelstarker HCl, verd. nach einigen Minuten mit 2—3 ccm W.

und gießt dann die S. ab, so muß der Rückstand in 20 cem W. ll. sein, wenn ein echtes Tannat vorliegt. Ein vom Sulfat sich ableitendes falsches Tannat läßt sich durch den Nachweis des S erkennen. (Gaz. chim. ital. **38**, I. 559—82 6/6. [26/2.] Rom. Chem. Lab. Öffentl. Ges.-Amt.) HEIDUSCHKA.

Herman Decker, *Über die Bildung eines Naphtholderivats aus Papaverin und über Zweikernchinone der Naphthalinreihe*. Vf. hat vor kurzem (LIEBIGS Ann. **358**, 288; C. 1908. I. 1185) die Vermutung ausgesprochen, daß die bei der Einw. von Alkalien auf Halogenalkylate des Papaverins entstehende stickstofffreie, phenolartige Verb. vom F. 180° ein α -Naphtholderivat von der Konstitution V. sei. Die nähere Unters. hat diese Auffassung bestätigt. Wahrscheinlich tritt in der alkal. M. neben dem Methylisopapaverin (I.) u. dem Papaveriniummethylhydroxyd intermediär die Carbinolform (II.) auf, die zu dem offenen Aminoketon (III.) hydrolysiert wird. Durch Abspaltung der Aminogruppe entsteht aus diesem ein Enol (IV.), dessen Aldehydform durch intramolekulare Naphtholsynthese das 6,7,3',4'-Tetramethoxyl-2-phenyl-1-naphthol (V.) liefert. Diese Rk. ist nicht auf Papaverinderivate beschränkt, sondern stellt eine allgemeine Synthese von Naphtholderivaten aus Isochinolin dar. So läßt sich das Jodmethylat des synthetischen 1-Benzylisochinolins (VI.) analog in β -Phenyl- α -naphthol (VII.) umwandeln. Die Bedingungen für einen derartigen „Ringwechsel“ sind in der Alkaloidchemie häufig gegeben u. können leicht zu irrthümlichen Annahmen führen.



Experimenteller Teil. 6,7,4',5'-Tetramethoxyl-2-phenyl-1-naphthol, $C_{30}H_{30}O_5$ (V.) (l. c.). Das aus Bzl. umkrystallisierte Präparat wird erst bei 140° benzolfrei, l. in H_2SO_4 mit hellgrüner Farbe, beim Erwärmen violett. Bildet krystallinische Alkalisalze. Liefert mit α -Diazonaphthalin einen braunroten Azofarbstoff. —

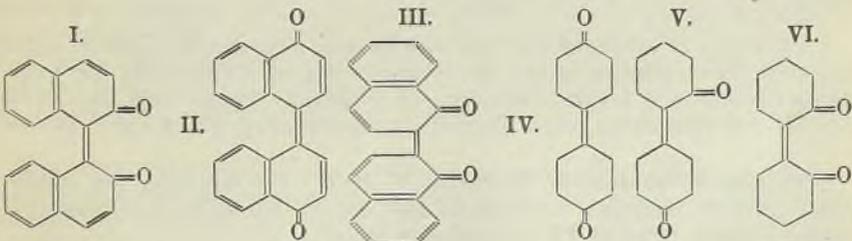
1,6,7,3',4'-Pentamethoxyl-2-phenylnaphthalin, $C_{21}H_{23}O_6$ (VIII.). Aus dem Tetramethoxynaphthol mit Alkali und Methylsulfat in der Wärme. Weiße Blättchen aus A., F. 162—163°. Unzers. sublimierbar. 100 Tle. Bzl. l. bei 15° 4,5 Tle.

Das rohe Naphthol liefert, wie schon (l. c.) erwähnt, bei der Oxydation an der Luft oder durch beliebige Oxydationsmittel einen blauen Farbstoff. Diesen erweist Vf. als *Octomethoxyldiphenylbinaphthol*, $C_{32}H_{12}O_2(OCH_3)_8$ (IX.), das analog der Cedrretbildung entsteht. Schwarzblaue, kupferglänzende, indigoähnliche M., unl. in W., A., Alkalien und SS., ll. in Bzl. und Chlf., wl. in PAe., F. 225—235°, l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. Liefert mit alkoh. Reduktionsmitteln ein farbloses Phenol (Küpe), das sich sehr leicht wieder oxydiert. Diese Leukoverb. bildet farblose, benzolhaltige Krystalle. Durch Titration mit Ferricyankalium in alkal. Lsg. mit Nitroisochinolinjodmethylat als Indicator wurde die zur B. des „Zweikernchinons“ verbrauchte Sauerstoffmenge entsprechend der angenommenen Formel gefunden: $2[C_{20}H_{20}O_6] + O_2 = C_{40}H_{36}O_{10} + 2H_2O$.

Kocht man *1-Benzylisochinolinjodmethylat* (VI.) im Wasserstoffstrom mit 10 bis 20%ig. alkoh. KOH (2—3 Stdn.), so entsteht β -Phenyl- α -naphthol (VII.), das durch Ausschütteln mit Bzl. isoliert u. dann leicht methyliert oder acetyliert werden kann. Es wurde in alkal. Lsg. mit Ferricyankalium zu *Diphenyldinaphthol*, $C_{28}H_{24}O_2$ (X.), oxydiert. Violettroter Nd., l. in A. mit bläulichroter Farbe, sl. in Bzl. und Chlf., wl. in PAe., F. ca. 220°. (LIEBIGS Ann. 362. 305—19. 28/8. [4/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

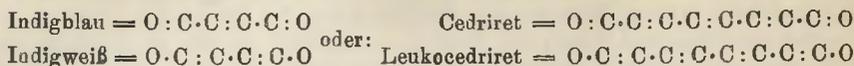
POSNER.

Herman Decker, Über Zweikernchinone als Chromogene. Von den drei isomeren *Zweikernnaphthochinonen* I., II. u. III. (*Binaphthonen*) sind jetzt Derivate bekannt (DECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3268; FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 772; C. 1908. I. 1462 und vorstehende Abhandlung). FRIEDLÄNDER faßt nun seinen von III. abgeleiteten Farbstoff mit dem Indigo und dessen Isologen unter der Bezeichnung „indigoide Farbstoffe“ zusammen, die sich von der Gruppierung $\begin{matrix} CO \\ X > C=C < CO \\ Y \end{matrix}$ ableiten. In diese Kategorie würden Zweikernnaphthochinone von der Form II. nicht hineinfallen. Da aber die drei Formen der Dinaphthone sich einander viel näher stehen, als irgend eines von ihnen dem Indigo, und da von den drei möglichen *Zweikernbenzochinonen* (IV., V., VI.) nur das letzte unter die



Definition der indigoide Farbstoffe fallen würde, Cedrret also z. B. kein „Indigoide“ sein würde, schlägt Vf. vor, als umfassende Bezeichnung die Benennung „Zweikernchinonide Farbstoffe“ zu wählen. Wenn man die Bezeichnung „chinonide“ im erweiterten Sinne nimmt, so fallen alle Indigoide im Sinne FRIEDLÄNDERS unter diese Kategorie. Farbtechnisch würde diese Gruppe hauptsächlich die Küpenfarbstoffe umfassen. In der allgemeinen Klassifikation der organischen Farbstoffe würden die Zweikernchinone zwischen Chinonfarbstoffen u. Triphenylmethanfarbstoffen stehen. Die Küpenreaktion der genannten Farbstoffe ist ein Beispiel für die Theorie

der springenden Bindungen. Die Farbstoffe und die Leukokörper bilden zwei reziproke Systeme von konjugierten Doppelbindungen, z. B.:



(LIEBIGs Ann. 362. 320—24. 28/8. [4/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Thomas B. Osborne und Frederick W. Heyl, *Die Hydrolyse des Wickenlegumins*. Da das aus dem Samen von *Wicken*, *Vicia Sativa*, dargestellte *Legumin* mit dem aus Erbsen gewonnenen die größte Ähnlichkeit hat, versuchten Vff., durch eine Hydrolyse zu entscheiden, ob die Körper identisch sind. Bei der Darst. des *Wickenlegumins* wurden auf je 1 kg gepulverten Samen 3 l 5%ig. NaCl-Lsg., der 225 ccm kalt gesättigte Barytislsg. zugesetzt war, verbraucht. Nach einiger Zeit wurde der Nd. auf ein Filter gebracht, der Rückstand stark ausgepreßt u. die trübe Fl. durch Absaugen gereinigt. Das klare Filtrat wurde 5 Tage bis zur Entfernung der Chloride dialysiert. Das ausgeschiedene Legumin wurde filtriert, in 5%iger NaCl-Lsg. wieder aufgelöst u. nach dem Filtrieren nochmals 4 Tage dialysiert. Das ausgeschiedene Legumin wurde abgesaugt, gut ausgewaschen, mit A. und Ä. getrocknet. Staubfeines, weißes Pulver. Bei der Hydrolyse wurden nachstehende Werte erhalten. Zum Vergleich teilen Vff. noch die Hydrolysenresultate des *Erbsenlegumins* mit, welche bei manchen Bestandteilen erheblich von den früher mitgeteilten (Journ. of Biol. Chem. 3. 219—23; C. 1907. II. 615) abweichen. Bei länger gehender Hydrolyse fanden Vff. größere Mengen der basischen Aminosäuren.

	Wicken- legumin	Erbsen- legumin	Wicken- legumin	Erbsen- legumin
Glykokoll	0,39%	0,38%	Cystin	nicht best.
Alanin	1,15 „	2,08 „	Oxyprolin	„ „ „ „
Valin	1,36 „	?	Tyrosin	2,42%
Leucin	8,80 „	8,00 „	Arginin	11,06 „
Prolin	4,04 „	3,22 „	Histidin	2,94 „
Phenylalanin	2,87 „	3,75 „	Lysin	3,99 „
Asparaginsäure	3,21 „	5,30 „	Ammoniak	2,12 „
Glutaminsäure	18,30 „	16,97 „	Tryptophan	vorhanden
Serin	?	0,53 „		62,65%
				62,22%

Vff. halten es auf Grund der Hydrolyse für sehr wahrscheinlich, daß die beiden Legumiae nicht identisch sind. Am meisten fallen die Unterschiede der Valin-, Asparaginsäure- und Glutaminsäurewerte in die Augen. (Amer. Journ. Physiol. 22. 423—32. 1/9. New Haven, Conn. Connecticut. Agricult. Exp. Station Lab.) ВРАНН.

Thomas B. Osborne und Frederick W. Heyl, *Die Hydrolyse von Hühnerfleisch*. Bei der Hydrolyse von Hühnerfleisch, dem die W., A. u. Ä. l. Bestandteile entzogen waren, erhielten Vff. nachstehende Zahlen:

	Hühner- muskelfleisch	Hühner- muskelfleisch	
Glykokoll	0,68%	Cystin	nicht bestimmt
Alanin	2,28 „	Oxyprolin	„ „ „ „
Valin	?	Tyrosin	2,16%
Leucin	11,19 „	Arginin	6,50 „
Prolin	4,74 „	Histidin	2,47 „
Phenylalanin	3,53 „	Lysin	7,24 „

	Hühner- muskelfleisch		Hühner- muskelfleisch
Asparaginsäure	3,21%	Ammoniak	1,67%
Glutaminsäure	16,48 „	Tryptophan	vorhanden
Serin	?		62,15%.

Auffallend ist der hohe Gehalt an Lysin. Die erhaltenen Zahlen ähneln den bei der Hydrolyse von Leguminosensamen gewonnenen u. zeigen große Verschiedenheiten gegenüber den von ABDERHALDEN u. SASAKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 409; C. 1907. I. 1547) bei der Hydrolyse des Syntonins aus Rindfleisch gewonnenen Zahlen. (Amer. Journ. Physiol. 22. 433—39. 1/9. Lab. d. Connecticut. Agricultural Experm. Stat.)

BRAHM.

Physiologische Chemie.

J. Herzog und **V. Hâncu**, *Zur Kenntnis des Pimpinellins*. (Vgl. HEUT, Arch. der Pharm. 236. 163; C. 98. II. 114.) Die Wurzel von *Pimpinella Saxifraga* L. liefert bei der Extraktion mittels sd. Bzl. in einer Ausbeute von etwa 0,5% einen kristallinen Rohstoff, dessen hauptsächlichster, wenn nicht einziger Bestandteil das Pimpinellin ist. Ein zweiter einheitlicher Stoff konnte im Gegensatz zu den Angaben von HEUT aus dem Rohprod. nicht isoliert werden. Die völlige Reinigung des Pimpinellins bereitet sehr große Schwierigkeiten. Das reine *Pimpinellin*, $C_{18}H_{10}O_3$, bildet lange, glänzende, weiße Nadeln, F. 119°, die unter teilweiser Zers. sublimieren und sich bereits am Licht unter Gelbfärbung verändern. In dem Pimpinellin liegt höchstwahrscheinlich ein Lacton vor, das durch überschüssiges Alkali aufgespalten wird und ein Salz bildet, welches schon durch W., bezw. ganz verd. S. langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen unter Freiwerden von Alkali in das ursprüngliche Lacton zurückverwandelt wird. In dem Mol. des Pimpinellins befinden sich 2 Methoxylgruppen. Durch Oxydation mittels H_2O_2 in alkal. Lsg. entsteht aus dem Pimpinellin eine methoxylfreie Säure $C_6H_5O_3$, Nadeln aus W. oder Eg., F. 212—220°, sublimiert, ll. in A., etwas schwerer in W. u. Eg., wl. in Ä., in der anscheinend eine dreibasische S. vorliegt, die gewisse Ähnlichkeit mit der Phthalsäure zeigt. Das Pyridinsalz dieser S., weiße Krystalle, F. 168—179° unter Bräunung, bildet bei der Einw. von Diphenylharnstoffchlorid in Ggw. von Pyridin ein *Säureamid* $C_6H_5O_2[CON(C_6H_5)_2]$, schwach gelbliche Krystalle aus A. oder Toluol, F. 224,5 bis 225,5°. — Das Pimpinellin ist vermutlich ein Naphthalinderivat, welches durch Oxydation in eine substituierte Phthalsäure umgewandelt wird. (Arch. der Pharm. 246. 402—14. 16/9. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

J. Herzog, *Über die Inhaltsstoffe der Rhizoma Imperatoriae*. Durch Erschöpfen von 5 kg Meisterwurzel mit 15 kg sd. Bzl., Eindampfen des Auszuges auf 500 ccm, Versetzen des Rückstandes mit 2 kg PAe. und Verrühren des sich abscheidenden dickflüssigen Extraktes mit Ä. konnte Vf. *Oxypeucedanin* vom F. 140—141° in einer Ausbeute von etwa 1% isolieren. Neben Oxypeucedanin enthielt die Wurzel kleinere Mengen von Ostruthin. (Arch. der Pharm. 246. 414—17. 16/9. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

K. Makoshi, *Über das Protopin der japanischen Corydalisknollen: Corydalis Vernyi*. (Vgl. S. 807.) Vf. erhielt von UYENO, Tokio, 2 Rohalkaloide zur Prüfung zugesandt, welche nach dem von E. SCHMIDT für die Knollen von *Corydalis cava* angegebenen Verf. aus den japanischen Corydalisknollen abgedehnt worden

waren. Das eine Alkaloid, Ausbeute 0,13%, erwies sich als identisch mit *Protopin*, das andere, Ausbeute 0,013%, zeigte große Ähnlichkeit mit *Dehydrocorydalin*, bezw. *Berberinchlorid*, konnte aber aus Mangel an Material nicht identifiziert werden. (Arch. der Pharm. 246. 401—2. 16/9.)
DÜSTERBEHN.

F. Scurti und G. de Plato, *Über die chemischen Prozesse der Reifung. Reifung der Orangenfrüchte. Gegenwart von Asparagin und Glutamin im Saft.* (Vergl. SCURTI und PARROZZANI, Gaz. chim. ital. 37. I. 488; 38. I. 216; C. 1907. II. 711; 1908. I. 1939.) Vff. ziehen aus ihren Unterss. folgende Schlüsse: 1. Die Acidität der Orangen ist auf ein Gemisch von *Citronensäure* und *Äpfelsäure* zurückzuführen, deren Menge während der Reife zunimmt, jedoch nur bis zu einer bestimmten Periode, jenseits deren der Säuregehalt sich allmählich erniedrigt. Die Reifung der Orangenfrucht entspricht also der der anderen säuerlichen Früchte. 2. Die Zucker der Orangen bestehen aus einem Gemisch von Glucose, Lävulose und Saccharose, von denen die beiden ersteren regelmäßig während der Reifung zunehmen, während die Saccharose während des Prozesses fortwährende Schwankungen aufweist. Ständig herrscht die Lävulose über die Glucose, in der herben und in der süßen Orange die reduzierenden Zucker über die Saccharose vor; bei der gewöhnlichen Orange ist das Umgekehrte der Fall; zwischen Acidität und Saccharose ließen sich keine Beziehungen auffinden. 3. Die gesamten N-haltigen Substanzen nehmen konstant während der Reifung ab, d. h. in Wirklichkeit nur der vom basischen Bleiacetat fällbare Proteinstickstoff, nicht die übrige N-Substanz, die fast konstant bleibt. Dieser Nichtproteinstickstoff besteht hauptsächlich aus Asparagin und Glutamin. Diese Aminosäuren sind ja bekanntlich von SCHULZE als die charakteristischen Prodd. der zweiten Phase des Keimprozesses u. als die Verbb. bezeichnet worden, auf die sich die Neubildung des Proteinmoleküls gründet. Vor allem aber geht aus den Unterss. der Vff. hervor, daß *Asparagin* und *Glutamin*, wie sie von Bedeutung für die Assimilation und Keimung sind, auch eine Hauptrolle bei der Reifung spielen, und daß also diese Aminosäuren für das ganze Pflanzenleben von grundlegender Wichtigkeit sind. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 435—55. [Juni.] Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.)
ROTH-Cöthen.

F. Scurti, *Der Phosphor und die Bildung der Aminosäuren in den höheren Pflanzen.* Der Nichtproteinstickstoff der Pflanzen besteht (vergl. vorst. Ref.) aus demselben Gemisch von Aminosäuren, das bei der fortgeschrittenen Periode der Keimung sich findet, wenn nämlich die Neubildung des Proteinmoleküls beginnt. Ferner weist Vf. auf den Zusammenhang der B. von Proteinsubstanzen mit der Ggw. von Phosphor hin. Wahrscheinlich spielt der Phosphor auch bei ihrer B. eine wichtige Rolle, deren Aufklärung jedoch noch umfassender Unterss. bedarf. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 456—70. [Juni.] Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.)
ROTH-Cöthen.

Richard Rein, *Untersuchungen über den Kältetod der Pflanzen.* Der Kältetodespunkt der Pflanzen hängt weder vom osmotischen Druck in den Zellen, noch von der Zellengröße ab, sondern liegt in der Konstitution des Protoplasmas begründet. Er wird unter dem Einfluß der Außentemp. verschoben. (Ztschr. f. Naturw. [Halle] 80. 1—38. 10/9.)
BLOCH.

Emil Reiß, *Anwendungen der Refraktometrie in der Physiologie und Pathologie des Menschen.* Das normale Blutserum hat eine sehr konstante Zus. und daher auch ein innerhalb enger Grenzen schwankendes Brechungsvermögen. Seine Messung eignet sich daher zur Feststellung von Verdünnungen oder Eindickungen des Blutes, wie sie bei gewissen Krankheiten auftreten. Der Vorzug dieser Methode besteht darin,

daß sie sehr kleine Flüssigkeitsmengen erfordert u. daher beliebig oft am Menschen ausgeführt werden kann. Besonders der Eiweißgehalt des Blutes kann auf diese Weise leicht im Verlaufe von Krankheiten verfolgt werden. Wassersucht, infolge von Herz- oder Nierenerkrankung, führt zu einer Verdünnung des Blutserums und zu einer Verminderung des Brechungsvermögens, ebenso die trügerische Gewichtszunahme bei Zuckerkranken, die auf einer Wasserretention beruht. Die refraktometrische Unters. ist also ein wertvolles Hilfsmittel bei der Erkennung u. ein Maßstab bei der Behandlung verschiedener Krankheitszustände. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 613—18. 11/9. [30/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. der Deutschen Bunsen-Gesellsch. Wien-Frankfurt a. M.) SACKUR.

J. Dunin-Borkowski, *Über das Gürbersche Phänomen*. Das GÜRBERSCHE Phänomen besteht darin, daß eine physiologische Chlornatriumlsg. unter dem Einflusse suspendierter *Blutkörperchen*, die mit Kohlendioxyd gesättigt sind, alkal. wird. Vf. hatte diese Erscheinung elektrometrisch durch Messungen der EMKK. entsprechender Gasketten kontrolliert und ist zu dem Ergebnis gekommen, daß entgegen den Angaben von GÜRBER u. KOEPPE die Konz. der Hydroxylionen einer NaCl-Lsg. durch Ggw. von CO₂ nicht vermehrt, sondern sogar vermindert wird. Die von GÜRBER beobachtete Zunahme der alkal. Rk. ist wahrscheinlich dadurch verursacht worden, daß während der Ausführung der analytischen Manipulationen die in Lsg. befindlichen Bicarbonate durch Verlust von CO₂ in Monocarbonate umgewandelt wurden. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 318—25. 25/7. [6/4.*]) V. ZAWIDZKI.

A. Rieländer, *Beitrag zur Chemie des Gehirns*. Die Unters. beschäftigt sich mit der Trennung und Isolierung der im Hirn vorkommenden basischen Bestandteile, die nach der Hydrolyse mit konz. HCl als Phosphorwolframate fällbar sind. Aus den mit Ba(OH)₂ zersetzten Phosphorwolframatn wurden nach Entfernung des Ba mittels der Methode von KOSSEL u. KUTSCHER die Alloxurbasen als AgNO₃-Verb. und das Histidin und Arginin isoliert. Aus dem Ag- und Ba-freien Filtrat wurden die Basen abermals als Phosphorwolframate gefällt. Nach der Zers. derselben konnte daraus mit alkoh. Pikrinsäure das Lysin-pikrat abgetrennt werden. Aus dem A.-freien Filtrat wurde nach dem Ansäuern mit HCl die Pikrinsäure mit Ä. extrahiert. Die zurückbleibenden Chloride wurden in alkoh. Lsg. mit HgCl₂ gefällt und die ausgeschiedenen Hg-Verbb. nach der Zers. durch H₂S mit 30% ig. Goldchloridlsg. in Fraktionen zerlegt. Davon zeigte die 1. Fraktion die Zus. des Cholingoldes. Die beiden anderen zeigten höhere Goldwerte. Aus 448 g Ochsenhirn wurden erhalten: 0,5 g Histidindichlorid, 2,1 g Arginin, 6,5 g Lysin-pikrat, 2,1 g Cholingoldchlorid, 0,5 g andere Aurate der Cholinfraktion. Die Au-Bestst. der letzteren deuten nicht darauf hin, daß in den Hirnlecithinen Basen vorhanden sind, die wie das Neosin eine größere Molekel als das Cholin besitzen. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 377—80. 5/9. [15/8.] Marburg. Physiol. Inst. d. K. Univ.-Frauenklinik.)

GUGGENHEIM.

Filippo Bottazzi und Noè Scalinci, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Linse*. I. Da die Linse auf der einen Seite vom Humor aqueus, auf der anderen vom Humor vitreus umspült ist, müssen beide Fl. bei der Unters. der Linse in Betracht gezogen werden. Der *Glaskörper* von Hundeaugen wird einer 5tägigen Dialyse gegen chloroformgesättigtes W. unterworfen. Er zerfällt in einen fl. und einen gelatinösen Teil. Der fl. koaguliert beim Erwärmen nicht, ist neutral, zeigt mit A. keine Trübung, keine Biuret-., ein minimales Leitvermögen, er ist frei von Kolloideiweiß. Der gelatinöse Teil, die ursprünglichen Glaskörper, wird durch 10% ig. NaOH und durch 1-n. HCl nicht verändert, beim Kochen mit HCl schmilzt er, ohne zu koagulieren; mit A. tritt Schrumpfung ein. Nicht dialysierter

Glaskörper gibt die HELLERSche Rk., wenn die Augen 24 Stdn. post mortem untersucht werden. Die Fibrillen des Netzwerkes bestehen aus Proteinsubstanz, die in der Hitze koaguliert, nicht aus Kollagen. Die Fl. des Glaskörpers ist ohne besondere Behandlung frei von in der Hitze koagulierendem Eiweiß. Setzt man zu der w. Fl. wenig 0,1-n. Essigsäure, so tritt Trübung ein, die bei Zusatz größerer Mengen von Essigsäure nicht verschwindet. Die wässrige Flüssigkeit gibt beim Kochen keinen Nd.; setzt man zu der w. Fl. einen Tropfen verd. Essigsäure, so entsteht ein sehr geringer, im Überschuß unl. Nd. Diese Substanz stammt nicht aus der Linse. Auch die Fällung mit A. und die HELLERSche Rk. zeigt, daß eine kleine Menge Protein vorhanden ist. Beide Fl., aus dem lebenden Körper gewonnen und sofort untersucht, geben mit Phenolphthalein sofort keine Rk., wohl aber nach 20 bis 30 Minuten, und zwar tritt die Rötung von oben, von der Luft her ein. Beide Fl. verhalten sich wie Legg. von NaHCO_3 , die mehr oder weniger CO_2 enthalten. Im physiologischen Zustand enthalten sie soviel CO_2 , daß sie neutral sind. — Von den sehr geringen Eiweißmengen abgesehen, sind die Fl. der Augen wss. Legg. von Krystalloiden, speziell von NaCl . Da die Kohlensäure die Proteine der Linse fällen kann, ist es wichtig, daß die Fl. des Auges im normalen Zustand keinen CO_2 -Überschuß enthalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 153—59. 16/8.* Neapel. Inst. f. experim. Physiol. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Cavazzani, *Zur Physiologie des Duodenums*. PFLÜGER hatte (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 267; 119. 227; C. 1907. II. 721 u. 540) die Hypothese aufgestellt, daß der Kohlenhydratstoffwechsel vom Duodenum aus durch besondere nervöse Einrichtungen beeinflußt werde. Von MINKOWSKI (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 271—88; C. 1908. I. 1723) war diese Hypothese bekämpft worden. Vf. untersuchte, ob faradische Reizung des Duodenums von Hundes einen Einfluß auf den Blutzuckergehalt ausübt. Er konstatierte in den ersten 4 Experimenten einer Versuchsreihe eine Hypoglykämie. Diese soll durch gesteigerte Tätigkeit der vom Duodenum ausgehenden antidiabetischen Innervation bedingt sein. In den folgenden 3 Experimenten derselben Versuchsserie wurde im Gegenteil eine Hyperglykämie festgestellt. Vf. hält es für möglich, daß diese Hyperglykämie durch Ermüdung der antidiabetischen Nerven bedingt wird. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 370—75. 5/9. [8/8.] Ferrara. Physiol. Inst.) GUGGENHEIM.

J. Bernstein, *Zur Thermodynamik der Muskelkontraktion. Eine Erwiderung*. Der Vf. verteidigt seine Anschauungen (vgl. S. 86) gegen die Ausführungen von FRÖHLICH (vgl. S. 718). Er zeigt durch eigene Verss., daß die Höhe der Kontraktionswelle in der Kälte größer ist als in der Wärme. Der Wirkungsgrad (der Quotient der vom Muskel geleisteten Arbeit und der aufgewendeten Energie) und der Arbeitseffekt des Muskels haben ihren besonderen Temperaturkoeffizienten. Der Vf. hält seine Folgerung, daß der physikalische Temperaturkoeffizient der Muskelenergie negativ ist, aufrecht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 462—68. 15/9.) W. A. ROTH-Greifswald.

Philip A. Shaffer, *Verminderte Muskelaktivität und Proteinstoffwechsel*. In einer Reihe von Verss. zeigt Vf. den Einfluß einer schwachen Muskeltätigkeit auf den Stoffwechsel. Bestimmt wurden: Gesamt-N nach KJELDAHL-GUNNING, Harnstoff nach FOLIN, Kreatinin, Kreatin und die verschiedenen Formen des S nach FOLIN, Harnsäure nach FOLIN-SHAFFER, Ammoniak nach BOUSINGAULT-SHAFFER. Die Zus. der gereichten Nahrung ist in einer Tabelle zusammengestellt. Die Verss. wurden während einer Ruheperiode, einer normalen und einer schwach gesteigerten Arbeitsperiode angestellt. Vf. konnte keinerlei Veränderungen der einzelnen Stoffwechselprodd. feststellen, welche durch eine vermehrte oder verringerte Muskel-

tätigkeit bedingt sein konnte. Die Kreatininausscheidung wird weder durch die Nahrung, noch durch die Muskeltätigkeit beeinflusst. Weder die Harnstoff-, noch die Ammoniakausscheidung wird durch eine Änderung der Muskelaktivität verändert. Vf. schließt, daß bei genügender Ernährung weder eine Erhöhung, noch eine Verminderung der Muskeltätigkeit eine Änderung des Proteinstoffwechsels bedingt. (Amer. Journ. Physiol. 22. 445—55. 1/9. New-York. CORNELL Univ. Medic. College. Depart. of Experiment. Pathology.) BRAHM.

J. E. Johansson, *Untersuchungen über den Kohlenhydratstoffwechsel*. Nach Zufuhr von Kohlenhydraten findet beim Menschen eine Steigerung der Kohlensäureabgabe statt, die von verschiedenen Variablen beeinflusst wird. Die Vers. des Vf. beziehen sich speziell auf jene Steigerung der CO_2 -Abgabe, die mit den ersten Umwandlungen der aufgesaugten Kohlenhydrate im Zusammenhang stehen. Die Vers. wurden im TIGERSTEDT-SONDENSchen Respirationsapp. ausgeführt. Dabei wurde von demjenigen Wert der CO_2 -Abgabe ausgegangen, welchen die betreffende Versuchsperson im nüchternen Zustand und bei „vorsätzlicher Muskelruhe“ darbietet. Die CO_2 -Abgabe wächst bis zu einer bestimmten Grenze proportional mit der Größe der zugeführten Dosis. Überschreitet diese 150 g, so findet keine weitere Steigerung mehr statt. *Lävulose* bewirkt eine doppelt so hohe Steigerung der CO_2 -Abgabe wie dieselbe Dosis Glucose. Wird während der Vorbereitungsperiode der Glykogengehalt des Körpers durch Muskelarbeit herabgesetzt, so wird die durch Zuckerzufuhr bewirkte Steigerung der CO_2 -Abgabe in hohem Grade herabgesetzt und kann sogar ausbleiben. Die verschiedene Wrkg. von Glucose und *Lävulose* tritt auch bei vermindertem Glykogengehalt hervor. Bei gesunden Menschen findet eine Ausscheidung von Glucose oder *Lävulose* mit dem Harn nur während der von der Zuckerzufuhr bewirkten Steigerung der CO_2 -Abgabe statt. Dagegen kann Rohrzucker mit dem Harn ausgeschieden werden, auch nachdem die Steigerung der CO_2 -Abgabe vorüber ist. Bei einigen Diabeteskranken findet nach Zufuhr von Glucose, wie von *Lävulose* eine Steigerung der CO_2 -Abgabe in ähnlicher Weise statt wie bei gesunden Menschen. In anderen Fällen von Diabetes zeigt sich keine oder keine so hohe Steigerung der CO_2 -Abgabe. Bei Diabetikern ist eine Ausscheidung großer Zuckermengen durch den Harn möglich, ohne daß gleichzeitig die CO_2 -Abgabe den Nüchternwert übersteigt. Wenn die Zuckerzufuhr pro Stunde gesteigert wird, so zeigt sich ein Maximum der Aufnahmefähigkeit (CO_2 -Abgabe) bei einer Zufuhr von 80—100 g pro Stunde. Die verschiedenen Zuckerarten zeigen in dieser Beziehung keinen Unterschied. Doch ist die absolute Größe der Steigerung verschieden bei den einzelnen Zuckerarten, mit Rohrzucker und *Lävulose* größer (von 23 g pro Stunde bis 35 g) als mit Milchzucker und Glucose (von 23 g bis 28 g). Die erhaltenen Resultate sind unabhängig von den mit den Kohlenhydraten eingenommenen Wassermengen. (Skand. Arch. f. Physiol. 21. 1—34. 2/9. [12/1.] Stockholm. Physiol. Lab. d. CAROLINischen medico-chirurg. Inst.) GUGGENHEIM.

Leon Asher und Hans Grossenbacher, *Die Milz, ein Organ des Eisenstoffwechsels*. Bei normalen u. entmilzten jungen Hunden wurde der Eisenstoffwechsel vermittels der NEUMANNschen Säureveraschung u. jodometrischen Eisenbest. untersucht. Die tägliche Ausscheidung bei den entmilzten Tieren zeigt sich wesentlich größer als bei Hunden mit Milz. Die größere Eisenausscheidung findet sowohl bei Fleischfütterung als auch im Hungerzustande statt. Aus diesen Resultaten schließen die Vf., daß die Milz ein Organ des Eisenstoffwechsels ist, welches dazu dient, Eisen, das im Stoffwechsel frei wird, dem Organismus zu erhalten. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 375—76. 5/9. [12/8.] Bern. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

C. Fleig, *Wird das Phenolphthalein im Organismus gespalten?* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 367—70; C. 1908. I. 1308.) Um über die ev. Spaltung des Phenolphthaleins im Organismus Aufklärung zu erhalten, wurden verschiedene Organe (Leber, Niere, Eingeweide, Muskeln) des Hundes mit Lsgg. durchströmt, denen Phenolphthalein zugesetzt war. Die Lsgg. wurden vor u. nach der Durchströmung colorimetrisch auf ihren Phenolphthaleingehalt geprüft. Dabei wurde nur nach der Nierenperfusion eine geringe Abnahme der Farbstärke konstatiert. In allen anderen Fällen war die Färbung der ursprünglichen Fl. u. der durchströmten Fl. praktisch dieselbe. Vf. schließt daraus, daß im Organismus keine Spaltung des Phenolphthaleins erfolgt, u. daß die abführende Wrkg. dem Phenolphthaleinmolekül selbst zuzuschreiben ist. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 381—84. Juli. Montpellier. Physiol. Lab. d. med. Fakultät.) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Karl Kisskalt, *Über den Kohlensäuregehalt künstlicher Mineralwässer.* Vf. fand in 1 l künstlichem Mineralwasser 3,2—4,56 l CO₂; eine seit 9 Monaten im Laboratorium aufbewahrte Probe ergab 2,89 l CO₂. Nach dem Öffnen und Einschänken vermindert sich der Gehalt ganz bedeutend, je nach der Länge des Stehens. Das Aufstoßen und das Gefühl der Auftreibung des Magens nach dem Genuß war viel weniger von dem CO₂-Gehalt bedingt, als von dem Füllungszustand des Magens; der „grobblasige Geschmack“ ist zwar eher bei hohem Gehalt an CO₂ vorhanden, mehr aber abhängig von der Temp. des W. Vf. empfiehlt unter Umständen eine Verdünnung des Mineralwassers mit Leitungswasser. (Hygien. Rdsch. 18. 817—20. 15/7. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

A. Nieter und O. Blasius, *Das Autanverfahren im Vergleich mit dem neuen Formaldehydverfahren nach Doerr und Raubitschek.* (Wien. klin. Wchschr. 20. 719; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 45. 7; C. 1907. II. 829; 1908. I. 1199.) Vff. halten die aus den Autanpackungen zur Entw. gelangenden Formaldehydmengen für die Desinfektion für zu knapp bemessen; die Packungen gestatten ein längeres Aufbewahren nicht, da der Abschluß kein vollständig luft- und wasserdicht ist. Möglicherweise läßt sich der Desinfektionseffekt dadurch sehr erheblich steigern, daß man zur Formaldehydentw. aus dem Autan zu einem Teile lauwarmes, zum anderen kälteres W. verwendet. Sollte sich diese Beobachtung bestätigen, so würde das eine nicht unerhebliche Verbilligung des jetzt noch kostspieligen Verf. bedeuten. Die gleichen Vorgänge, wie das Autanverf., besitzt das Permanganatverf. von DOERE und RAUBITSCHEK. Die Angaben der letzteren über die zuverlässige Wirksamkeit und die Feuerungefährlichkeit dieser Methode fanden Vff. bestätigt.

Die Beseitigung des Formaldehyds nach der Desinfektion durch NH₃ kann Schädigungen der Gegenstände verursachen; deshalb ist ein mehr oder weniger gründliches Reinemachen des betreffenden Zimmers vorzunehmen. Auch erfüllt die NH₃-Methode ihren Zweck der Beseitigung des Formaldehyds nur unvollständig. Die letztere läßt sich durch gründliches Lüften rationeller herbeiführen. (Hygien. Rdsch. 18. 745—65. 1/7. Halle. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

O. Blasius, *Eston, Subeston, Formeston und deren bakterizide Eigenschaften.* Die Präparate werden von den chemischen Werken Dr. ALBERT FRIEDLÄNDER, G. m. b. H., Berlin, in den Handel gebracht und stellen feste Substanzen vor, die ihrer Zus. nach dem Liquor alum. acetici verwandt sind. Das Eston ist einfach

basisches Tonerdeacetat, $Al_2(OH)_2(C_2H_3O_2)_4$, Formeston ist Diformyltonerdeacetat, $Al_3(OH)_3(C_2H_3O_2)_2(CHO)_2$, u. Subeston ist doppeltbasisches Tonerdeacetat, $Al_3(OH)_4(C_2H_3O_2)_3$. Die Präparate bilden schneeweiße Pulver, die mehr oder weniger leicht in W. l. sind. Sie sollen entweder verd. oder vermisch mit indifferenten anderen Pulvern vorwiegend als Streupulver Verwendung finden und dabei antiseptisch, adstringierend und desodorisierend, zugleich noch aufsaugend wirken. Das Formeston war dem Eston und dieses wieder dem Subeston an Wirksamkeit überlegen. Mit Zusatz von Aluminiumsulfat wirkten die Präparate stärker, als ohne diesen Zusatz. Bei der Wirksamkeit spielen ihre Löslichkeitsverhältnisse eine große Rolle; das Formeston ist erheblich leichter l. als das Eston u. Subeston. Der Zusatz von Tonerdesulfat erhöht im allgemeinen die Löslichkeit aller drei Verbb.

Staphylokokken wurden in gesättigten Lsgg. der Verbb. schon nach 1 Min. getötet; Pyocyaneus erschien durch Subeston ohne Sulfat u. Eston ohne Sulfat nach 3 Stdn., durch Subeston mit Sulfat nach 2 Stdn., durch Eston mit Sulfat nach 1 Stde., durch Formeston ohne Sulfat nach 30 Min. und mit Sulfat nach 5 Min. vernichtet. Staphylokokken erwiesen sich durch alle 3 Präparate erst nach 24 Stdn. abgetötet, Diphtheriebazillen erschienen durch Subeston ohne Sulfat nach 10 Min., mit Sulfat nach 5 Min., durch Eston ohne Sulfat nach 3 Min., mit Sulfat, sowie durch Formeston ohne Sulfat nach 2 Min. und durch Formeston mit Sulfat schon nach 1 Min. vernichtet. Auch Lsgg. von geringerer Konzentration waren erheblich wirksam. (Hygien. Rdsch. 18. 941—54. 15/8. Hyg. Inst. d. Univ. Halle a. S.)

PROSKAUER.

J. W. Mitchell, Bericht über verschiedenerlei Versuche auf dem Gebiete des *Molkereiwesens*, ausgeführt im Jahre 1907 bei der *Eastern Dairy School of Kingston, Ontario (Canada)*. Die Verss. betreffen die Verwendung einer neuen Rahmflasche für die Probe nach BABCOCK, die Herst. von Butter aus Molken und von Käse aus Milch verschiedenen Fettgehalts. Die Erscheinung, daß im Herbst häufig geringwertiger Rahm aus fettreicher Milch gewonnen wird, wird auf die Abkühlung der Milch vor dem Ausschleudern zurückgeführt. (New-York Produce Review and American Creamery 26. 208; Milch-Ztg. 37. 448—49. 19/9.)

RÜHLE.

W. Henneberg, *Yoghurt*. Nach einer kurzen Schilderung der in dem Yoghurt, einer eingedickten, schwach gesäuerten Milch enthaltenen Mikroorganismen (*Bac. bulgarius*, *Diplococcus*, *Streptobacillus*) beschreibt Vf. ein *Verf. zur Herst. von Yoghurt*. Milch wird einige Min. gekocht, auf 45° abgekühlt und in einem irdenen Topfe mit einer kleinen Menge von rein gezüchteten Yoghurtbakterien versetzt. Dies empfiehlt sich bei erstmaliger Bereitung, während später zur Impfung eine kleine Menge von dem vorhergehenden fertigen Yoghurt genügt. Die Milch wird nach der Impfung mit einem Deckel bedeckt, in ein Tuch eingehüllt, damit die Temp. möglichst lange hoch bleibt. Nach 4—6 Stdn. ist die Milch geronnen und wird dann kalt gestellt. Es ist darauf zu achten, daß die Milch nicht zu sauer wird. Der Geschmack ist ähnlich der sauren Milch, doch reiner und aromatischer, auch hat dies Verf. vor gewöhnlicher saurer Milch den Vorteil, daß bei Anwendung von Reinkulturbakterien das Gelingen der sauren Milch völlig unabhängig von dem Zufall ist. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 31. 425—26. 24/9. Berlin. Inst. f. Gärungew. Techn. wissenschaftl. Lab.)

BRAHM

Praefcke, Über die entwicklungshemmende Wirkung dreier Hacksalze. *Hydrinkonservesalz* [Konservesalzfabrik Stuttgart, OTTO LEUPOLD Nachf. ERNST GRUNER „Einzig echtes nicht rötendes Stuttgarter Hydrinkonservesalz (Erhaltungspulver)“]. Nach der Unters. *Juckenacks* enthält das Salz:

Natriumbenzoat	freie Benzoessäure	NaCl	Na ₂ HPO ₄	W.	Milchzucker	NaNO ₃
8,15	8,67	37,57	15,71	17,58	11,13	0,46%

Bei 2% Zusatz wird das Fleisch nicht rot, bei 4% leicht rot. Es wirkt bei einem Zusatz von 2—4% nicht stärker entwicklungshemmend, als die Anwendung der Kälte, wie sie in jedem Eisschrank leicht zu erreichen ist. Diese Entwicklungshemmung hält nur 24 Stdn. an, darüber hinaus findet trotz Anwendung des Salzes üppiges Wachstum der Keime statt. — *Zeolith* (Chem. Fabrik KREWELL & Co., G. m. b. H., Köln a/Rh.). Auf 1 Pfd. Hackefleisch, Brat- oder frische Mettwurst sollen 3 g des Präparates genommen werden. Die chem. Analyse (durch JUCKENACK) ergab:

NaH ₂ PO ₄	W.	Natriumacetat	NaCl
13,75	12,34	10,24	62,5%

Zeolith färbte das Fleisch rot. Es wirkte in keiner Weise entwicklungshemmend, sondern schien das Fleisch noch zu einem besseren Nährboden für Bakterien zu machen, als es im unbehandelten Zustande war. Vor seiner Anwendung wird gewarnt. — *Tho Seeth's neues Hacksalz* (L. P. tho SEETH's & Co., Hamburg) soll in einer Menge von 10 g dem Fleische zugesetzt werden. Nach JUCKENACK enthält das Salz:

Na ₂ HPO ₄	Krystallwasser	Na ₂ SO ₄	Natriumbenzoat	Alum. acet. tartar.
37,55	39	2,45	16,50	4,5%

Die Rötung des mit dem Salze behandelten Fleisches war sehr stark, ohne daß letzteres irgendwie konserviert wurde. (Hygion. Rdsch. 18. 890—95. 1/8. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Pharmazentische Chemie.

George M. Beringer jr., *Bemerkung über den Zerfall von Tabletten*. Anlässlich der Herst. von Tabletten verschiedenster Zus. machte Vf. die Beobachtung, daß die Schnelligkeit des Zerfalles, bezw. der Auflösung einer Tablette direkt von der Verschiedenheit der Löslichkeit der Bestandteile abhängig ist, so z. B. zerfällt eine Tablette aus je einem Teil As₂O₃ und Rohrzucker sehr schnell in W., eine solche nur aus 2 Teilen Rohrzucker aber langsam. (Amer. Journ. Pharm. 80. 387—89. August; Pharmaceutical Journ. [4] 27. 276—77. 5/9. [3/6.] Vortrag v. d. New-Jersey Pharm. Assoc. at Atlant. City, N.-Y.) HEIDUSCHKA.

Aba v. Sztankay, *Über Eulaxans, ein neues Evacuans*. Nach v. VÁMOSSY beruht die abführende Wrkg. des Phenolphthaleins auf der B. von Natriumphthaleinat im alkal. Darmsaft und auf dem hohen osmotischen Druck dieser Verb. Während nach den Verss. des Vfs. das Purgen und käufliche Phenolphthalein im künstlichen Darmsaft nur zu ca. 20% l. sind, löst sich frisch gefälltes Phenolphthalein in dieser Fl. völlig und rasch auf. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen hat sich das vom Vf. aus 1 Mol. Phenolphthalein und 2 Mol. NaOH dargestellte *Phenolphthaleinnatrium*, welches den Namen *Eulaxans* erhalten hat, als viel wirksamer und zuverlässiger erwiesen als käufliches Phenolphthalein und Purgen. (Pharm. Post 41. 733—35. 8/9. Bät.) DÜSTERBEHN.

A. Lobeck, *Über Tannyl, ein neues antiseptisches Adstringenz*. Die Verbindung des Oxychlorcaseins mit Tannin, das von der Firma GEHE & Co., Dresden, unter dem Namen Tannyl in den Handel gebracht wird, besitzt im Gegensatz zum reinen

Oxychlorcasein gegen Magensaft eine hohe Widerstandsfähigkeit, ist in alkal. Fl. aber ll. Für die Prüfung des Tannyls gibt Vf. folgendes an: Es ist ein gelblich-graues, geruchloses u. unauffällig schmeckendes Pulver, in k. W. u. A. nur spurenweise l. u. enthält ca. 50% Gerbsäure. Die Ausschüttlung mit W. gibt, nach dem Filtrieren mit FeCl_3 , eine Blaufärbung, die Auskochung mit Eiweißlg. einen Nd. In Alkalien ist es ll. mit rotbrauner Farbe und wird aus dieser Lsg. durch SS. wieder unverändert ausgeschieden. 1 g Substanz, mit 60 g VOLHARDSchen Gemisches geschmolzen und dann wie üblich das Cl bestimmt, soll mindestens 1,1 g AgCl ergeben. 2 g Tannyl mit 100 ccm W. von 40°, 20 Tropfen HCl (D. 1,124) u. 0,25 g Pepsin 3 Stdn. bei 40°, ohne zu rühren, stehen gelassen, hinterläßt einen ungelöst gebliebenen Anteil von ca. 1,4 g (bei 100° getrocknet). (Pharm. Zentralhalle 49. 717—18. 3/9. Dresden.) HEIDUSCHKA.

F. Zernik, *Hydropyrin*. Das Hydropyrin (S. 902) wird nach Angabe des Fabrikanten neuerdings durch Neutralisieren von Acetylsalicylsäure mit wasserfreier Soda in Ggw. eines organischen Lösungsmittels und Fällern der filtrierten Lsg. mit Ä. gewonnen und stellt jetzt ein deutlich krystallinisches, nicht nach Essigsäure riechendes Pulver dar, welches in W. klar l. ist. Es zeigte eine Acidität von nahezu 1%, auf freie Essigsäure berechnet, zerfloß aber beim Liegen an der Luft ebenfalls innerhalb weniger Stunden zu einer zähen M. (Apoth.-Ztg. 23. 668—69. 12/9. [9/9.] Steglitz-Dahlem.) DÜSTERBEHN.

C. J. Reichardt, *Stomagen*. Nach Angabe des Fabrikanten, A. LINCKE, G. m. b. H., Steglitz, enthält das Stomagen neben Papayotin, Pepsin, Wismutsubnitrat u. Milhzucker einen geringen Prozentgehalt an Citronensäure, und zwar deshalb, damit das Pepsin wirklich in Tätigkeit treten kann. Nach einer vom Vf. ausgeführten Unters. reagiert das Stomagen aber neutral, so daß von einer durch die Ggw. von S. bedingten Überlegenheit des Präparats über die Pepsinweine der Apotheken keine Rede sein kann. (Pharmaz. Ztg. 53. 738—39. 16/9.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Kroeber, *Über Pulvis Liquiritiae compositus*. Vf. hat selbst hergestelltes (I.) und eine Reihe fertig bezogener Brustpulver untersucht und folgende Grenzwerte (II. und III.) gefunden:

	I.	II.	III.		I.	II.	III.
W.	3,67	3,25	3,75	Alkoh. Extr. . . .	61,60	59,11	58,10
Gesamtasche . . .	6,548	6,700	5,750	Zucker	50,06	50,47	50,32
Unl. Asche	2,668	4,100	2,790	Extr.—Zucker . .	11,60	8,64	7,78
Lösl. Asche	3,880	2,600	2,960	Schwefel	10,02	12,03	10,85

Vf. fordert die Selbstherst. des Präparats u. einen Mindestextraktgehalt (70%ig. A.) von 10%. (Apoth.-Ztg. 23. 690. 19/9.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Antoine de Saporta, *Vereinfachte Vorrichtung zur volumetrischen Gasbestimmung bei erhöhter Temperatur*. Es wird ein App. beschrieben, wie er vorteilhaft zur volumetrischen *N-Best. in Nitraten*, sowie zur *Best. von Cu* (vgl. Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 338; C. 1907. II. 1867), *Dichromaten*, MnO_2 und von *Nitriten* verwandt wird. Der App. besteht im wesentlichen aus einem Destillierkolben, einem mehrfach gebogenen Gasableitungsrohr, einem graduierten Zylinder und einer kleinen, mit Hg gefüllten Wanne, die sich in einem größeren, W. ent-

haltenden Gefäß befindet. Das Gasableitungsrohr ist an seinem Ende, kurz bevor es unter dem graduierten Zylinder mündet, mit einem kleinen, unten angebrachten Loch versehen und taucht bis etwas oberhalb dieses Lochs in die das Hg enthaltende Wanne ein. Läßt nun während der Rk. die Gasentw. aus irgend einem Grunde nach, so wird Hg durch dies Loch in das Gasableitungsrohr angesaugt und hierdurch Gleichgewicht hergestellt, so daß niemals Absorption eintreten kann. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 311—14. 13/9.) HENLE.

M. Zigler, *Über eine optische Methode, die relative Härte anliegender Strukturelemente der Legierungen zu bestimmen.* Das Wesen dieser Methode besteht darin, daß während des Polierens eines Metallschliffes auf weicher Unterlage (Tuch oder Gummi) die weicheren Strukturelemente desselben schneller abgenutzt werden als die härteren, wodurch eine reliefte Oberfläche resultiert. Wird diese letztere im reflektierten Lichte u. Mk. beobachtet, und stellt man eines ihrer Strukturelemente im Brennpunkte ein, so liegen die übrigen Strukturelemente außerhalb desselben. Sie können durch Verschiebung des Objektivs ebenfalls in den Brennpunkt gebracht werden, wobei die Größe dieser Verschiebung, welche an der Mikrometerschraube in Mikronen abgelesen wird, einen Aufschluß über die Reihenfolge der Härten dieser Strukturelemente gibt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 584—91. 1/8. Warschau. Lab. des Polytechn. Inst.) V. ZAWIDZKI.

B. Proskauer, *Die Beurteilung des Wassers in hygienischer Beziehung.* Der Vortragende führt aus, daß die vom Bundesrat und der preußischen Regierung veröffentlichten „Anleitungen für die Einrichtung, den Betrieb u. die Überwachung öffentlicher Wasserversorgungsanlagen, welche nicht ausschließlich technischen Zwecken dienen“, bezw. über „Anlage und den Betrieb von Grundwasser- u. Quellwasserwerke“, sowie der unterm 7. Juli 1905 herausgegebene Fragebogen betreffend für „Unterlagen für die zur Begutachtung kommenden Entwürfe von Wasserversorgungsanlagen“ zusammen mit den „Grundsätzen für die Reinigung von Oberflächenwasser durch Sandfiltration“ das für die hygienische Beurteilung des Trinkwassers notwendige Material in sich schließen und die Richtschnur für dieselbe an die Hand geben. Er betont, daß, entsprechend der hygienischen Anforderung, man in erster Linie für eine „einheitliche Wasserversorgung“ einzutreten habe, u. geht dann auf die Verf. über, die zur Feststellung des Nachweises von Krankheitserregern in W. dienen, wobei deren Leistungsfähigkeit gekennzeichnet wird. Bei der Beurteilung von Wasserversorgungen, bezw. von Trinkwasser spielt für das einzuschlagende Untersuchungsverf. die Art der Bezugsquelle eine ausschlaggebende Rolle. Jeder Fall muß für sich individuell aufgefaßt werden. Bei der Beurteilung von Oberflächenwasser, das durch Filtration oder Ozon gereinigt ist, spielt die chemische Unters. eine untergeordnetere Rolle, als bei Beurteilung anderer Wasserarten. Quellwasser u. Grundwasser müssen nach bestimmten Richtungen hin vom chemischen und bakteriologischen Standpunkte aus berücksichtigt werden, der aber von dem Ausfall der Ermittlungen an Ort und Stelle abhängig zu machen sein wird. Die bakteriologische Unters. auf Keimzahl soll die Grundlage für die Beantwortung der Frage bieten, ob das W. auf natürlichem oder künstlichem Wege ausreichend von Kleinlebewesen befreit ist. Die Grenzzahl von 100 Keimen im cem gilt nur für die Filtration von Oberflächenwasser durch Sand. — Die Art der Entnahme der Proben muß von Fall zu Fall, je nach dem Zweck der Unters., gestaltet werden. Bei der Zunahme des Keimgehalts im enteisenen W. ist die Ursache dieser Erscheinung festzustellen, z. B. ob die Brunnenanlage einwandfrei, oder wie der Betrieb der Anlage beschaffen ist. Die etwaige Feststellung, ob Colikeime im W. vorhanden sind, wird sich nach der Art des Falles zu richten haben. Schließ-

lich beleuchtet Vf. die Gesichtspunkte, die bei der chem. Unters. des W. in Betracht kommen, u. den Nutzen derselben in vielen Fragen der Wasserbeurteilung. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 865—70. 19/9. Vortrag bei d. Verhandl. d. 48. Jahresvers. d. D. Ver. f. Gas- u. Wasserfachmänner. Berlin. Städt. Unters.-Amt f. hyg. u. gewerbl. Zwecke.)
PROSKAUER.

P. Christensen, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdän-säure*. Vf. berichtet über Verss., welche er im Hinblick auf die Anwendbarkeit der „direkten Molybdänmethode“ (s. u.) im Vergleich zu der von JÖRGENSEN angegebenen „vollständigen Molybdänmethode“ (Ztschr. f. anal. Ch. 45. 273; 46. 370; C. 1906. II. 359; 1907. II. 559) bei Unterss. des Erdbodens angestellt hat. Es zeigte sich, daß die mit beiden Methoden erhaltenen Resultate sehr wenig voneinander abweichen, und daß die direkte Methode eine sehr bequeme und genaue Methode ist. — Die *Ausführung der direkten Molybdänmethode* ist folgende: Der zur P_2O_5 -Best. abgemessene Teil des salzsauren Bodenausguges (= ca. 33 g Erde) wird zweimal mit wenig konz. HNO_3 zur Trockene abgedampft, 15—20 Minuten bei 115—120° getrocknet, mit wenig HNO_3 und 25—30 ccm sd. W. aufgenommen und von SiO_2 abfiltriert; das Filtrat darf nicht mehr als 40 ccm betragen. Nach Neutralisieren mit Ammoniak (D. 0,91) u. Zugabe von 8 ccm desselben Ammoniaks, Lösen des entstandenen Nd. von Fe etc. in 10 ccm HNO_3 (D. 1,4) wird in die 50° warme Lsg. auf je 0,01 g P_2O_5 unter beständigem Umrühren 10 ccm Molybdänlsg. ziemlich rasch eingetröpfelt [150 g Ammoniummolybdat werden in 150 ccm Ammoniak (D. 0,91) und 850 g W. gelöst, und diese Lsg. wird in 1 l HNO_3 (D. 1,2) gegeben]; das Filtrieren des Nd. geschieht nach 3 Stdn. Nach Auswaschen mit saurer Ammoniaklsg. (5% + 1% HNO_3) u. Trocknen wird erst das Filter im Porzellantiegel verascht und sodann der Nd. selbst hinzugegeben und alles in dem offenen Tiegel, nur mit dem Bunsenbrenner, mit reichlich halber Flamme geglüht, bis der Nd. hell gelblichgrün geworden ist. Das zweite Mal wird mit aufgelegtem Deckel 10—15 Min. geglüht und dies wiederholt, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Durch Multiplikation mit 0,0394 erhält man die P_2O_5 -Menge. — Die Methode besitzt den großen Vorteil, daß der Nd., $P_2O_5 \cdot Mo_{34}O_{72}$, nur 3,94% P_2O_5 enthält, während der P_2O_5 -Gehalt des Magnesiumpyrophosphats 63,80%, also 16-mal soviel beträgt. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 529—45. Sept.-Okt. 1908. [Aug. 1907.] Kopenhagen. Kgl. Dän. Landw. Hochschule.)
DITTRICH.

Emil Raben, *Notiz zur direkten Bestimmung der Phosphorsäure als Ammonium-phosphormolybdat*. Vf. sammelt den nach WOY erhaltenen Nd. von Ammonium-phosphormolybdat auf Asbestfiltrerröhrchen nach LOHSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2142; C. 99. II. 689) und befreit ihn von dem als Waschlfl. angewendeten Ammoniumnitrat durch Aufgießen erst von warmem, 70%ig. A., dann von starkem A. u. schließlich von einigen Tropfen Ä. Der Nd. wird bei 110—120° getrocknet; der Berechnungsfaktor für $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ ist = 0,0375. Eine große Zahl Beleganalysen ergaben sehr gute Resultate. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 546. Sept.-Okt. Kiel.)
DITTRICH.

G. H. G. Lagers, *Zur Phosphorsäurebestimmung nach Pemberton*. Vf. änderte die von HISSINK und VAN DER WAERDEN (Chemisch Weekblad 2. 179; C. 1905. I. 1188) angegebene Modifikation der Phosphorsäurebest. in Düngemitteln nach PEMBERTON dahin ab, daß er nicht 25 mg (Chemisch Weekblad 4. 632; C. 1907. II. 1549), sondern mindestens 58 mg oder auch mehr Schwefelsäure zusetzt; auf diese Weise erhält er stets einen Nd. von der Zus. $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12,65MoO_3$, während bei geringerer H_2SO_4 -Menge der MoO_3 -Gehalt etwas geschwankt hatte. Als bequeme

Vorratslg. empfiehlt er: 595 ccm HNO_3 (D. 1,4), 1785 ccm gesättigte NH_4NO_3 -Lsg., 7 g starke H_2SO_4 und 4757 ccm W.; von dieser Lsg. verwendet er für eine Best. 60 ccm. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 561—71. Sept.-Okt. Hoorn. Landw. Reichsversuchsanstalt.) DITTRICH.

Henry Julius Salomon Sand, *Die schnelle, elektrolytische Fällung und Trennung von Metallen*. II. Teil. *Antimon und Zinn. Anwendung eines Diaphragmas*. (I. Teil: Journ. Chem. Soc. London 91. 373; C. 1907. I. 1460.) Die schnelle, elektrolytische Trennung des Antimons vom Zinn gründet sich auf die Feststellung, daß das Antimon aus stark schwefelsaurer Lsg. (1 : 1) in Ggw. von Hydrazinsulfat als Depolarisator oberhalb 100° bei einem Hilfpotential (= Potentialdifferenz zwischen der 2-n. H_2SO_4 -Hilfselektrode u. der Kathode) von 0,65 Volt quantitativ abgeschieden wird, während Zinn unter gleichen Bedingungen 0,8 Volt verlangt. Bei den Verss. wurde der früher beschriebene App. angewendet. Zur Durchführung der Trennung wurden die Metalle oder ihre Sulfide in einer Mischung von 40 ccm konz. H_2SO_4 , 5 ccm W. u. 2 ccm konz. HNO_3 bei ca. 220° gel., worauf man zur Reduktion der Nitrosulfosäure bei 250 — 270° einen Strom von 5 Amp. 5—10 Min. lang durch die Lsg. gehen läßt; diese Reduktion wird dann völlig zu Ende geführt, indem man nach dem Abkühlen auf 100° eine der angewandten Metallmenge gleiche Quantität (aber nicht weniger als 0,5 g) Hydrazinsulfat hinzufügt und wieder auf 300° erhitzt. Nun läßt man abkühlen, verd. mit 40 ccm W., setzt noch einmal die gleiche Menge Hydrazinsulfat hinzu und elektrolysiert bei 120° mit ca. 4 Amp. In ca. 15—20 Min. ist die Fällung des Sb vollständig. Aus der antimonfreien Lsg. scheidet man das Sn in Ggw. von Oxalsäure und etwas freier H_2SO_4 ab, nachdem man den großen Überschuß an H_2SO_4 mit NH_3 neutralisiert hat; man elektrolysiert zunächst bei 70° mit 4 Amp., setzt dann konz. HCl und Hydroxylaminchlorhydrat hinzu u. beendet die Rk. bei nahezu 100° .

In einem Anhang beschreibt Vf. ein *Diaphragma*, das bei der schnellen Elektrolyse Anwendung finden kann, wenn in Ggw. von Chloriden gearbeitet wird. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1572—92. August. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

M.-Emm. Pozzi-Escot, *Qualitativer Nachweis von Chrom*. Die Umwandlung des gewöhnlich als Hydroxyd im Gange der Analyse erhaltenen Chroms in Chromat geschieht durch 5 Min. langes Kochen mit einer stark alkal. Lsg. von Alkalihypobromit; im Filtrat kann das Chrom durch Zugabe von Bleisalzlsg. und Essigsäure nachgewiesen werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 333. 15/9.) DITTRICH.

Ed. Defacqz, *Über eine neue Methode zur Trennung der Kieselsäure und des Wolframsäureanhydrids*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 892—94. 20/8.—5/9. — C. 1908. II. 445.) DÜSTERBEHN.

K. B. Lehmann, *Die Benzoesäure; gegenwärtiger Stand unseres Wissens über die Wirkung und hygienische Zulässigkeit dieses Konservierungsmittels*. Es werden zusammenhängend besprochen: die Methoden zur Best. der Benzoesäure, die Arbeiten über natürliches V. derselben, unsere Kenntnisse über die konservierende Wrkg. der Benzoesäure besonders auch im Vergleich mit Salicylsäure, die Verwendung von Benzoesäure in der Praxis, die Schicksale der Benzoesäure im Organismus, die Wrkg. der Benzoesäure auf das Allgemeinbefinden und die einzelnen Körperfunktionen und die Frage, ob bei praktischer Verwendung der Benzoesäure zu Konservierungszwecken eine Gesundheitsstörung zu erwarten ist. Bevor letztgenannte Frage definitiv beantwortet werden kann, müssen jedenfalls noch sorgfältige vergleichende, längere Zeit hindurch fortgesetzte Verss. am Menschen ausgeführt

werden. — Bei der *Best. der Benzoesäure in Nahrungsmitteln* empfiehlt es sich, das zerkleinerte Nahrungsmittel (100 g) zunächst mit verd. H_2SO_4 (50 ccm) zu verreiben und mit Wasserdampf zu destillieren; das Destillat wird mit Ä. + PAe. ausgeschüttelt, der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbliebene Rückstand in h. W. gel., 2–3 ccm sirupöse Phosphorsäure zugesetzt, wieder mit Wasserdampf destilliert, mit Ä. extrahiert, der Ä. verjagt und der Rückstand gewogen und gewünschtenfalls noch titriert. — Gemeinsam mit **Hatzfeld** ausgeführte Unters. über die konservierende Wrkg. der Benzoesäure haben ergeben, daß bei stark saurer Rk., z. B. bei Fruchtsäften, schon Dosen unter 1‰ sehr deutlich konservierend wirken; bei schwach saurer Rk. ist die Wrkg. geringer, wogegen neutrale oder gar alkal. Objekte für die Konservierung mit Benzoesäure nicht geeignet erscheinen. (Chem.-Ztg. 32. 949–52. 30/9. Würzburg.) **HENLE.**

Volcy-Boucher, *Neue Reaktion zur Unterscheidung der Naphthole*. Guajactinktur bläut sich durch Oxydationsmittel; sie verhält sich ebenso gegenüber Alkalicyaniden u. Cyanwasserstoffsäure bei Ggw. von Kupfersalzen; die entstehende blaue Substanz ist ein Oxydationsprod. Ersetzt man die Guajactinktur durch Phenole, so erhält man ähnliche Erscheinungen. α - und β -Naphthole geben so verschiedene Rkk., daß dadurch ihre Unterscheidung und Erkennung in Gemischen möglich ist. Löst man 0,5 g Naphthol in einem Reagensglas tropfenweise in möglichst wenig 95‰ig. A., setzt 2 ccm einer 10‰ig. Lsg. von Kupfersulfat hinzu u. sodann, unter Umschütteln, 4 ccm einer frischen, ebenfalls 10‰ig. Lsg. von KCN, so bildet sich bei α -Naphthol ein violetter, bei β -Naphthol ein gelber Nd. Wenn man die Ndd. durch Zusatz möglichst wenig A. löst, so erhält man violettrote, bezw. goldgelbe, klare Lsgg. Campherzusatz stört die Rk. nicht. Bei Ggw. von α -Naphthol in β -Naphthol ist die Färbung rötlich, bei geringen Mengen rotgelb. Die Rk. ist sehr empfindlich — der Nachweis der Naphthole allein gelingt schon bei Verd. von 1:500000, der von α -Naphthol in β bei 1:2000 —, nur muß dieselbe stets genau nach Vorschrift ausgeführt werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 335–38. 15/9. Montpellier. Pharmazieschule.) **DITTRICH.**

A. Hugh Bryan, *Die Bestimmung der Trockensubstanz mit dem Refraktometer in flüssigen Zuckerwaren*. Trockensubstanzbest. mit dem **ABBéschen Refraktometer** in Ahorn- und Zuckerrohrsirupen, in Honig, Rohr- und Rübenzucker melassen ergaben fast stets einen etwas niedrigeren Wert, als durch direktes Trocknen im Vakuum gefunden wurde, doch stimmten die Zahlen viel besser, als die aus der D. ermittelten. Zur *Klärung dunkel gefärbter Prodd.* wird Schütteln mit wenig Natriumhydrosulfid empfohlen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1443–51. Sept. [8/7.] Bureau of Chemistry, U.S. Department of Agriculture, Sugar Lab.) **MEISENHEIMER.**

Albert P. Sy, *Drei neue Vorproben für Ahornprodukte*. Farbe. 15 ccm Sirup werden mit 3 ccm Amylalkohol und 1 ccm 20‰ig. Phosphorsäure geschüttelt; bei reinen *Ahornprodd.* färbt sich die Amylalkohollsg. tiefbraun. Caramel färbt den Amylalkohol nicht. — Schaum. 5 ccm Sirup werden in einem in 0,1 ccm geteilten Rohr mit 10 ccm W. versetzt, $\frac{1}{2}$ Min. geschüttelt und 10 Min. absitzen gelassen: Reine Ahornpräparate geben eine 3–6 ccm hohe Schaulschicht, gefälschte Prodd. stets weniger. — Volumen des Bleiniederschlags. 5 ccm Sirup werden in einem 25 ccm fassenden Zylinder mit 10 ccm W. u. 2 ccm Bleiessiglg. gemischt. Nach 20 stdg. Stehen wird abgelesen: Die Niederschlagshöhe beträgt für reine Prodd. über 3, meist über 5 cm, für gefälschte Proben stets weniger. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1429–31. Sept. [7/7.] Bureau of Chemistry, U.S. Department of Agriculture. Buffalo Lab.) **MEISENHEIMER.**

Paul Dutoit und Marcel Duboux, *Physikalisch-chemische Analyse der Weine*. (Forts. von S. 912.) Die Methode der elektrischen Leitfähigkeit, angewandt bei der Analyse der Destillationsprodd. des Weines, führt zu weit vollständigeren Resultaten, als die Acidimetrie. — Flüchtige Basen: Der Wein wird mit Natronlauge versetzt u. destilliert. Die Neutralisationskurve des Destillats durch HCl zeigt den durch die Fig. 41 wiedergegebenen Verlauf; der stets scharfe Knick *B* entspricht der Neutralisation der flüchtigen Basen. Die Gesamtmenge dieser Basen schwankt mit der Natur und dem Alter des Weines zwischen 0,6 und 2,5 mg pro l. Da die normal vergorenen Weine zwischen 0,25 und 0,3 mg NH_3 im l enthalten, so muß die Differenz zwischen der Gesamtbasizität und dem NH_3 -Gehalt durch flüchtige, organische Basen gebildet werden. — Flüchtige Säuren: Die Neutralisation des Destillats, verfolgt durch Messungen der Leitfähigkeit, gibt Aufschluß über die Natur der flüchtigen SS. Die Kurven der Fig. 42 werden durch 3 Weine gebildet,

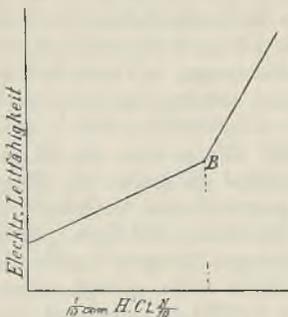


Fig. 41.

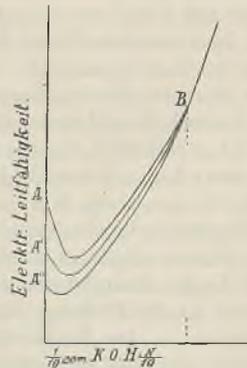


Fig. 42.

deren Gesamtgehalt an flüchtigen SS. der gleiche, deren Gehalt an starken SS. aber verschieden ist, was sich aus dem verschiedenen Beginn der Leitfähigkeit, *A*, *A'*, *A''*, der verschiedenen Lage der 3 Minima u. dem Alkoholgehalt des Destillats ergibt. Das Verf. der Wasserdampfdest. gibt indessen, wenigstens was den Gehalt an starken SS. betrifft, Resultate, die von der Arbeitsweise abhängig sind, und ist daher vorerst nicht anwendbar.

Die Best. der kolloidal gel. Gerbstoffe und der organischen Basen ergab bei den Trester- und Rosinenweinen ausnahmslos einen Fehlbetrag an Gerbstoff oder Basen, meistens aber an beiden. Außerdem ist der Verlauf der Neutralisationskurve durch Baryt ein anderer, vor allem im Teil *CDE* der Kurve. So ist bei den Tresterweinen die Leitfähigkeit bei *D* eine geringere, wie bei *C*, also umgekehrt wie bei den natürlichen Weinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 351—53. [10/8.*])

DÜSTERBEHN.

G. Favrel, *Indirekte Bestimmung der Säure im Wein*. Fügt man in einem Scheidetrichter zu 10 ccm Wein, welcher von CO_2 befreit ist, 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und ebensoviel einer schwach alkoh. (12—15°) Lsg. von Benzoesäure, welche der $\frac{1}{10}$ -n. NaOH äquivalent ist, und schüttelt zweimal mit je 40 ccm Ä. aus, so löst dieser nur die von der Natronlauge nicht neutralisierte Menge Benzoesäure, da eine gewisse Menge der $\frac{1}{10}$ -n. NaOH vor Neutralisation der S. im Wein verbraucht wurde. Destilliert man den Ä. im Wasserbade von 70° vorsichtig ab, löst den Rückstand in wenig Ä. und titriert nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein, so

entspricht die jetzt gefundene Säuremenge dem Säuregehalt des Weines. Jeder cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH ist mit 0,00245 zu multiplizieren. Der Farbenumschlag ist sehr gut, während er bei direkter Best. im Wein manchmal nicht genau zu erkennen ist. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 343—46. 15/9.) DITTRICH.

E. Dupont, *Die natürliche Citronensäure im Wein*. Vf. teilt seine Erfahrungen über die Verwendung des Reagens von DENIGÈS zum *Nachweis der Citronensäure im Wein* mit, sowie die Resultate, welche er bei Weinen verschiedener Herkunft damit erhalten hat. — Für Vergleichszwecke dürfen keine wss. Lsgg. von Citronensäure verwendet werden, da die Resultate dann unrichtig werden, sondern nur Lsgg. von Citronensäure in solchem Wein, welcher vorher auf die völlige Abwesenheit von Citronensäure geprüft war. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 338—43. 15/9. Montpellier. Ackerbauschule.) DITTRICH.

Ch. Astro, *Nachweis und Bestimmung der freien Mineralsäuren in den Rotweinen*. Dialysiert man Rotwein in einer bestimmten Menge W. mit Hilfe ein und desselben Dialysators eine gewisse, stets gleich bleibende Zeit lang, so kann man nicht nur die Ggw. freier Mineralsäuren in diesen Weinen nachweisen, sondern auch deren Menge bestimmen. Man dialysiert z. B. 80 cem Rotwein $1\frac{1}{2}$ Stdn. in 50 cem dest. W. und bestimmt die Acidität in 10 cem der äußeren Fl. nach Zusatz von 10 Tropfen Eg. mittels $\frac{1}{10}$ -n.-KOH in Ggw. von Tropäolin 00. Die natürlichen, selbst mit Weinsäure versetzten Weine verbrauchen ebenso wie die gegipsten Weine, nur 1—2 Tropfen der Kalilauge, während die einige deg Mineralwasser enthaltenden Weine eine nicht unbeträchtliche Menge Lauge neutralisieren. Wird die Dialyse vergleichsweise mit dem verdächtigen u. einem reinen Wein von demselben Gehalt an Extrakt u. fixer S. ausgeführt, nachdem dem letzteren Wein eine bestimmte Menge Mineralsäure zugesetzt worden war, so genügt eine einzige Dialyse zur annähernden Best. der Mineralsäure in dem verdächtigen Wein. Wiederholt man die Dialyse des reinen Weines, dem man die im ersten Vers. gefundene Menge an Mineralsäure zugesetzt hat, so kann man die im verdächtigen Wein enthaltene Mineralsäuremenge mit ziemlich großer Genauigkeit bestimmen. Nach jeder Benutzung ist der Dialysator nacheinander in 10%ig. Disulfidlg., 1%ig. Kalilauge und verd. Essigsäure zu hängen und schließlich mit destilliertem W. zu waschen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 928. 20/8.—5/9.) DÜSTERBEHN.

Chr. Wirth, *Über die Bestimmung der diastatischen Kraft des Malzes und von Malzextrakten*. (Mitgeteilt von C. J. Lintner.) Verzuckert man, zwecks gleichzeitiger Best. des *Verflüssigungs-* u. *Verzuckerungsvermögens von Diastasepräparaten* bei 65°, der Verkleisterungstemp. der Kartoffelstärke, so entsprechen die für das Verzuckerungsvermögen gefundenen Werte nicht mehr dem KJELDAHL'schen Proportionalitätsgesetz. Verss. mit Stärkekleister bei 57° gaben das gleiche Resultat. Am besten eignet sich für quantitative Bestat. der *diastatischen Kraft* nach FORD und GUTHRIE bereitere l. Kartoffelstärke. Gleich starke Diastasepräparate verzuckern bei 20° eine 2%ige Stärkelsg. etwa halb, bei 40 und 55° fast doppelt so stark wie eine 10%ig. Schon bei 1-stdg. Dauer der Verzuckerung bei 40—55° tritt eine beträchtliche Abnahme der gebildeten Maltosemenge ein. Bei den Temp. 40 und 55° begünstigt ein Zusatz von durch Kochen unwirksam gemachten Auszug zu der wirksamen Lsg. die Maltosebildung, während bei 20° eine Förderung nicht zu beobachten ist. Ebenso verhält sich die neutralisierte Asche des Malzauszuges. Die *Diastase* entfaltet ihre Wirksamkeit am reinsten u. am wenigsten beeinflusst durch Nebenumstände bei gewöhnlicher Temp. Bei Anwendung von 2%ig. Stärkelsgg.

hat das Proportionalitätsgesetz bis zu einem Reduktionsvermögen von 35, berechnet auf Maltose, strenge Gültigkeit.

Auf Grund der neuen Beobachtungen wird folgendes Verf. der Best. der diastatischen Kraft vorgeschlagen: Der Malzauszug wird durch 6-stdg. Extraktion von 25 g Malzschrot mit 500 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. bereitet. Von dem klar filtrierten Extrakt werden bei Grünmalz 2, bei hellem Malz 4 u. bei dunklem 8 ccm zu 100 ccm einer 2%ig. neutralen Stärkelslg. in einem 150-ccm-Kolben zugegeben u. $\frac{1}{2}$ Stde. bei 20° stehen gelassen. Dann werden 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zugesetzt, mit W. auf 150 ccm aufgefüllt und die Maltose durch einen titrimetrischen Vorversuch mit FEHLINGScher Lsg. und schließlich nach Wein bestimmt. Das diastatische Vermögen wird ausgedrückt in g Maltose, welche 100 g Malz liefern. Es ergab sich so für helle Malze eine diastatische Kraft von 159—343, für dunkle von 68—93, bezogen auf Trockensubstanz. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 421—25. 11/9. München. Gärungsschem. Lab. der techn. Hochschule.) MEISENHEIMER.

J. H. Kastle, *Über den Gebrauch von salpetriger Säure, Nitriten und Königswasser bei der Bestimmung der mineralischen Bestandteile des Harns.* Zur Umgehung der bei der Best. der Mineralbestandteile des Harns vom Menschen oder Carnivoren durch Eindampfen u. Glühen entstehenden Schwierigkeiten empfiehlt Vf., den Harnstoff erst zu zerstören und dann in dem Rückstand K oder Na zu bestimmen. Zur Zerstörung eignen sich $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$, Stickstofftrioxyd aus arseniger S. u. HNO_3 , entwickelt und Königswasser. Entweder werden 10 ccm Harn mit 1 g NaNO_2 und 15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, schwach geglüht, in W. unter Zusatz von wenig HCl aufgenommen u. in der Lsg. die Alkalimetalle bestimmt, oder zu derselben Harn- und HCl-Menge in der Siedehitze 5 Min. lang Stickstofftrioxyd eingeleitet. Die Lsg. wird dann zur Trockne verdampft, in W. aufgenommen, nach Entfernung der Alkaliphosphate die Alkalien bestimmt. Auch Erwärmen mit 20 ccm Königswasser gab gute Resultate. (Amer. Journ. Physiol. 22. 411—22. 1/9. Washington DC. US. Public Health and Marine Hospital Service. Hygienic Lab. Division of Chem.) BRAHM.

W. A. Pearson und J. G. Roberts, *Die Alkaloidbestimmung der Tollkirschenwurzel.* Vf. vergleichen die von ihnen gebrauchte Bestimmungsmethode der U. S. P., bei der sie einige geringfügige Änderungen angebracht haben, mit der ENOCHs, welche eine Modifikation des KELLERSchen Verf. ist u. wie folgt ausgeführt wird: 12 g der getrockneten und gepulverten Wurzel werden mit 90 g Ä. und 30 g Chlf. 10 Min. stehen gelassen, 10 g NH_3 (10%ig.) hinzugefügt u. während 1 Stde. öfters umgeschüttelt, 15 ccm W. zugegeben u. nochmals durchgeschüttelt. Dann werden 100 g der Ä.-Chlf.-Lsg. verdampft, zum Rückstand etwas Ä. gegeben, wieder verdampft u. im Wassertrockenschrank 20 Min. getrocknet. Den Rückstand löst man in 10 ccm absol. A., fügt 50 ccm W. und einige Tropfen wss. Hämatoxylinlsg. zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl, bis ein Tropfen absolut keine Veränderung (Streifen) mehr hervorbringt. — Vf. gelangen zu der Ansicht, daß ENOCHs Methode sich leicht ausführen läßt, die Resultate fallen höher aus, wie bei dem U. S. P.-Verf., was ENOCH auf die großen Verluste, welche bei letzterer leicht eintreten können, zurückführt. Den Endpunkt der Titration halten sie für zu spät gewählt, ENOCH widerspricht jedoch dieser Ansicht, da er den Endpunkt durch Verss. mit reinem Atropin festgestellt hat. Besonders hervorzuheben ist, daß bei der Best. nach ENOCH die Wurzel vorher getrocknet wird (nicht über 80°). (Amer. Journ. Pharm. 80. 368—73. Aug. Unters.-Lab. SMITH, KLINE & FRENCH COMP.) HEIDUSCHKA.

Theodor Panzer, *Zur Kenntnis der Fäulnis menschlicher Organe.* (Ein Beitrag

zum Verfahren von Stas-Otto.) Um festzustellen, ob bei dem üblichen Gange der forensischen Analyse nicht auch Ptomaine abgeschieden werden, welche die *Auf-findung von Alkaloiden* erschweren oder die Anwesenheit der letzteren gar vor-täuschen könnten, untersuchte Vf. die bei Verwesung der verschiedensten mensch-licher Körperteile entstehenden Substanzen besonders auf ihr Verhalten gegen Alkaloidreagenzien. Aus diesen Unterss., deren Einzelheiten im Original nach-zusehen sind, geht hervor, daß sich von allen untersuchten Organen nur aus Gehirn Substanzen bilden, welche auch bei weiterer Reinigung die allgemeinen Alkaloidrkk. zeigen, und daß es daher besser ist, wenn angängig, das *Gehirn* auszuschließen; wenn trotzdem bei der zweiten Fraktion, d. h. bei der Ätherausschüttlung aus der mit NaOH übersättigten Lsg. amorphe Stoffe auftraten, welche mit den all-gemeinen Alkaloidreagenzien Ndd. liefern, so kann man diese dadurch entfernen, daß man die mit Salzsäure angesäuerte Lsg. dieser Fraktion mit Ä. ausschüttelt. — Bemerkenswert ist es noch, daß außer basischen Fäulnisprodd. auch saure, z. B. p-Hydrocumarsäure, gefunden wurden. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 572—90. September-Oktober. Wien. Univ.-Lab. f. med. Chemie.) DITTRICH.

A. Fichtenholz, Nachweis des Arbutins in den Pflanzen. Die Angaben über die Ggw. von Arbutin in einer Reihe von Pflanzen stützen sich lediglich auf den positiven Ausfall der JUNGMANNSchen Rk. (Blaufärbung durch Phosphormolyb-dänsäure in alkal. Lsg.). Diese Rk. ist aber keine spezifische Arbutinrk., sondern wird u. a. auch von Hydrochinon und Toluchinon gegeben. Vf. hat aus diesem Grunde den biochemischen Nachweis des Arbutins nach BOURQUELOT an reinem Arbutin und trocknen Blättern von *Arctostaphylos Uva Ursi* studiert u. folgendes gefunden. Bei dem biochemischen Nachweis von Arbutin, und ohne Zweifel auch von anderen analogen Glucosiden, ist es notwendig, das Emulsin ziemlich lange einwirken zu lassen, um sicher zu sein, daß das Enzym ohne Wrkg. auf die Pflanze ist. Vorzuziehen ist, zumal wenn der fl. Auszug der Pflanze stark linksdrehend ist, das Enzym nach vorausgegangener Reinigung des Auszuges durch Bleiessig ein-wirken zu lassen. Gallussäure verzögert wie das Tannin die Wrkg. des Emulsins auf das Arbutin in starkem Maße. 100 g trockner Bärentraubenblätter enthalten mindestens 1,644 g Arbutin. Eine Kontrolle dieses Wertes durch Best. der gebil-deten Glucose mittels FEHLINGScher Lsg. ist insofern schwierig, als das gleichzeitig entstehende Hydrochinon die FEHLINGSche Lsg. ebenfalls reduziert. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 255—62. 16/9. Paris. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

Gunnar Heikel, Möglichkeit von Fehlern in der U. S. P.-Untersuchungsmethode des Pfefferminzöles. Um Verluste an Menthol durch das Waschen mit W. zu ver-meiden, schlägt Vf. vor, bei der Best. des Gesamtmentholgehalts im Pfefferminzöl die Acetylierung nicht mit dem verseiften Prod., sondern mit dem Öl selbst vorzu-nehmen. Die Best. des Estergehalts kann trotzdem genau nach der Vorschrift der U. S. P. ausgeführt werden. (Amer. Journ. Pharm. 80. 373—74. August. Chem. Lab. d. Norwich Pharmacol. Comp.) HEIDUSCHKA.

E. Isnard, Über einige Reaktionen des Terpins. Beim Behandeln von *krystalli-ziertem Terpin* und konz. H_2SO_4 entsteht je nach Menge eine chromgelbe bis lachs-rote Färbung unter gleichzeitiger Lsg. und Entw. eines Harzgeruches; Zugabe von $\frac{1}{10}$ -n. NaOH erhöht den Geruch, beseitigt aber die Färbung. H_3PO_4 übt ähnliche Wrkg. aus, die Färbung entsteht erst beim Erwärmen. Fügt man nach Behandlung mit konz. H_2SO_4 Salpetersäure zu, so entstehen allmählich braune Streifen, und die Färbung verschwindet. Behandelt man Terpin nacheinander mit Ammoniumnitro-molybdat u. konz. H_2SO_4 , so entsteht eine indigblaue, mit Chromsäure u. Schwefel-

säure eine grünliche, bald braun werdende Färbung. Durch H_2SO_4 und das KOELBRUNNERSche Reagens ($FeCl_3 + K_2FeO_6$) entsteht ein blauer Nd., offenbar wirken die beiden letzteren Reagenzien als Reduktionsmittel.

Auf alkoh. Lsg. des Terpins wirkt H_2SO_4 ebenso wie auf krystallisiertes. Mit Sulfoazomolybdat [200 ccm Lsg. von Ammoniummolybdat (15:100) + 10 ccm konz. H_2SO_4 u. 30 ccm konz. Salpetersäure] erhält man langsam eine Blaufärbung, welche später blaugrün wird; in der Wärme entsteht die Färbung rascher, verschwindet aber auch schneller. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 333—35. 15/9.)

DITTRICH.

Richard Kissling, *Neue Konstanten in der Mineralschmierölanalyse*. Jedes Mineralschmieröl wird durch den Schmiervorgang nicht nur verunreinigt, sondern auch in seinen Eigenschaften verändert. Es ist deshalb wünschenswert, ein Verf. zu finden, das eine Prüfung der Mineralschmieröle nach dieser Richtung hin ermöglicht, denn es ist wahrscheinlich, daß aus ungleichartigen Erdölen nach verschiedenen Verf. hergestellte Schmieröle sich gegen die hier in Frage kommenden Einflüsse verschieden widerstandsfähig zeigen werden.

Das früher (Chem.-Ztg. 30. 932; C. 1906. II. 1363; Chem.-Ztg. 31. 328) hierzu angegebene Verf. führt Vf. jetzt wie folgt aus: 50 g des Mineralschmieröls werden mit 50 ccm alkoh. NaOH-Lsg. auf 80° erwärmt und 5 Minuten lang kräftig damit durchgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten in der Wärme werden der NaOH-Lsg. nach dem Ansäuern mit HCl durch Benzol die teerartigen Bestandteile des Öles entzogen, deren Menge, bezogen auf 100 Tle. Öl, als *Teerzahl* bezeichnet wird. Sind in dem Schmieröl auch kokartige Stoffe enthalten, so wird es nach dem Ausschütteln mit NaOH-Lsg. in 500 ccm „Normalbenzin“ von C. A. F. KAHLBAUM oder besser in von den leichten und schweren Anteilen befreitem PAe. gel. Nach dem Stehen über Nacht wird die Lsg. von den kokartigen Bestandteilen abfiltriert und deren Menge bestimmt. Auf 100 Tle. Öl bezogen, gibt sie die „*Kokzahl*“ an. Zur Ermittlung der „*Verteerungszahl*“ und „*Verkokungszahl*“ werden die Mineralöle längere Zeit höheren Temp. ausgesetzt u. dann die Best. der beiden letzten Konstanten, wie bereits angegeben, ausgeführt. An Hand zahlreicher Verss. (cf. Original) zeigt Vf. die Brauchbarkeit des Verf. zur Prüfung u. Wertbest. der Schmieröle u. zur Unterscheidung verschiedener Öle hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit gegen die gedachten Einflüsse.

Bei 18 Verss. mit verschiedensten Schmierölen (amerikanischen, deutschen und russischen) schwankten die teerartigen Stoffe von 0,023—0,527%, nach dem Erhitzen (50 Stdn. auf 150°) von 0,185—1,019% u. die kokartigen Stoffe nach dem Erhitzen von 0,020—0,953%; vor dem Erhitzen waren nur in einem Falle 0,469% kokartige Stoffe nachweisbar. Texasöle (7 Proben) zeigten eine Teerzahl von 1,113—1,597 und keine Kokzahl; die Verteerungszahl betrug 0,960—1,671 u. die Verkokungszahl 1,013—1,356. (Chem.-Ztg. 32. 938—40. 26/9.)

RÜHLE.

Ferd. Schulz, *Über die Beurteilung der Brauerpeche nach dem Flammpunkte*. Zur raschen Bewertung einer Brauerpechart empfiehlt Vf. die Best. des Flammpunktes, die Vf. in kleinen, eisernen Tiegeln, die in das kreisrunde Loch eines eisernen Tellers eingesetzt sind, durch Erhitzen mit direkter kleiner Flamme ausführt (vergl. HOLDE, Schmiermittel 1897. S. 200). Vom amerikanischen Harz finden fast ausschließlich die Typen *F* und *G* bei der Brauerpechfabrikation Verwendung; zur Erzielung eines sogenannten überhitzten Pechs vom hohen Flammpunkte muß man das Harz bei möglichst niedriger Temp. abdestillieren, um weitgehende Brenzspaltungen zu vermeiden. Bei der Fabrikation der überhitzten Peches ist dem Einbettungsmittel große Aufmerksamkeit zuzuwenden; nach Vf. eignen sich dazu vor allem die gut raffinierten amerikanischen Vakuum-Valve- u. Steam-Refined-Öle, die

bei einem Flammpunkte über 250°, bei 200° nicht einmal zu rauchen anfangen und ein völlig geruch- und geschmackloses Prod. ergeben. Ein Brauerpech aus amerikanischem Harz mit 15% von Continental Steam Refined Oil, F. 51°, hat einen Flammpunkt 250°. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 240—42. Oktober. Kolin.)
ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

H. Grossmann, *Chemische Technik*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1907. (Die Weltwirtschaft 3. 117—22. Berlin. Sep. vom Vf.) BLOCH.

C. Weigelt und H. Mehring, *Die Schwankungen im Gehalt der Begleitstoffe unserer natürlichen Gewässer*. Die Arbeit bildet eine Ergänzung der früheren Publikation von WEIGELT: „Über die Bonität der natürlichen Gewässer und deren Hilfen bei der chemischen Selbstgesundung unserer Wasserläufe“ (Chem. Ind. 28. 525; C. 1905. II. 1395) u. versucht, die bei verschiedenen Gelegenheiten analytisch gefundenen Werte im Hinblick auf ihre Herkunft an den natürlichen Zuflüssen, bezw. den Wasserquellen der natürlichen Gewässer zu deuten. Die gefundenen Stoffe der letzteren werden als „Begleitstoffe“ bezeichnet, um damit auszudrücken, daß Vf. nicht nur der Doppelcarbonate gedacht wissen wollen und deren früher als Bonität bezeichneter Sonderwrkg., nicht zum wenigsten auch im Hinblick auf die O-Gehalte der Gewässer und der Beachtung, welche die zitierte Arbeit WEIGELTS gerade dieser Frage zugewendet hat.

Vf. sprechen zunächst über die „*Schwankungen im Gehalt mineralischer Begleitstoffe*“ in unseren Gewässern und deren Abhängigkeit von der Art und Menge der Wasserführung u. Wasserzuführung, von den meteorologischen Verhältnissen, der Jahreszeit, von der Bewaldung der Ufer u. a. m., unter Mitteilung der bei der Unters. von W. aus kleineren und großen Wasserläufen und Strömen gefundenen Werte.

Der zweite Abschnitt handelt über die „*Schwankungen im Gehalte des Sauerstoffs als Begleitstoff*“ (vgl. auch MEHRING, Landw. Vers.-Stat. 47. 465; C. 1908. I. 669). Vf. fanden beim Oderwasser die Zu- u. Abnahme des O-Gehaltes in einer gewissen Abhängigkeit von der Bewölkung und Aufheiterung, so daß nicht die Eigenschaften des W. selbst den O-Gehalt bedingen, sondern gleiche Einflüsse maßgebend sein müssen, die nur in meteorologischen Momenten gesucht werden können. *Regenwässer* enthielten 6—12 ccm O im Liter, und zwar abweichend von dem Gehalt, der nach der WINKLERSchen Tabelle hätte erwartet werden können; auch bei Gewitter war der O-Gehalt im Regenwasser verschieden, ebenso im Schneewasser. Vielleicht hängt er von der Intensität der Bestrahlung der Wolke ab, welcher die Ndd. entstammen.

Verss. über den *Einfluß der Elektrizität auf den O-Gehalt des W.* deuten einen derartigen Einfluß an; daß aber Gewitter den O-Gehalt vermindern, konnte nicht nachgewiesen werden. Ein Gewitter kann jedoch indirekt zur O-Zehrung Veranlassung geben, wenn die einfallenden Regenmengen viel humose Stoffe vom Ufer zuführen. Dadurch können die Fische beim beginnenden O-Mangel infolge Eintrübung des Wetters und infolge Verunreinigung des W. durch eingeschwemmte organische Stoffe unruhig werden u. nun Bodenschlamm aufwühlen, der erst recht O-Armut erzeugt. Vermutlich kommt auch bei O-Not der Fische nicht immer der absolute, sondern vielmehr der relative O-Mangel als wirksames Moment in Frage. Deshalb ist es sehr möglich, daß bei Gewittern der erste Anlaß zur Ursache des Fischsterbens im Sinken des O-Gehaltes beruht, selbst wenn der O-Gehalt an sich

noch nicht so gering ist, wenn er nur geringer ist, als kurz zuvor. Vf. glauben nicht, daß die plötzliche Abnahme des Luftdruckes bei Gewittern einen Einfluß auf die Verringerung des O-Gehaltes im W. oder gar auf das Fischsterben haben kann. — Künstliche Vermehrung des Carbonatgehaltes ist für den O-Gehalt des W. ohne Bedeutung. Bestrahlung von in Gefäßen befindlichem W. durch direktes Sonnenlicht führte nicht zur Vermehrung des O-Gehaltes u. hielt die Zehrung nicht auf; nach den Verss. scheint es, als wenn im Gefäße Faktoren zu wirken aufhören, die in der Natur vorhanden sind, und man kann vermuten, daß es die elektrischen und magnetischen Ströme der Erde und der Luft sind, die da wirken, zumal doch bei jeder Erwärmung durch Sonnenstrahlung die bestrahlten Körper elektrisch werden, also auch die grünen Pflanzen, die vielleicht erst im elektrisch gewordenen Zustande anfangen, ihre O₂ produzierenden Eigenschaften zu entwickeln. Für den O-Gehalt der natürlichen Gewässer darf man immer als Ursache der Zuführung oder Verminderung von O meteorologische Vorgänge bezeichnen. (Chem. Ind. 31. 472—86. August. Berlin u. Breslau.) PROSKAUER.

Razzeto, *Über die hygienische Bedeutung von Protozoen im Wasser und über das Verhalten von Filtern gegenüber Protozoen.* Vf. reichert behufs Unters. des Trink- und Gebrauchswassers etwa darin vorhandene Protozoen durch Zusatz eines Auszuges von Kopfsalat an; man untersucht dann das W. mkr. täglich 10 Tage lang. Oberflächenwasser enthält zahlreiche Protozoenarten, die entweder frei oder in Cystenform vorkommen; Grundwasser ist frei von Protozoen, werden sie aber darin angetroffen, so ist eine Verunreinigung mit Oberflächengewässer eingetreten, oder die Erdschichten besitzen keine ausreichende Filtrationskraft. Gute Filter halten Protozoen zurück; gehen letztere hindurch, so beweist dies das Vorhandensein großer Filterporen, deren Kaliber in direktem Verhältnisse zu der Größe der durch sie dringenden Protozoen steht. Deshalb muß auch ein durch solche Filter gegangenes W. vom hygienischen Standpunkte aus als verdächtig bezeichnet werden.

Vf. berichtet am Schlusse über seine gemeinsam mit **Biffi** ausgeführten Unterss. an **BERKEFELD-** (Liliput-), **CHAMBERLAND-**, **PUKALL-**, **REICHEL-** und **GRANDJEANS** Pappfiltern. (Hygien. Rdsch. 18. 1020—25. 1/9. Lima. Hyg. Inst. d. Stadt Lima [Peru] u. Hyg. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

H. Schiöning, *Über Torula bei der englischen Bierbereitung.* CLAUSSEN (DRP. 157413; C. 1905. I. 130) hat nachgewiesen, daß in allen englischen obergärigen Lagerbieren (Ale, Stout) neben Hefe sich gewisse *Torula*arten (*Brettanomyces*) vorfinden, welche den charakteristischen Geschmack und das Aroma dieser Biere hervorbringen. Vf. hat diese Formen nunmehr genau untersucht. Sie unterscheiden sich von den bisher bekannten *Torula*arten dadurch, daß sie imstande sind, mit Hefe vergorenes Bier noch weiter zu vergären, also noch mehr A. und CO₂ zu erzeugen; gleichzeitig bilden sie SS., welche sich mit dem A. zu Estern vereinigen und so den charakteristischen Geruch und Geschmack des englischen Bieres veranlassen. Sie vergären Maltose und vermögen bis über 10% A. zu bilden, allerdings erst im Laufe von 8 Monaten. Saccharoselsgg. werden vergoren, ohne daß in der Fl. reduzierender Zucker auftritt. Die in den untersuchten Bieren gefundenen Formen bilden eine Untergruppe der Gattung *Torula* und zerfallen in 2 Arten, *Torula A* und *B*; letztere vergärt Milchzucker, erstere nicht. Die Minimum- und Maximumtemp. sind für A 5—7°, bezw. 40—40,5°, für B 3—4°, bezw. 39—39,5°. (C. r. des Travaux du Lab. de CARLSBERG 7. 138—78. März.) MEISENHEIMER.

Gottfried Jakob und **E. Rausch**, *Die Technologie des Farbmalsbrennens.* Die geeignetste Temp. für das *Farbmalsbrennen* liegt bei 220—225°; man erhitzt das

Malz innerhalb $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf diese Temp. und erhält dabei wenige Minuten. Nach beendetem Brennen breitet man das Malz in dünner Schicht auf einem Drahtsieb aus. Das Brennen wird in einer rotierenden Trommel vorgenommen; das Ende erkennt man an herausgenommenen Proben. Zur Feststellung der Temp. dient ein mit dem Probenehmer verbundenes Thermometer; die Vorrichtung wird von J. GEISSEL, Apparatebauanstalt in Frankfurt a. M., verfertigt. — Bei dem Erhitzen entweichen neben Wasserdampf andere Gase, welche sich beim Abkühlen zu einer braunen, bitter schmeckenden Fl. kondensieren und giftig sind. Der normale zulässige Brennverlust für ein brauchbares Farbmalz liegt zwischen 10 und 12%. Noch um etwa 4—6% höher ist der Extraktverlust, da ein Teil Substanz in unl. Bestandteile übergeht. Bei Steigerung der Brenntemp. über 225° hinaus wachsen die Verluste ganz unverhältnismäßig an, ohne daß dabei eine Erhöhung der Färbekraft des Malzes eintritt; diese geht vielmehr erheblich zurück. Die Hülsenfärbung allein gestattet keinen Rückschluß auf das Färbevermögen.

Dunkle und helle Malze, welche scharf abgedarrt sind, liefern nie ein Malz von höchster Färbekraft; ein nachträgliches Anfeuchten begünstigt die Erzielung eines höheren Färbevermögens nicht. Dagegen eignet sich das von der Oberdarre vor dem Abräumen entnommene Malz sehr gut zur Farbmalzbereitung. Man nehme nur allerbeste Malze von hohem Extraktgehalt; Farbmalz aus minderwertigem Malz hat nicht nur geringe Färbekraft und niedrige Extraktergiebigkeit, sondern wirkt auch geschmacklich nachteilig. Farbmalz soll trocken und vor Staub geschützt aufbewahrt und nicht länger als höchstens $\frac{1}{2}$ Jahr gelagert werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 381—85. 21/8. 394—98. 28/8. 406—10. 4/9. 428—31. 11/9. 442—45. 18/9. 456—59. 25/9. Frankfurt a. M. Betriebslab. der Brauerei Binding A.-G.)

MEISENHEIMER.

E. Lühder, *Die Atmung des Malzes und die hierbei entstehenden Stärkeverluste*. Bei der in der Brennerei üblichen Langmalzbereitung sind hohe Stärkeverluste unvermeidlich. Der Stärkegehalt von Gerste ging z. B. in 8 Tagen um 8,4% der ursprünglich vorhandenen Stärke zurück, von Roggen um 5,4% und in 18 Tagen sogar um über 30%. In anderen Verss., bei welchen die Gerste bei etwas höherer Temp. teils auf der Tenne, teils im Kasten geführt wurde, konnte sogar ein Verlust von 48% der Stärke festgestellt werden. Die Stärkeverluste sind demnach so beträchtlich, daß sie bei der Ausbeuteberechnung der Kartoffelbrennereien in Rechnung gesetzt werden müssen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 31. 401—3. 10/9. Berlin. Techn.-wissenschaftl. Lab. d. Inst. f. Gärungsgewerbe.)

MEISENHEIMER.

J. Jais und O. Wenglein, *Gersten der Ernte 1908*. Untersuchungsergebnisse einer Anzahl diesjähriger Gersten bezüglich Gehalt an W., Protein und Stärke. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 437—39. 19/8. München. Wissenschaftl. Station für Brauerei.)

MEISENHEIMER.

E. Glimm, *Verhältnis der Diastase zur Zuckermenge bei der Keimung der Gerste*. Der Diastasegehalt keimender Gerste wächst regelmäßig linear etwa bis zum 18. Tage und nimmt dann wieder langsam ab. Gleichzeitig wird Zucker gebildet; das Maximum wird etwa am 22. Tage erreicht, dann bleibt die Menge konstant. Der Zucker besteht aus Rohrzucker (Maximum von ca. 5% am 14. Tage), Invertzucker u. Maltose; Dextrin war nicht nachzuweisen. — Zur Best. des vorhandenen Zuckers wurde das zerkleinerte Grünmalz mit A. extrahiert und in dem Auszug der reduzierende Zucker vor (Invertzucker + Maltose) und nach der Inversion mit ganz wenig HCl (Rohrzucker + Invertzucker + Maltose) durch Kochen mit FEHLINGScher Leg. ermittelt. Zum Nachweis der Maltose wurde alsdann nochmals durch 3 Stdn. langes Kochen mit Salzsäure invertiert und die Zunahme des Reduktionsvermögens fest-

gestellt. Die Prüfung auf Dextrin erfolgte in der Weise, daß der Rückstand des Grünmalzes nach der Extraktion mit A. mit W. ausgelaugt wurde. Nach mehrstündigem Kochen mit starker Salzsäure reduzierte dieser Auszug FEHLINGSche Lsg. nicht. — Die gefundenen Tatsachen geben keinen sicheren Anhalt, daß die gebildete Diastase und der I. Zucker in einer Beziehung zueinander stehen; zum mindesten spielen auch noch andere Faktoren eine Rolle. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 439—42. 18/9. Danzig. Organ.-chem. Lab. der techn. Hochschule.)

MEISENHEIMER.

Kurt Gebhard, Ursache der Lichtwirkung auf Farben. Das Ausbleichen der Farben unter der Einw. des Lichtes wird mit Recht fast allgemein als ein Oxydationsvorgang betrachtet; wäre es ein Reduktionsprozeß, so müßte es möglich sein, die gebildeten farblosen Verb. durch Oxydationsmittel wieder in Farbstoffe zu verwandeln, was nicht der Fall ist. Reines *Tetraodfluorescein* (*Erythrosin*) wurde mit Hydroxylaminchlorhydrat + KOH, KOH, H₂O₂ + KOH, H₂O₂ versetzt und diese Gemische mehrere Tage an einer Bogenlampe belichtet. NH₂OH zeigte keine schädliche Wrkg., vielmehr wurde die Farbe der Lsg. dunkler; KOH allein bleichte sehr wenig; H₂O₂ + KOH bleichten rasch, und diese Wrkg. wurde durch Licht beschleunigt; bei Ggw. von H₂O₂ allein wurde die Farbe zuerst dunkler, um sodann auszubleichen. Was den Mechanismus der Rk. betrifft, so dürfte das Ausbleichen zu den als Autoxydationsprozesse bezeichneten langsamen Verbrennungen gehören; Verss., festzustellen, ob gewisse Komplexe innerhalb der Farbstoffmoleküle Akzeptorwrkg. ausüben, haben aber zu einem definitiven Resultat noch nicht geführt. Als eigentliche lichtempfindliche Gruppe dürfte die in den meisten Farbstoffen anwesende *Doppelbindung* aufzufassen sein; auch durch chinoide Struktur wird in

hohem Maße Lichtempfindlichkeit bedingt. Martiusgelb, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(ONa)} \cdot \text{C} \cdot \text{NO}_2 \\ | \\ \text{C(NO}_2) \cdot \text{CH} \end{matrix}$, ist sowohl in wss., wie auch in H₂O₂-Lsg. sehr beständig. Verss. mit *Neublau R* ergaben, daß Anilin verzögernd, Dimethyl- und Diäthylanilin beschleunigend auf die Zers. dieses Farbstoffs durch Licht einwirken. Bei den Triphenylmethanfarbstoffen findet man im allgemeinen um so geringere Lichtbeständigkeit, je mehr die Aminogruppen substituiert sind. (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 299—307. 15/9. Siegburg.)

HENLE.

P. Sisley, Beitrag zur Kenntnis der Färbevorgänge. Über die Absorption der sauren Farbstoffe und des Tannins durch die Seide. (Forts. von Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 901; C. 1902. II. 1079.) Vf. hatte, l. c., die Hypothese aufgestellt, daß die SS. die B. von Molekularverb. zwischen der Faser oder dem Lösungsmittel u. dem Farbstoff begünstigen, indem sie in gewissem Maße die dissoziierende Wrkg. des W. auf diese Verb. verhindern. Die neueren Verss. des Vfs. haben diese Auffassung bestätigt. Vf. hat mit Erfolg versucht, wirkliche Molekularverb. von in W. unl., farblosen Körpern ohne Säure- oder Basencharakter mit Farbstoffen darzustellen. — Der Typus einer solchen Molekularverb. ist das *Anthracenpikrat*, C₁₄H₁₀·2C₆H₅O₇N₃, welches man durch Auflösen von Anthracen in einer gesättigten Benzollsg. von Pikrinsäure in rubinroten Krystallen erhält. Diese Verb., welche durch W. sofort zers. wird, entsteht auch in wss. Lsg. bei Ggw. von genügenden Mengen einer starken Mineralsäure, z. B. aus 5 cem einer wss. 2%ig. Pikrinsäurelsg., 0,1 g Anthracen und 1 cem konz. H₂SO₄, oder 1 cem konz. HCl oder 3 cem konz. Phosphorsäure.

Beständiger ist bereits das *β-Naphtholpikrat*, C₁₀H₇OH·2C₆H₅O₇N₃, prächtige, orangegelbe Nadeln, welches sich nicht nur in Benzollsg., sondern auch in gesättigter, wss. Lsg. bei Abwesenheit von SS. bildet, aber wie das Anthracenpikrat durch reines W. zers. wird. Daher entsteht das *β-Naphtholpikrat* aus einer verd., wss.

Pikrinsäurelsg. u. β -Naphthol erst dann, wenn der Fl. eine Mineralsäure zugesetzt wird. — *Indol* u. *Skatol* bilden mit Pikrinsäure in Benzollsg. sehr leicht Molekularverb. von der Formel $C_8H_7N \cdot C_6H_5O_7N_3$, orangegelbe Krystalle, bezw. $C_8H_9N \cdot C_6H_5O_7N_3$, orangefarbene Krystalle. Diese beiden Verb. sind sehr beständig u. durch W. nur schwer dissoziierbar, daher entstehen sie auch in wss. Lsg., ohne Zusatz von S., wenn die Lsg. nicht zu verd. ist, andernfalls erst in Ggw. von Säure. Auch mit den freien Farbstoffsäuren des *Krystallponceau*, $C_{20}H_{14}O_4N_2S_2 \cdot 9H_2O$, und *Orange II.*, $C_{16}H_{12}O_4N_2S \cdot 4H_2O$, bildet das Indol in Ggw. einer S. analoge Molekularverb. Daß das Indol mit der Pikrinsäure u. den genannten Farbstoffsäuren nicht etwa wirkliche Salze bildet, geht daraus hervor, daß die B. von Guanidin-pikrat durch die Ggw. einer S. verhindert, bezw. das *Guanidin-pikrat*, $CH_2N_3 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$, citronengelbe Nadeln, durch S. zers. wird.

Vergleicht man die Vorgänge beim Färben der Seide durch saure Farbstoffe mit den Ergebnissen der vorstehend geschilderten Verss., so ergibt sich folgendes. 1. Die Tatsache, daß die stark verd. Lsgg. der sauren Farbstoffe Seide nicht mehr anfärben, steht im Widerspruch mit der Theorie von L. VIGNON, wonach der elektrolytischen Dissoziation eine günstige Wrkg. auf den Färbevorgang zugeschrieben wird. Wenn wirklich eine Ionisierung des gel. sauren Farbstoffs eintritt, so müßte der Zusatz eines Elektrolyten, z. B. einer Mineralsäure, den Ionisierungskoeffizienten der Farbstoffsäure und deren Färbvermögen verringern, während das Umgekehrte der Fall ist. — 2. Die Parallele zwischen der Färbung der Seide durch die sauren Farbstoffe und der B. der Molekularverb. zeigt im Gegenteil, daß es zur Herbeiführung einer Verb. oder Absorption erforderlich ist, daß das Mol. nicht dissoziiert sei, wodurch die günstige Wrkg. der SS. u. die ungünstige Wrkg. der Verdünnung ihre Erklärung finden. Soweit die Ionisierung hier eine Rolle spielt, kann es sich wohl nur um Erscheinungen handeln, welche auf der dissoziierenden Wrkg. des W. auf die Molekularverb. beruhen.

Die Absorption des *Tannins* in wss. Lsg. durch Seide bei Ggw. oder Abwesenheit von S. verläuft, wie Vf. gefunden hat, nach den gleichen Gesetzen, wie die Absorption der sauren Farbstoffe. Diese Absorption von Tannin durch Seide besitzt ihre Parallele in der B. der Molekularverb. $C_{14}H_{10}O_9 \cdot 2C_4H_{10}O \cdot 2H_2O$ aus Tannin, Ä. und W. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 919—27. 20/8.—5/9. Lyon. Lab. d. Firma VULLIOD, ANCEL & CIE.)

DÜSTERBEHN.

L. Lichtenstein, *Über die Azoentwickler*. Der Vf. hat die physikalisch-chemische Grundlage der Färberei mit Azoentwicklern untersucht. Azoentwickler (Eisfarben) sind Azofarbstoffe, die auf der Faser erzeugt werden. Ihr wichtigster Vertreter ist das *Pararot* (β -Naphthol + diazotiertes p-Nitroanilin) Haltbarkeit und Schönheit der Färbung hängen in erster Linie von der Zus. der Flotte ab, einer salzsauren Diazolsg., der in der Technik Natriumacetat zugesetzt wird. Wie der Vf. gefunden hat, besteht diese günstige Wrkg. des Zusatzes darin, daß durch ihn der Wasserstoffionengehalt der Lsg. auf einen bestimmten kleinen, aber konstanten Wert herabgesetzt wird. Vermehrung der H^+ -Konzentration beeinträchtigt die Färbung ganz erheblich. Ein Ersatz für das relativ teure Na-Acetat kann also nur durch einen Stoff erfolgen, der die gleiche Wrkg. auf die H^+ -Ionen ausübt. Es ist dem Vf. gelungen, eine Lsg. zu finden, die allen Anforderungen des Technikers genügt und mit einer Ersparnis von 20% arbeitet. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 586—91. 11/9. [30/5.*] Votr. 15. Hauptvers. der Deutschen Bunsen-Gesellsch. Wien-Könighof.)

SACKUR.

A. Chaplet, *Seidenartige Appretur der Baumwolle*. Es werden die bekannten Verff. zur Erzeugung von Seidenappret auf Baumwolle besprochen, Verff., die sich

von dem Prozeß des Mercerisierens dadurch unterscheiden, daß die Faser als solche nicht verändert, sondern lediglich mit einer glänzenden, unl. Schicht überzogen wird. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 11. 314—16. 13/9.) HENLE.

W. Petrascheck, *Die Steinkohlevorräte Österreichs*. Der Vf. gibt eine kartographische Übersicht der vorhandenen Vorräte. (*Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen* 56. 443—47. 5/9. 455—58. 12/9. 471—76. 19/9. [Ende März] Wien.) BLOCH.

Henri Rousset, *Anwendung von Torf zur Fabrikation von Dünger, Ammoniumsalzen und Nitraten*. Zusammenfassende Darst. der im Laufe der letzten Jahre ausgearbeiteten Verf. zur Verwertung des im Torf enthaltenen Stickstoffs. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 11. 305—11. 13/9.) HENLE.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 202349 vom 7/3. 1907. [29/9. 1908].

Walther Feld, Zehlendorf, *Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff*. Man hat die nur unvollständig durchführbare Rk.: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, welche namentlich durch die nebenhergehende B. von Polythionsäuren gestört wird, schon dadurch besser durchführbar zu machen gesucht, daß man die Gase in Fl., z. B. Chlormagnesiumlösung, einleitete, doch wurde dabei ein minderwertiger Schwefel erhalten. Dies soll nun dadurch vermieden werden, daß man als *Reaktionsflüssigkeit* eine solche (event. angewärmte) Fl., welche den Schwefel zu lösen vermag, insbesondere *Teerdestillationsprodukte*, und namentlich die sogenannten *Schweröle*, benutzt. Beim Einleiten von *Schwefelwasserstoff* und *schwefliger Säure* erwärmen sich die Öle infolge der frei werdenden Reaktionswärme beträchtlich, wodurch das Lösungsvermögen der Öle für den Schwefel wesentlich gesteigert, und W. verdampft wird. Die Leichtigkeit u. die Vollständigkeit des Reaktionsverlaufes scheint dadurch bedingt zu sein, daß der im Öl gelöste Schwefel verhindert wird, mit dem bei der Rk. entstehenden W. *Thiosulfat* u. *Polythionsäuren* zu bilden. Man leitet die Gase zweckmäßig so lange in die Reaktionsfl. ein, bis dieselbe mit Schwefel gesättigt ist. Die Rk. verläuft auch dann noch vollständig, wenn bereits eine beträchtliche Menge Schwefel aus der Lsg. auskristallisiert ist. Wenn die Fl. infolge des auskristallisierten Schwefels breiig wird, unterbricht man vorteilhaft die Rk. Man kann auch vor Eintritt des Sättigungspunktes das Einleiten beenden. Dies ist in solchen Fällen angezeigt, sobald sich in der Reaktionsfl. Sauerstoffsalze des Schwefels bilden. Das schwefelhaltige Öl läßt man in Krystallisiergefäßen erkalten u. erhält den Schwefel in reinen, je nach dem Grade der Sättigung, größeren oder kleineren Krystallen. Die Rk. verläuft am besten bei Benutzung roher, unreiner Teeröle, und es ist deren Gehalt an organischen *Stickstoffbasen* (*Aminen, Amidn, Thioamidn, Nitrilen, Teerbasen etc.*), welche die Rk. günstig beeinflußt, und zwar sind es besonders solche Körper, welche mit Schwefelwasserstoff oder schwefliger S. Verbb. eingehen, die sich beim Erwärmen mit Fl. wieder zersetzen. Auch gehören dazu anorganische Ammoniumbasen, basische u. schweflige saure Aluminiumverbb. u. unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln basische Magnesium- und Ammoniakverbb. und deren Sulfite.

Zur Vermeidung der B. von Thiosulfat neben Polythionsäuren hat man bei Anwendung der letztgenannten Verbb. die Reaktionsfl. sauer zu halten, z. B. durch

SO₂-Überschuß oder Phenolzusatz. Da der schwefeligen S. vielfach Schwefeltrioxyd u. Schwefelsäure beigemengt sind, u. diese die die Rk. befördernden Basen absättigen, in welchem Zustand sie nicht mehr wirksam sind, so müssen die Basen durch Beigabe von geeigneten stärkeren Basen, wie den Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten, Sulfiden u. Sulfiten der Alkalien, Erdalkalien, des Ammoniaks, der Magnesia u. des Aluminiums wieder in Freiheit gesetzt werden; auch kann man diese Stoffe der Reaktionsfl. sogleich zusetzen. Enthalten die den Schwefelwasserstoff führenden und von ihm zu reinigenden Gase gleichzeitig Ammoniak, so brauchen die vorgenannten Zusätze nicht gegeben zu werden, nur muß man dafür sorgen, daß die Reaktionsfl. immer sauer bleibt; es würde sich besonders eine an Phenolen reiche Teerdestillationsfraktion eignen. Außer den gewöhnlichen Steinkohlenteerdestillationsprodd. eignen sich noch besonders die Destillationsprodd. der Braunkohle, des Schiefers, des Torfs, der Knochen oder anderer organischer Stoffe, die bei der Dest. außer KW-stoffen auch die oben genannten Stickstoffbasen etc. liefern.

Kl. 121. Nr. 202350 vom 27/7. 1907. [3/10. 1908].

Norman Leslie Gray Whitehouse, Lewisham, Engl., *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak und Chlor oder Chlorwasserstoffsäure aus Ammoniumchlorid*. Bei dem bekannten Verf. zur Darst. von Chlorwasserstoff und Chlor durch Erhitzen von Ammoniumchlorid mit einem Metalloxyd, wobei zunächst Ammoniak ausgetrieben und Metallchlorid gebildet wird, welch letzteres dann entweder in einer Dampf-atmosphäre zwecks Darst. von Chlorwasserstoff, oder in Luft zwecks Darst. von Chlor erhitzt wird, und wobei als Metalloxyd bisher ausschließlich Nickeloxyd und Magnesia verwendet wurden, bildet die leichte Schmelzbarkeit des in der zweiten Phase des Prozesses zu erhitzenden und außerdem flüchtigen Nickelchlorids, bezw. des Magnesiumchlorids einen Nachteil des Verf.; bei Anwendung von Nickeloxyd muß man daher Ton untermengen, um dem Nickelchlorid eine größere Oberfläche zu geben, während man bei Anwendung von Magnesia mit einem Oxychlorid arbeiten muß, das sich indessen in Luft erst bei sehr hoher Temp. zers., so daß die angewendeten Gefäße sehr schnell zerstört werden, was auch bei Anwendung des Nickeloxychlorids geschieht. Zur Vermeidung dieser Übelstände verwendet man das neue Verfahren, die *Oxyde oder Oxychloride der seltenen Erdmetalle*, wie *Cer*, *Thor*, *Didym*, *Lanthan* oder *Yttrium* oder *Mischungen* dieser Oxyde oder Oxychloride, da auch diese, mit Ammoniumchlorid gemischt und erhitzt, das Ammoniak leicht austreiben und Oxychloride oder Chloride oder Mischungen von solchen ergeben, welche ihr Chlor als Chlorwasserstoff beim Erhitzen in Dampf oder als freies Chlor beim Erhitzen in einer oxydierenden Atmosphäre abgeben, und zwar bei einer erheblich niedrigeren Temperatur, als sie bei der Anwendung von Magnesia erforderlich ist, jedenfalls im allgemeinen bei einer Temp. unterhalb Rotglut und stets unterhalb des Schmelz- oder Verflüchtigungspunktes des betreffenden Chlorids oder Oxychlorids. Da augenblicklich *Cerdioxyd* die billigste dieser seltenen Erden ist, wird zweckmäßig dieses Material angewendet, u. zwar in seiner Handelsform, in der es kleine Mengen anderer seltener Erden, vorzugsweise von Lanthanoxyd und sogenanntem Didymoxyd enthält. Es kann auch das *Cerzoychlorid* in seiner Handelsform angewendet werden. Es wird also zunächst durch Erhitzen von *Ammoniumchlorid* und *Cerdioxyd* auf 100—350° das Ammoniak ausgetrieben und dann durch Steigerung der Temperatur auf 450—500° in Gegenwart von Dampf oder Luft Chlorwasserstoff, bezw. Chlor gebildet. In letzterem Falle hinterbleibt *Cerzoychlorid*. 1 Mol. des letzteren gibt, mit 2 Mol. Ammoniumchlorid erhitzt, unter Abspaltung von *Ammoniak* und W., das *Cerchlorid* zurück, so daß ein Kreislauf entsteht.

Kl. 12i. Nr. 202502 vom 3/9. 1907. [1/10. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von hochprozentigem, technischem Ammoniumthiosulfat*. Es wird bereits eine Mischung von 1 Mol. Natriumthiosulfat und 1 Mol. Salmiak zum *Fixieren photographischer Halogensilberschichten* benutzt, wobei dann in der Lösung neben den Ausgangsmaterialien Ammoniumthiosulfat und Kochsalz vorhanden sind. Um ein möglichst *konzentriertes Ammoniumthiosulfat* für gedachten Zweck zu erhalten, wird nun *Chlorammonium* mit *Natriumthiosulfat* in konz. Lsg. bei ungefähr 100° umgesetzt, u. bei dieser Temp. die Trennung der Lsg. vom zu 80—85% aus Kochsalz bestehenden Bodenkörper, z. B. durch ein *geheiztes Druckfilter*, bewirkt. Um möglichst konz. Lsgg. zu verwenden, trägt man den fein zerriebenen Salmiak in das im *Krystallwasser* geschm. Thiosulfat ein und rührt längere Zeit bei 95—100° gehörig durch; vor der obigen Mischung aus Natriumthiosulfat und Salmiak bietet die so erhaltene hochprozentige Ammoniumthiosulfatlsg. wegen ihres geringen Gehaltes an Kochsalzballast erhebliche Vorteile.

Kl. 12i. Nr. 202503 vom 5/11. 1907. [1/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 202502 vom 3/9. 1907; vgl. vorstehend.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von hochprozentigem, technischem Ammoniumthiosulfat*. Es hat sich ergeben, daß man bei dem Verf. des Hauptpatents an Stelle von Ammoniumchlorid auch *andere Ammoniumsalze*, wie z. B. *Ammoniumsulfat* und *Ammoniumoxalat*, verwenden kann.

Kl. 12o. Nr. 201895 vom 1/6. 1907. [26/9. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäureestern durch Reduktion von Oxalsäureestern*. Das Verf. zur Darst. von *Glyoxylsäureestern* durch Reduktion von Oxalsäureestern besteht darin, daß man als Reduktionsmittel *Natriumamalgam* verwendet. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. des *Glyoxylsäureäthylesters* aus *Oxalsäureäthylester*. Durch Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck der den Glyoxylsäureester enthaltenden Fraktion des Rohprod. erhält man den Ester in einer Ausbeute von stets etwa 30—40% in Gestalt seines bisher unbekanntes Alkoholats, aus dem man den Ester selbst durch Behandeln mit *Phosphorpentoxyd* gewinnen kann.

Kl. 12o. Nr. 201971 vom 3/1. 1906. [26/9. 1908].

Walther Miersch, Niedersedlitz b. Dresden, *Verfahren zur Gewinnung aromatischer Sulfosäuren und ihrer Alkalisalze aus schwefelsäurehaltigen Sulfurierungsgemischen unter Anwendung von Alkalisalzen zur Bindung der Säuren*. Es wurde gefunden, daß sich bei vorsichtigem, genügend langem und starkem Erhitzen des Sulfurierungsgemisches mit einem Alkalisalz unter eventuellem Entweichen der gasförmigen Mineralsäure schließlich zwei deutlich getrennte Schichten bilden, von denen die obere wesentlich aus den organischen Stoffen, also aus dem gebildeten *Sulfosalz* neben unverändert gebliebenen Resten des Sulfurierungsgemisches, die untere schwerere Schicht fast vollständig aus *Bisulfat* besteht. Die obere Schicht enthält zwar noch anorganische Stoffe, kann aber wegen des geringen Gehaltes an solchen in sehr einfacher und bequemer Weise weiterverarbeitet werden. Da man auf diesem Wege ohne Verdampfung unnützer Wassermengen zu der beabsichtigten Schichtenbildung gelangt und überdies mit einem wesentlich kleineren Volumen zu tun hat, so wird ein Wasserzusatz bei der Ausföhrung der vorliegenden Erfindung möglichst vermieden. Unter Umständen wird freilich ein Wasserzusatz erforderlich,

um ein vorzeitiges Erstarren der M. zu verhindern. Das Verf. ist besonders zur Gewinnung der *Benzolsulfosäure* und der *Toluolsulfosäuren* geeignet. Zur Bindung der S. sind verwendbar Alkalichloride, -sulfite, -carbonate und -sulfate.

Kl. 12o. Nr. 202242 vom 31/3. 1905. [25/9. 1908].

(Für die diesem Patent zugrunde liegende Anmeldung ist die Priorität der österr. Anmeldung vom 14/2. 1905 anerkannt.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Aldehydsulfoxylaten*. Läßt man Zinkstaub auf fertig gebildetes Bisulfitformaldehyd in wss. Lsg. bei normaler Temp. einwirken, so erhält man nur geringe Mengen von *Sulfoxylat*. Gibt man Zinkstaub zu fertig gebildetem Bisulfitformaldehyd u. setzt noch Bisulfit in entsprechender gleicher Menge zu, so erhält man auch nur 14% der theoretisch möglichen Menge an Sulfoxylat. Anders verläuft jedoch die Einw. dieser Stoffe aufeinander, wenn man nicht in der Kälte, sondern in der Wärme arbeitet, u. noch erheblich günstiger, wenn man nicht fertig gebildetes *Natriumbisulfitformaldehyd*, sondern *Natriumbisulfit*, *Formaldehyd* u. Zinkstaub in voller Siedehitze aufeinander einwirken läßt u. dann noch einige Zeit kocht. Hierbei werden nämlich je nach den eingehaltenen Bedingungen bis zu 80 und mehr Prozent der theoretischen Ausbeute an Sulfoxylat erhalten. Bei Anwendung von *Zinkbisulfit* statt Natriumbisulfit wird sogar der ganze Schwefel dieses Salzes in Sulfoxylat übergeführt. Filtriert man das aus Natriumbisulfit dargestellte Reaktionsprod. vom ungelösten Zink u. Zinkhydroxyd ab und dampft das Filtrat ein, oder setzt man das aus Zinkbisulfit ebenso entstandene schwerlösliche *Zinksulfoxylat* z. B. mit einem Natriumsalz um und dampft das Filtrat ebenfalls ein, so erhält man direkt sehr hochprozentiges bis reines formaldehydsulfoxylsaures Natrium. Ähnlich verläuft die Rk., wenn statt Formaldehyd andere gesättigte Aldehyde, wie *Acetaldehyd* oder *Benzaldehyd* zur Anwendung gelangen. Desgleichen kann an Stelle von Zinkstaub auch ein ähnlich wirkendes anderes Mittel, z. B. Eisenpulver, verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 202243 vom 24/11. 1906. [3/10. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von substituierten Phenylthioglykol-o-carbonsäuren*. Das Verf. zur Herst. von substituierten *Phenylthioglykol-o-carbonsäuren* besteht darin, daß man diazotierte und zweckmäßig neutralisierte substituierte Anthranilsäuren mit l. Metallsulfiden oder Metallsulfhydraten umsetzt und das entstandene Prod. in derselben Lsg. mit chloressigsäuren Salzen in alkal. Lsg. in getrennter oder in ein und derselben Operation zur Rk. bringt. Die in salzsaurer Lsg. diazotierte *Homoanthranilsäure* ($\text{CO}_2\text{H} : \text{NH}_2 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4$) liefert *Methylphenylthioglykol-o-carbonsäure*, ein gelblich gefärbtes krystallinisches Pulver. Ersetzt man die *Homoanthranilsäure* 1 : 2 : 4 durch die *Homoanthranilsäure* 1 : 2 : 5 oder durch eine *Dimethylanthranilsäure* oder durch eine *Mono- oder Dihalogenanthranilsäure*, z. B. die als gelbliches Pulver ausfallende *Chloranthranilsäure* ($\text{CO}_2\text{H} : \text{NH}_2 : \text{Cl} = 1 : 2 : 4$) oder irgendein anderes Substitutionsprod., wie z. B. *4-Äthoxyanthranilsäure*, $\text{CO}_2\text{H} = 1$, (weißes, in feinen Nadeln krystallisierendes Pulver) oder *Dianthranilsäure*, *Acetaminoanthranilsäuren* etc. (weiße bis gelblichweiße Pulver), so erhält man die analogen *Arylthioglykol-o-carbonsäuren*.

Kl. 12o. Nr. 202351 vom 22/4. 1906. [1/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 188702 vom 29/7. 1905; vgl. C. 1908. I. 72.)

Kalle & Co, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy-(1)thionaphthen*. Das durch Patent 188702 geschützte Verf. zur Darst. von *3-Oxy-(1)thionaphthen* ist dadurch gekennzeichnet, daß man die *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* für sich oder in Ggw. von Verdünnungs-, bezw. Lösungsmitteln auf höhere

Temp. erhitzt. Verwendet man in jenem Verf. als Verdünnungs- oder Lösungsmittel aromatische, primäre Amine, so entstehen zunächst die Anilidoverbb. des 3-Oxy-(1)-thionaphthens, aus welchen durch Behandlung mit verd. SS. das 3-Oxy-(1)-thionaphthen gewonnen werden kann. Die Anilidoverb. ist grauweiß, in W. unl., in A. und Ä. wl.

Kl. 12o. Nr. 202352 vom 17/3. 1907. [3/10. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Santaloläthern. Es wurde gefunden, daß man zu den bisher noch nicht bekannten therapeutisch wertvollen Äthern des Santalols in glatter Weise dadurch gelangen kann, daß man die z. B. durch Einw. von halogenisierenden Mitteln auf Santalol oder Santelöl erhältlichen *Santalylhalogenide* mit Metallalkoholaten oder alkoh. Laugen behandelt oder das Santalol oder Santelöl in der üblichen Weise alkylirt. Die neuen Prodd. besitzen nicht mehr den intensiven Geschmack des in der Therapie verwendeten Santelöls und haben vor diesem Körper außerdem noch den Vorteil, daß sie nicht reizend auf Magen und Darm einwirken. *Santalylmethyläther*, aus *Santalylechlorid* und methylalkoh. Natriummethylat oder aus Santalolnatrium und Dimethylsulfat oder Methyljodid, ist eine farblose Fl., Kp.₁₆ 149—156°, besitzt schwach aromatischen Geschmack und Geruch, ist mischbar mit A., Ä., Bzl. und Chlf. — *Santalyläthyläther* aus Santalylbromid bildet eine farblose Fl. von mildem, cedernartigem Geruch und Geschmack, Kp.₂₂ 169—174°; fast unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf. und Petroläther. — *Santalylphenyläther*, aus Santalylechlorid und Phenolnatrium, ist ein gelbliches Öl, Kp.₃₀ 232—241°; fast unl. in W., l. in A., Ä. und Chlf. — *Santalylmenthyläther*, aus Santalylechlorid und Mentholnatrium, ist ein farbloser, dicker Sirup, Kp.₆ 201—210°. Erwähnt sind noch *Amyl-, Bornyl-, Santalyl- und Benzyläther* des Santalols.

Kl. 12o. Nr. 202353 vom 13/7. 1907. [3/10. 1908].

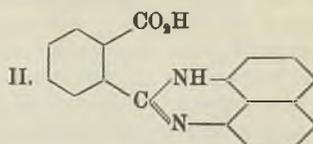
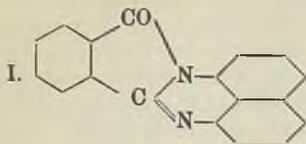
(Zus.-Pat. zu Nr. 180622 vom 6/5. 1905; vgl. C. 1907. I. 773.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Jodpräparaten. Durch das Hauptpat. 180 622 ist ein Verf. zur Darst. von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Jodpräparaten geschützt, welches darin besteht, daß man die freien hochmolekularen Monojodfettsäuren in unl. Salze der alkal. Erden oder der Magnesia verwandelt. Es wurde nun gefunden, daß man in analoger Weise auch die Eisen- und Mangansalze der hochmolekularen Jodfettsäuren erhalten kann. Die Salze sind in W. und A. unl., sie l. sich in Ä. u. Chlf. Aus der äth. Lsg. können sie durch Zusatz von A. wieder gefällt werden. Die neuen Prodd. haben dadurch, daß sie gleichzeitig Jod u. Eisen, bezw. Mangan enthalten, therapeutisches Interesse. Für ihre Anwendbarkeit in der Heilkunde ist besonders der Umstand von Wichtigkeit, daß die Prodd. in Ä. und in Öl l. sind. Zu ihrer Darst. kann man in analoger Weise verfahren, wie dies in dem Hauptpatent für die Herst. der Salze der alkal. Erden angegeben ist. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der *Mangan-, Ferro- und Ferrisalze* der Jodbehensäure und der Jodstearinsäure.

Kl. 12p. Nr. 202354 vom 29/12. 1906. [3/10. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten aus 1,8-Naphthylendiamin. Wenn man *Phthalsäureanhydrid* u. *1,8-Naphthylendiamin* in molekularen Mengenverhältnissen ohne jeden Zusatz auf höhere Temperaturen, z. B. 160—200°, erhitzt, so erfolgt lebhaft Abgabe von W., während sich die Schmelze tiefrot färbt; beim Erkalten erstarrt diese krystallinisch. Nach Analyse und Verhalten des Kon-

densationsprod. hat dieses die Formel I. Zu derselben Substanz gelangt man auch, wenn man an Stelle des Phthalsäureanhydrids das Imid, die Ester oder die Säure selbst benutzt. Ferner kann man auch einen Zwischenkörper der Rk. isolieren, wenn man das Säureanhydrid u. das Diamin nicht verschmilzt, sondern in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. A. oder Bzl. zusammenbringt. Hierbei entsteht zunächst eine Verb., welche nur 1 Mol. Wasser abgespalten hat u. die Konstitution (II.) besitzen



ürfte. Beim Erhitzen für sich oder mit hochsiedenden, bzw. wasserentziehenden Lösungsmitteln (wie Essigsäureanhydrid, Glycerin, Nitrobenzol, Naphthalin, Anilin, Thionylechlorid) geht dieser Zwischenkörper unter Abgabe eines weiteren Moleküls W. in die oben erwähnte Substanz über. An Stelle der Phthalsäure (oder deren Anhydrid oder Imid) können auch andere SS. verwendet werden, die zur intramolekularen Anhydridbildung befähigt sind, z. B. Bernsteinsäure, Maleinsäure, Citronensäure, o-Sulfobenzoessäure, substituierte Phthalsäure etc. Die erhaltenen Kondensationsprodd. sind gelbrot bis violett gefärbt; die Zwischenprodd. erheblich heller. Sie sollen als Ausgangsmaterialien für die Darst. von Farbstoffen dienen. Die Verb. $C_{18}H_{10}ON_2$ (I.), aus Phthalsäureanhydrid u. 1,8-Naphthylendiamin, kristallisiert aus Bzl. oder Eg. in roten, goldschimmernden Nadeln, F. 227—228°; II. in Pyridin, I. in Bzl., Chlf., A., Essigester, Aceton und Ä.; unl. in W.; Lsg. in konz. Schwefelsäure violett, in alkoh. Kali unter Zers. braun. Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht die Verb. $C_{15}H_{12}O_4N_2$ (II.), die auch aus 1,8-Naphthylendiamin u. Phthalsäureanhydrid in Ggw. von A. oder Bzl. gewonnen wird. Diese Verb. ist intensiv gelb und geht bei 185° in die Verb. I. über; sie ist l. in verd. Alkalien und Ammoniak. — Das Prod. aus Citronensäure und 1,8-Naphthylendiamin kristallisiert aus verd. A. in tiefroten Nadeln, F. 187—189°; Lsg. in konz. Schwefelsäure grün. — Das Prod. aus Maleinsäureanhydrid u. 1,8-Naphthylendiamin schm. bei 161°; seine Lsg. in konz. Schwefelsäure ist indigoblau; es ist in Alkalien unl. — Bernsteinsäureanhydrid und 1,8-Naphthylendiamin geben eine Verb. vom F. 159—160°, deren Lsg. in konz. Schwefelsäure u. Salzsäure grün ist. — Saccharin und 1,8-Naphthylendiamin liefern ein Prod., das sich bei 270° zers., und das sich in Alkali mit grüner, in Schwefelsäure mit brauner Farbe l.

Kl. 18a. Nr. 202358 vom 6/2. 1907. [30/9. 1908].

Fellner & Ziegler, Frankfurt a. M., Verfahren, mulmige Erze durch Sintern verhüttbar zu machen. Diese lehm- bis schlammartigen Erze wurden bisher zum Zweck ihrer Vorbereitung zum Verhütten durch einen geeigneten Drehofen geleitet, in dem sie vorgetrocknet, geröstet u. alsdann zu festen Stücken zusammengesintert wurden. Der Betrieb des Drehofens mit solchen Erzen, besonders wenn diese schlammartig sind, bietet jedoch seine Schwierigkeiten und nimmt viel Zeit und Apparat in Anspruch; um diesem Mißstand abzuhelfen, teilt man die Gesamtmasse der zum Verhütten vorzubereitenden mulmigen Erze in zwei Teile, von denen nur der eine zum Zwecke des Trocknens, Röstens und Zusammensinterns durch den Drehofen geschickt wird, während man den anderen Teil an dem Drehofen vorbei direkt zu den aus dem Drehofen kommenden Sinterstücken zuleitet. Die letzteren bewirken alsdann infolge der ihnen noch innewohnenden Hitze ein Trocknen des ihnen direkt zugeführten mulmigen Erzes, das sich alsdann in trockener Form

an sie anhaftet, mit ihnen mischt und mit ihnen zusammen zu der Verhüttung durchaus keine Schwierigkeiten bietenden festen Stücken zusammenbackt.

Kl. 22r. Nr. 202118 vom 13/10. 1907. [1/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 179179 vom 28/5. 1903; vgl. C. 1907. I. 587.)

Gottfried Wegelin, Kalscheuren b. Köln, *Verfahren zur Herstellung von Ruß aus Teer und anderen kohlenstoffhaltigen Substanzen*. Die Mittel, welche nach dem Hauptpatent zur Verhüttung der oberflächlichen Schlacken- und Koksbildung auf dem Brennstoffspiegel angewendet werden (Einblasen von inerten Gasen oder Einbau von Rührwerken in die Brennstoffflüssigkeit), haben Mißstände im Gefolge, welche nun dadurch vermieden werden, daß die Brennstoffflüssigkeit durch eine außerhalb des Destillationsraumes befindliche, an diesen mittels Rohre angeschlossene Pumpe in fortwährendem Umlauf erhalten wird.

Kl. 22h. Nr. 201907 vom 20/1. 1907. [30/9. 1908].

Emil Fischer, Schöneberg b. Berlin, *Anwendung von Nitromethan als gemeinsames Lösungsmittel für Acetylcellulosen und Nitrocellulosen*. Die bisher zu diesem Zweck verwendeten Lösungsmittel Eg. (Kp. 119°) und Epichlorhydrin (Kp. 117°) haben verschiedene Übelstände; ein hiervon freies *gemeinsames Lösungsmittel für Acetyl- und Nitrocellulosen* stellt nur das *Nitromethan* (Kp. 101°) dar; vor allem ist es sehr beständig, sd. sehr niedrig, besitzt geringe Brennbarkeit und ein erheblich günstigeres Lösungsvermögen als die genannten gemeinsamen Lösungsmittel. Die beim Verdunsten des Nitromethans aus den *Celluloseacetat-Cellulosenitratlösungen* hinterbleibenden Schichten sind in allen Fällen sehr hart, durchsichtig, glänzend und haften auf Glas und anderem Material mit großer Festigkeit. Weiterhin sind diese Lsgg. besser geeignet als die der Celluloseester in anderen Lösungsmitteln zur Herst. von *isolierenden Überzügen in der Elektrotechnik, von Films und Häuten als Träger für photographische Emulsionen, als Gelatineersatz*, ferner zur Erzeugung von *künstlicher Seide und künstlichem Haar*, weil das Nitromethan weder SS., noch andere schädliche Stoffe enthält und auch nicht bilden kann, und weil nach dem Verdunsten zurückbleibende Mengen des Nitromethans sich vollständig indifferent verhalten, was bei keinem anderen hierfür in Frage kommenden Lösungsmittel der Fall ist.

Kl. 22i. Nr. 202510 vom 11/7. 1905. [3/10. 1908].

F. W. Weiss D^{nl.}s. Sohn, m. b. H., Hilchenbach i. W., *Verfahren zur Herstellung von Leim aus mineral-, besonders chromgarem Leder*. An Stelle des Säureprozesses, mittels dessen die mineral- oder chromgare Leder zur Leimbereitung nach Pat. 155444 u. 158732 (vgl. C. 1904. II. 1676) nutzbar gemacht (*entgerbt*) werden, tritt hier eine alkalische Behandlung; es hat sich nämlich gezeigt, daß sich durch eine solche alkal., durch Kalk oder andere Basen bei geeigneten Temperaturen herbeigeführte Behandlung eine teilweise Entchromung des Leders erzielen läßt, so daß ein nachfolgendes Auskochen mit W. bereits eine teilweise Leimgewinnung aus dem mineral- oder chromgaren Leder ermöglicht. Gesteigert wird diese Ausbeute an Leim, wenn der Entleimungsprozeß bei Temp. von über 100°, z. B. bei 110–120°, vorgenommen wird. Diese mehr oder weniger starke Entchromung durch Anwendung von Basen bei höherer Temp. vervollständigen zu wollen, verbietet sich durch die nachteiligen Einwirkungen, welche die Basen alsdann auf den Leim selbst ausüben. Hingegen hat sich ergeben, daß auch bei höheren Temp. ohne Zerstörung der Leimsubstanz eine Entgerbung stattfindet, wenn man an Stelle von Ätzalkalien oder ätzalkal. Erden Salze derselben, im besonderen die *phosphorsauren Salze*, anwendet. Beide Verff. können naturgemäß

auch in Verb. miteinander angewendet werden, und zwar derart, daß das Leder zunächst einer *Kalkbehandlung* bei geeigneten niederen Temp. ausgesetzt wird, u. das teilweise entgerbte Leder alsdann unter Zusatz geeigneter, die Entchromung weiter bewirkender Salze bei höheren Temp. zu Leim verkocht wird.

Kl. 22i. Nr. 202511 vom 14/8. 1906. [3/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 202510 vom 11/7. 1905; vgl. vorstehend.)

F. W. Weiss Dⁿs. Sohn, m. b. H., Hilchenbach i. W., *Verfahren zur Herstellung von Leim aus mineral-, besonders chromgarem Leder*. Bei der alkalischen Behandlung des mineral- oder chromgaren Leders zwecks Leimgewinnung gemäß dem Hauptpatent hatte man angenommen, daß eine stärkere Entchromung durch Anwendung von Basen bei höherer Temp. sich oberhalb bestimmter Temp. verbietet, und zwar wegen der nachteiligen Einw., welche die Basen alsdann auf den Leim selbst ausüben. Dementsprechend war als höchste Temp. der basischen Behandlung diejenige von 45° angenommen; es hat sich nun aber ergeben, daß man ohne Schädigung der Leimsubstanz bis auf 120° heraufgehen kann.

Kl. 26c. Nr. 202182 vom 25/12. 1906. [26/9. 1908].

Frederick William Barker und Thomas Lough White, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Kraftgas*. Dieses Verf. besteht darin, daß ein Gemisch von verd. Alkohol und Luft über Calciumcarbid geleitet wird. Dabei macht der Wassergehalt des A. aus dem Carbid Acetylen und Wärme frei, die beide das Alkohol-Luftgemisch für *Motorzwecke* geeignet machen. Das Gemisch von Luft u. A. wird zweckmäßig durch Zerstäuben von A. durch Druckluft erzeugt.

Kl. 30f. Nr. 202267 vom 25/11. 1906. [28/9. 1908].

Wilhelm Balsler, Köppelsdorf b. Sonneberg, S.-M., *Gewebe zum Schutz gegen Röntgenstrahlen aus Fäden mit schwermetallhaltigen Stoffen*. Zur Herst. dieser Gewebe werden nicht wie bisher Glasfäden, die leicht zerbrechen, benutzt, sondern es werden die *Oxyde oder Salze der Schwermetalle oder diese selbst in fein verteiletem Zustande mit Bindemitteln*, z. B. Firnis, Lack, Gummilösung, Cellit, Kollodium, zu einer fl. oder plastischen M. vermengt; aus dieser werden dann weich-elastische, nicht brüchige Fäden hergestellt, aus denen ein zu *Schutzdecken für Röntgenstrahlen* geeigneter Stoff gewebt, gewirkt, gehäkelt oder gestrickt werden kann. Die Gewebe können auch zum Teil aus gewöhnlichen Fäden bestehen.

Kl. 39b. Nr. 202132 vom 9/5. 1907. [29/9. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 197195 vom 20/2. 1906; vgl. C. 1908. I. 1595.)

Ernst Trainer, Langen, Bez. Darmstadt, *Verfahren, um die in den Ablaugen der Sulfitcellulosefabrikation enthaltenen organischen Bestandteile schwer- oder unlöslich zu machen*. Dieser Abänderung des Verf. des Hauptpatentes liegt die Beobachtung zugrunde, daß die Einw. der SS., bezw. der SS. und der Aldehyde keine sehr lange zu sein braucht, und daß eine erhebliche Steigerung der Schwerlöslichkeit, selbst bis zur völligen Unlöslichkeit, erreicht wird, wenn das nach verhältnismäßig kurzer Einw. erhaltene Reaktionsprodukt möglichst entwässert und auf eine Temperatur, die 100° überschreiten muß, erhitzt wird.

Kl. 53e. Nr. 202468 vom 1/1. 1908. [2/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167863 vom 10/8. 1904; vgl. C. 1906. I. 1211.)

Jacob Bouma und Sikko Berend Selhorst, Haag, Holl., *Verfahren zur Herstellung von zuckerfreier Milch*. In dem Falle, daß bei dem Verf. des Hauptpat. das Casein mittels Kohlensäure aus der Milch gefällt ist, ist es nicht möglich, die

amphotere Rk. der Caseinlg. mittels Dinatriumphosphat herbeizuführen; man bedient sich daher nun einer *Mononatriumphosphatlösung*, die sauer ist, wodurch unmittelbar eine *amphotere Reaktion* herbeigeführt wird.

Kl. 89 c. Nr. 201825 vom 12/4. 1907. [25/9. 1908].

Moritz Weinrich, Yonkers, New-York, *Verfahren zur Neutralisierung des Saftes in mit Kalk behandeltem (geschiedenem) Rübenbrei*. Bei dem bekannten Verf. der Scheidung von Saft in Zuckerrüben, bei welchem die Scheidung stattfindet, bevor dieser Saft gewonnen wird, indem zu fein zerkleinerten Rüben Kalkmilch zugesetzt, die Mischung erhitzt u. der dadurch in der Rübe geschiedene Saft durch Abpressen gewonnen wird, werden die Preßlinge zu alkalisch, um sie ohne große Gefahr für den tierischen Organismus verfüttern zu können, wodurch der praktische Erfolg dieses Verf. wesentlich beeinträchtigt wurde. Diesem Übelstand wird nun dadurch abgeholfen, daß nicht allein eine vollständige Scheidung, sondern auch eine sofortige Neutralisierung des Breies u. des in den Zuckerrüben befindlichen Saftes in einer ununterbrochenen Operation, bevor der Saft gewonnen wird, mittels verd. *Phosphorsäure* bewirkt wird. Zu dem Zweck wird der auf 60–65° erhitzte gekalkte *Rübenbrei* mit Phosphorsäure beliebig weit neutralisiert, dann weiter auf 70–75° erhitzt und schließlich in bekannter Weise ausgepreßt.

Kl. 89 k. Nr. 201969 vom 1/4. 1905. [1/10. 1908].

Volkmar Klopfer, Dresden-Leubnitz, *Verfahren zur Gewinnung von Stärke und Kleber aus Weizenmehl*. Zwecks schärferer Trennung der *Weizenstärke* und des *Klebers* durch Schleudern hat man hierbei bereits einen Kalkzusatz vorgeschlagen, wodurch aber das im Weizenmehl enthaltene *Pflanzenlecithin* aus seiner lockeren Bindung an das Eiweiß abgespalten wird u. die Fermente zerstört werden. Um dies zu vermeiden u. dennoch eine schnellere u. leichtere Trennung der Stärke aus der Teigmasse zu erzielen, wird nun dem W., in welchem das Weizenmehl angerührt wird, etwa 1% *Natriumdicarbonat* zugesetzt. Das weitere Verfahren zur Trennung der Weizenstärke und des Kleberteiges bleibt das übliche Schleuderverf.

Bibliographie.

- Ostwald, W.**, Die Energie. Leipzig 1908. 8. 167 SS. Leinenband. Mark 4,40.
- Rinne, F.**, Praktische Gesteinskunde. 3. Auflage. Hannover 1908. gr. 8. 326 SS. mit 2 Tafeln und 391 Figuren. Mark 12.
- Strecker, W.**, Chemische Übungen für Mediziner. Heidelberg 1908. 8. 120 SS. kart. Mark 2,80.
- Thompson, A. B.**, The Oil Fields of Russia. 2. edition. London 1908. roy. 8. 436 pg. with maps and illustrations. cloth. Mark 21,60.
- Tschirch, A.**, Chemie und Biologie der pflanzlichen Sekrete. Leipzig 1908. gr. 8. 95 SS. Mark 2,80.
- Tschirch, A.**, Handbuch der Pharmakognosie. (Etwa 30 Lieferungen.) Leipzig 1908. gr. 8. mit Karten, Tafeln u. Figuren. — Liefg. 1. Jede Liefg. Mark 2.
- Walden, A. F., and Lambert, B.**, Systematic Introduction to Analytical Chemistry. London 1908. 8. 184 pg. boards. Mark 3,70.
- Wedding, H.**, Das Eisenhüttenwesen. 3. Auflage. Leipzig 1908. 8. 116 SS. mit 15 Figuren. Leinenband. Mark 1,25.